



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕΤΡΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΩΝ  
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΔΟΜΙΚΩΝ  
ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Ιωάννης Δ. Μανδηλαράς

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ  
Μ. Φούντη  
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2015





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕΤΡΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΩΝ  
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΔΟΜΙΚΩΝ  
ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Ιωάννης Δ. Μανδηλαράς

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μ. Φούντη, Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)

Κ. Αντωνόπουλος, Καθ. ΕΜΠ

Α. Σαγιά, Καθ. ΕΜΠ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μ. Φούντη, Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)

Κ. Αντωνόπουλος, Καθ. ΕΜΠ

Α. Σαγιά, Καθ. ΕΜΠ

Ε. Ρογδάκης, Καθ. ΕΜΠ

Ε. Κορωνάκη, Επίκ. Καθ. ΕΜΠ

Ε. Αλεξάνδρου, Επίκ. Καθ. ΕΜΠ

Χ. Τζιβανίδης, Επίκ. Καθ. ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2015





Σημείωμα προς τον αναγνώστη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει κατ' αρχήν συγγραφεί στην Αγγλική γλώσσα και συνοδεύεται από εκτεταμένη περίληψη στα Ελληνικά. Η εκτεταμένη Ελληνική περίληψη περιέχει όλα τα ερευνητικά αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής. Στην παρούσα έντυπη έκδοση παρατίθεται αρχικά η διδακτορική διατριβή στην Αγγλική γλώσσα και ακολουθεί η εκτεταμένη ελληνική περίληψη.

Η βιβλιογραφία που συνοδεύει την διατριβή παρατίθενται μόνο στο αγγλικό κείμενο.

© Ιωάννης Μανδηλαράς, 2015

Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από την Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή της γνώμης του συγγραφέα (Ν.5343/1932, Άρθρο 202).



Experimental and numerical methodologies for energy  
efficiency assessment of building components  
incorporating phase change materials



## Acknowledgements

Doing a PhD is an opportunity to embark on a fascinating intellectual adventure with the potential to yield valuable knowledge in the area of study. But a PhD is also, in so many ways, a challenge that tests even the most dedicated and talented persons. However, challenges let us expand ourselves and I'm grateful for this experience. Now I look back on a long period of intensive work and research in which I encountered many difficulties and periods of self-doubt. Difficulties that can only be appropriately addressed with the help of colleagues, external partners and friends. My sincerest thanks go to all of them. Nevertheless, I want and have to address some names individually.

First and foremost I am grateful to my supervisor Prof. M. Founti, who gave me the opportunity to start my PhD research at the School of Mechanical Engineering at the National Technical University of Athens. She provided me with all the necessary conditions to do the research in an independent way. Her guidance and critical evaluation helped me built the basis of this thesis. Furthermore, my thanks go to Prof. K. Antonopoulos and Prof A. Sagia, for reading and commenting on my thesis as members of the advisory committee.

I also appreciate the financial support of the European Commission in the frame of several research projects (I-Stone, I-SSB ,Messib and FC - District). Without it, this long lasting research period would have been impossible. During the years through my involvement in several projects, I have met and collaborated with many partners. To some of them I owe special thanks. These are K. Laskaridis (I.G.M.E.), M. Patronis (I.G.M.E.), A. Lopez (AIDICO), M. D. Romero Sanchez (AIDICO) and G. Poulakos (NTUA) for providing access to the thermal measuring equipment of their laboratories. Further thanks to K. Rizakos (G. K. RIZAKOS S.A.) and D. Dontas (KNAUF S.A.) for providing some of the materials required for this study. Moreover I am grateful to Prof. H.J.H. Brouwers and H. Martin for their collaboration regarding the self – compacting concrete.

My sincere thanks go to all my colleagues from the Laboratory of Heterogeneous Mixtures and Combustion Systems. In particular, I would like to mention Dr. G. Zannis for his valuable technical assistance and advise in the early stages of my research and Ch. Mavrakis for giving us the practical knowledge in the construction of the necessary experimental setup. I would also like to mention G. Vourliotakis and Ch. Keramiotis for their friendship, the endless discussions, the laughs and the good moments.

Dimos, you really deserve your own paragraph. I thank you for being a good colleague and friend for 10 years now. We started our research almost at the same time and we quickly recognized many similarities in our fields. Your help and input, the fruitful discussions and the spare time we shared are greatly appreciated.

Finally, I am deeply indebted to my family, in particular to my parents, for their love, support and encouragement. Ever since I was a small boy you tried to inspire and encourage the love of learning in me. This thesis is the fruit of your continuous support.

Athens, June 2015



## Σύνοψη

Η παρούσα διατριβή εξετάζει τον πειραματικό χαρακτηρισμό και την αριθμητική μοντελοποίηση δομικών στοιχείων ενισχυμένων με Υλικά Αλλαγής Φάσης (ΥΑΦ). Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980, το ενδιαφέρον σχετικά με την τεχνολογία των ΥΑΦ συνεχώς αυξάνεται και συχνά τα ΥΑΦ αναφέρονται ως «μία από τις πιο προηγμένες ενεργειακές τεχνολογίες για την ενίσχυση της ενεργειακής αποδοτικότητας και της βιωσιμότητας των κτιρίων». Ωστόσο, μέχρι και σήμερα τα δομικά υλικά με ΥΑΦ τυγχάνουν διστακτικής αποδοχής από τον κατασκευαστικό κλάδο. Στην παρούσα διατριβή αναλύονται οι λόγοι.

Οι πειραματικές και υπολογιστικές μέθοδοι που εξετάζονται, βασίζονται στην καινοτόμο ιδέα της Δυναμικής Συσκευής Μέτρησης Ροής Θερμότητας (ΔΣΜΡΘ). Τα κύρια οφέλη της ΔΣΜΡΘ συνίστανται στην ικανότητά της να αναλύει δοκίμια δομικών υλικών με ΥΑΦ σχετικά μεγάλου μεγέθους. Ξεκινώντας με μια βασική θεωρητική ανάλυση της Συσκευής Μέτρησης Ροής Θερμότητας (ΣΜΡΘ) σε στατική αλλά και δυναμική λειτουργία, αναλύθηκαν οι κύριες πηγές μετρητικών σφαλμάτων και οι διαδικασίες βαθμονόμησης. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε η συσχέτιση μεταξύ των μετρητικών σφαλμάτων και των βασικών σχεδιαστικών και λειτουργικών παραμέτρων της συσκευής.

Με βάση τη θεωρητική ανάλυση, κατασκευάστηκε μια μικρή συσκευή διαστάσεων 200mm x 200mm. Ο συνδυασμός του μικρού μεγέθους με τη θερμοηλεκτρική τεχνολογία για τον έλεγχο της θερμοκρασίας των πλακών οδήγησε σε μία συσκευή χαμηλού κόστους αλλά μεγάλης ακρίβειας. Επιπρόσθετα, δυναμικές και στατικές μετρήσεις με τη νέα συσκευή επιβεβαίωσαν την υψηλή ακρίβειά της σύμφωνα με τις θεωρητικές εκτιμήσεις.

Με τη χρήση της νέας συσκευής εξετάστηκαν νέες μέθοδοι πειραματικού χαρακτηρισμού και διερευνήθηκαν νέα δομικά υλικά με ΥΑΦ. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε ένα νέο μίγμα σκυροδέματος με μικροσφαιρίδια ΥΑΦ και ένα ελαφροβαρές δομικό στοιχείο που περιελάμβανε μία δομική σανίδα σταθεροποιημένου σχήματος ΥΑΦ. Οι δυναμικές μετρήσεις αυτών των υλικών κατέδειξαν την ικανότητα της συσκευής στη μέτρηση ανομοιογενών μιγμάτων και στην ανάλυση της θερμικής συμπεριφοράς σε ρεαλιστικές οριακές συνθήκες.

Η συσκευή αποδείχτηκε εξαιρετικά ακριβής και αξιοποιήθηκε περαιτέρω σε μία νέα προσέγγιση μοντελοποίησης των ΥΑΦ. Η νέα μέθοδος χρησιμοποιεί έναν αλγόριθμο βελτιστοποίησης που συγκρίνει τα πειραματικά αποτελέσματα της θερμικής απόκρισης ενός δομικού στοιχείου με ΥΑΦ με τις προβλέψεις ενός αριθμητικού μοντέλου που βασίζεται στην μέθοδο της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας. Ο αλγόριθμος είναι ικανός να παρέχει τις βέλτιστες συναρτήσεις φαινόμενης θερμοχωρητικότητας για τις διεργασίες τήξης και στερεοποίησης του ΥΑΦ. Αυτό βελτιώνει σημαντικά τις προβλέψεις του μοντέλου.





## Summary

This thesis addresses the experimental characterization and the numerical modeling of building elements enhanced with Phase Change Materials. Since the early 1980s, PCM technology has been receiving increasing attention and was often referred to be “one of the most advanced energy technologies in enhancing the energy efficiency and sustainability of buildings”. However, till this day PCM enhanced building materials are only hesitantly accepted by the construction industry. The reasons are analyzed in this thesis.

The presented PCM characterization and modeling concepts are based on the innovative concept of the dynamic heat flow meter apparatus (DHFMA). The main benefits of the DHFMA come from its ability to test large specimens of PCM enhanced building materials. Starting with a fundamental theoretical analysis of the DHFMA under dynamic operation, the main sources of uncertainty and the calibration procedures are analyzed. In particular, the relationship between the measurement error and the basic design and operational parameters is determined.

Based on the theoretical analysis, a small size apparatus of dimensions 200mm x 200mm was constructed. The combination of the small size with the thermoelectric technology for the temperature control of the plate assemblies resulted in a low cost and robust device. Besides, steady-state and dynamic measurements with the novel apparatus validated its high accuracy in line with the theoretical estimations.

By means of the new apparatus existing and new characterization methods are investigated and novel materials are tested. These are a self compacted concrete incorporated with PCMs and a lightweight building component including a shape stabilized PCM wallboard. The dynamic testing of these materials shows the ability of the device to deal with inhomogeneous specimens. Additionally the thermal behavior can be investigated under realistic boundary conditions.

The apparatus is proven to be highly accurate and is further utilized in a new modeling concept. The new concept employs an optimization algorithm which compares experimental results of the thermal response of PCM enhanced panels with predictions of a numerical model based on the effective heat capacity method. The algorithm is capable of providing optimum effective heat capacity curves for the melting and crystallization processes of the PCM. This improves significantly the predictions of the model.



## Contents

<b>Acknowledgements .....</b>	<b>i</b>
<b>Σύνοψη .....</b>	<b>iii</b>
<b>Summary .....</b>	<b>v</b>
<b>Contents .....</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
1.1 A new way for temperature regulation using the building fabric .....	1
1.1.1 Defining PCMs .....	2
1.1.2 An abstract of the history of the use of PCMs in the building fabric .....	2
1.1.3 Absence of acceptance .....	3
1.2 Legal status – Standardization .....	5
1.2.1 Quality control .....	5
1.2.2 A new ASTM international standard .....	6
1.3 Requirements for acceptance in the building sector .....	6
1.3.1 New and improved characterization methods .....	6
1.3.2 Accurate and validated models .....	8
1.4 Outline of this thesis .....	9
1.5 References .....	12
<b>2 Phase change materials in the building fabric.....</b>	<b>15</b>
2.1 Introduction .....	15
2.2 Theory and materials .....	16
2.2.1 Basic definitions.....	16
2.2.2 Equations and diagrams .....	18
2.2.3 Phase change materials .....	20
2.3 Incorporation into building elements.....	24
2.3.1 PCM enhanced wallboards .....	24
2.3.2 PCM enhanced concrete .....	27
2.4 Thermal characterization of PCMs.....	28
2.4.1 Measurement of thermal conductivity .....	28
2.4.2 Differential scanning calorimetry .....	32
2.4.3 T-history method.....	38
2.5 Conclusions .....	39
2.6 References .....	40
<b>3 Numerical investigation of the Heat Flow Meter Apparatus.....</b>	<b>47</b>
3.1 Introduction .....	47

3.2	The heat flow meter apparatus (HFMA) .....	48
3.2.1	Basic principle of the method .....	48
3.2.2	Apparatus .....	49
3.2.3	Calibration.....	51
3.3	Sources of error in heat flux measurements .....	52
3.3.1	Calibration (uncertainty) related to the heat flux sensors .....	53
3.3.2	Calibration (uncertainty) related to the edge losses .....	53
3.4	Edge losses in steady state operation.....	54
3.4.1	The effect of specimen and operational parameters .....	55
3.4.2	The effect of the metering area .....	57
3.4.3	The effect of specimen surface area.....	60
3.5	Edge losses in transient operation .....	61
3.5.1	Temperature step.....	61
3.5.2	Temperature ramp.....	63
3.5.3	Sinusoidal temperature variation .....	64
3.6	Conclusions .....	66
3.7	References .....	68
<b>4</b>	<b>Development of a dynamic heat flow meter apparatus .....</b>	<b>71</b>
4.1	Introduction .....	71
4.2	Experimental setup .....	73
4.2.1	General description .....	73
4.2.2	Heating/cooling plate assemblies.....	74
4.2.3	Temperature control of the working surfaces .....	75
4.2.4	Data acquisition system .....	78
4.3	Evaluation of the DHFMA .....	84
4.3.1	Steady state evaluation of the DHFMA .....	86
4.3.2	Dynamic evaluation of the DHFMA.....	93
4.4	Conclusions .....	101
4.5	References .....	103
<b>5</b>	<b>Dynamic thermal assessment of PCM enhanced building components.....</b>	<b>105</b>
5.1	Introduction .....	105
5.2	Experimental approaches and methods .....	107
5.2.1	Inner surface heat flux method .....	108
5.2.2	Lumped capacitance method.....	110
5.3	Self compacting concrete containing micro-encapsulated PCM.....	111
5.3.1	Selection of components – Mix design.....	112
5.3.2	Compressive strength and porosity/density .....	114
5.3.3	Thermal conductivity .....	115
5.3.4	Specific heat capacity/thermal mass .....	116
5.3.5	Energy performance assessment .....	118
5.4	Lightweight envelope component containing shape stabilized PCM.....	120
5.4.1	Materials .....	120
5.4.2	Experimental configuration – Boundary conditions .....	121
5.4.3	Results of dynamic measurements.....	123
5.4.4	Energy performance assessment .....	126
5.5	Conclusions .....	129
5.6	References .....	131

<b>6</b>	<b>An integral modeling concept for PCM enhanced building components .....</b>	<b>133</b>
6.1	Introduction .....	133
6.2	Numerical modeling of solid-liquid phase change .....	134
6.2.1	General formulation of phase change problems .....	134
6.2.2	Numerical approaches of the Stefan problem .....	135
6.2.3	Enthalpy and heat source methods.....	135
6.2.4	Effective heat capacity method .....	136
6.2.5	Effective heat capacity of PCMs.....	137
6.3	A new modeling approach.....	138
6.3.1	Methodology .....	138
6.3.2	The utilized model .....	141
6.4	Application of the methodology .....	146
6.4.1	Materials .....	146
6.4.2	Differential scanning calorimetry analysis .....	147
6.4.3	Dynamic Heat Flow Meter Apparatus Measurements.....	151
6.4.4	Estimation of initial artificial $C_{eff}$ curves .....	153
6.4.5	Optimization procedure .....	156
6.4.6	Validation of the model .....	158
6.5	Conclusions .....	160
6.6	References .....	162
<b>7</b>	<b>Conclusions and recommendation.....</b>	<b>167</b>
7.1	Conclusions .....	168
7.1.1	Analysis, design and construction of a DHFMA .....	168
7.1.2	Experimental assessment of PCM building components.....	169
7.1.3	Modelling of PCM building components .....	169
7.1.4	Original contribution of the thesis .....	170
7.2	Recommendations and future research.....	171
	<b>Bibliography .....</b>	<b>173</b>
	<b>List of symbols and abbreviations.....</b>	<b>187</b>
	<b>Εκτενής περίληψη.....</b>	<b>191</b>
	Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	191
	Ορισμός και ιστορικά στοιχεία .....	192
	Τυποποίηση και πιστοποίηση ποιότητας .....	193
	Χαρακτηρισμός και μοντελοποίηση των ΥΑΦ .....	194
	Διάρθρωση της διατριβής .....	194
	Κεφάλαιο 2. Τα Υλικά Αλλαγής φάσης στο κτιριακό κέλυφος .....	195
	Στοιχεία θεωρίας .....	196
	Υλικά αλλαγής φάσης (ΥΑΦ).....	197
	Δομικά υλικά με ΥΑΦ .....	198
	Θερμική αγωγιμότητα υλικών αλλαγής φάσης.....	199
	Μέτρηση ιδιοτήτων αποθήκευσης θερμότητας .....	200
	Συμπεράσματα .....	202
	Κεφάλαιο 3. Θεωρητική ανάλυση της δυναμικής συσκευής ροής θερμότητας .....	202
	Η συσκευή μέτρησης ροής θερμότητας (ΣΜΡΘ) .....	203
	Βαθμονόμηση.....	204
	Πηγές σφαλμάτων στις μετρήσεις ροής θερμότητας .....	205

Οι πλευρικές απώλειες σε μόνιμη λειτουργία.....	206
Οι πλευρικές απώλειες σε δυναμική λειτουργία.....	207
Συμπεράσματα .....	208
Κεφάλαιο 4. Ανάπτυξη μίας δυναμικής συσκευής μέτρησης ροής θερμότητας .....	209
Περιγραφή της συσκευής.....	210
Το σύστημα συλλογής δεδομένων.....	211
Αξιολόγηση της ΔΣΜΡΘ σε στατική λειτουργία .....	213
Μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας ΥΑΦ σταθεροποιημένου σχήματος.....	214
Αξιολόγηση της ΔΣΜΡΘ σε δυναμική λειτουργία.....	214
Συμπεράσματα .....	216
Κεφάλαιο 5. Δυναμική θερμική αξιολόγηση δομικών στοιχείων με ΥΑΦ.....	217
Πειραματικές μέθοδοι με τη χρήση της ΔΣΜΡΘ.....	218
Θερμικός χαρακτηρισμός σκυροδέματος με ΥΑΦ.....	219
Θερμικός χαρακτηρισμός στοιχείου ελαφροβαρούς κελύφους.....	221
Συμπεράσματα .....	222
Κεφάλαιο 6. Μοντελοποίηση δομικών στοιχείων με ΥΑΦ με χρήση της ΔΣΜΡΘ.....	223
Μοντελοποίηση της αλλαγής φάσης.....	223
Περιγραφή της μεθοδολογίας .....	225
Εφαρμογή της μεθοδολογίας .....	226
Συμπεράσματα .....	227
Κεφάλαιο 7. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	228
Ανάλυση σχεδιασμός και κατασκευή μίας ΔΣΜΡΘ.....	229
Πειραματική αξιολόγηση των PCM δομικών στοιχείων.....	229
Μοντελοποίηση των ΥΑΦ δομικών στοιχείων.....	230
Στοιχεία καινοτομίας.....	231
Προτάσεις για μελλοντική εργασία .....	231
<b>Relevant publications.....</b>	<b>233</b>







## Introduction

### 1.1 A new way for temperature regulation using the building fabric

It has been more than forty years since the National Aeronautics and Space Administration (NASA) sponsored the first comprehensive study on Phase Change Materials (PCM). The outcome was a report titled “Phase Change Materials Handbook” which studied a class of materials with the “unique ability to absorb and liberate large quantities of heat without appreciable temperature change” [1]. Almost twenty years earlier, Dr. Maria Telkes, the “Sun Queen”, had designed and constructed the first documented application of PCMs for the passive solar heating of a house in Dover, Massachusetts [2]. The house contained the Glauber’s salt PCM, placed in drums housed in spaces between the main rooms that were ventilated with fans to move the warm air into the living space in winter. This system alone could keep the house warm for approximately 11 sunless days.

Often described as “one of the most advanced energy technologies in enhancing the energy efficiency and sustainability of buildings” [3] and [4], PCM technology is in itself nothing new. The concept of using phase change materials to maintain a constant temperature is at least as old as the ice box. However, research for the incorporation of phase change materials into the building structure is rather recent. It was initiated at the Centre for Building Studies of Concordia University in the late 1970s with the investigation of the incorporation of PCMs in autoclaved concrete [5], [6] and [7]. In the 80s and 90s the studies intensified and extended in many elements of the building fabric like gypsum boards, plaster, shadings etc. Shortly after the turn of millennium, the cooperation of research institutes with industrial partners resulted in various commercially available PCM building materials and components that were followed by several demonstration projects.

Since then, the investigation of PCMs in the building fabric was subject of a wealth of theoretical and experimental research. Yet, despite their virtues being proved and the difficulties of producing PCMs with appropriate phase change ranges and practically infinite phase change cycles being resolved, the momentum for widespread application has been slow to build. PCM enhanced building materials and components still face a niche existence. However, this does not mean that this technology failed – far from it. It just comes to show that the superior thermal mass of PCM building components came along with a number of challenges such as the absence of robust test methods and modeling techniques, which had been possibly underestimated.

Now, almost 15 years after the introduction of the first commercial products, the “PCM world” is changing. Suitable test methods for the properties of building components, which were long overdue, become standardized. Steps are also taken to create standard model

benchmarks that will improve the confidence of the users in the available models [8]. Furthermore, design concepts and tools, which make the earlier “trial and error approaches” obsolete are being developed [9], [10] and [11]. The here presented work should add to the ever increasing experience on successfully integrating PCMs into the building fabric to make PCM technology truly “one of the most advanced energy technologies in enhancing the energy efficiency and sustainability of buildings”

### **1.1.1 Defining PCMs**

PCM is per definition “a material that changes its physical state (solid to liquid or vice-versa) over a certain temperature range, used in engineering applications specifically to take advantage of its latent heat storage properties” (ASTM C1784-13). A similar definition is given by the German institute for quality assurance and certification: “PCM are materials which change their state from solid to liquid or change between two different solid crystallization states over a defined temperature range (phase transition). This process is reversible (reproducible phase transition) and can be used for thermo-technical purposes” [12].

The characteristic key properties of PCMs are that (i) they can absorb large amounts of thermal energy per storage volume/mass compared to other storage materials, (ii) the storage takes place over a small temperature difference between the storage medium and its surroundings, (iii) the energy is stored over a period of time with minimal losses and (iv) they can release the energy again when needed.

The above characteristics make PCMs ideal thermal storage materials for incorporation in the building fabric where high thermal mass is required in low temperature range and where mismatch between the availability and demand of thermal loads with respect to time and power occurs.

### **1.1.2 An abstract of the history of the use of PCMs in the building fabric**

Early efforts to improve the thermal comfort in buildings by utilizing the latent heat of PCMs involved the use of inorganic materials in storage tanks and macro-capsules [13] and [14]. It was quickly recognized that this approach had two significant limitations. The first is associated with some problems inherent in inorganic PCMs such as the strong subcooling effect and the phase segregation. This was the main reason why Telkes’s project in Dover had finally failed (after two years of successful operation the PCM eventually settled at the bottom of the tanks). The second is related to the low heat exchange surface of the macro-capsules that in combination with the limited temperature differences in building applications did not allow the PCM to fully charge and discharge. Additionally, macro - capsules have the disadvantage that they must be protected against destruction while the building is used.

In the 1990s, in an effort to overcome the problems mentioned above, the interest started to shift toward organic PCMs (mainly paraffins and fatty acids) [15]. Those materials had been rejected initially because they are more expensive than most of the salt hydrates and they have a somewhat lower heat storage capacity per unit volume. However, it was realized that some of these materials had strong advantages such as physical and chemical stability

combined with good thermal behavior and adjustable phase change range. Furthermore, in order to avoid the use of macro-capsules, the method of direct incorporation and immersion was proposed [7]. Unfortunately, PCMs that were not encapsulated were proven to interact with the building structure and change the properties of the matrix materials. Also, leakage could occur over the lifetime of the building material. Due to these problems, none of these PCM enhanced building materials found its way in the wider market.

In the 2000s, advances in the technology of micro-encapsulation and the development of a new class of PCMs, the so called shape stabilized PCMs (SS – PCMs), changed this situation. Micro-encapsulation, whereby small, spherical particles are enclosed in a thin and high molecular weight polymeric shell, finally solved the problems of direct incorporation and immersion [16] and [17]. Microcapsules, with diameter in the micrometer to millimeter range, made it possible for the PCM to be directly integrated into conventional construction materials regardless of the phase, as the microcapsule shell prevented any interaction between the PCM and the matrix material. The problems associated with macro-encapsulation were also resolved because microcapsules were small enough so there was no need any more to protect them against destruction, while the distribution of the small PCM capsules in the building component offered a much larger heat exchange surface, so the heat transfer rate to charge and discharge the stored heat was raised significantly.

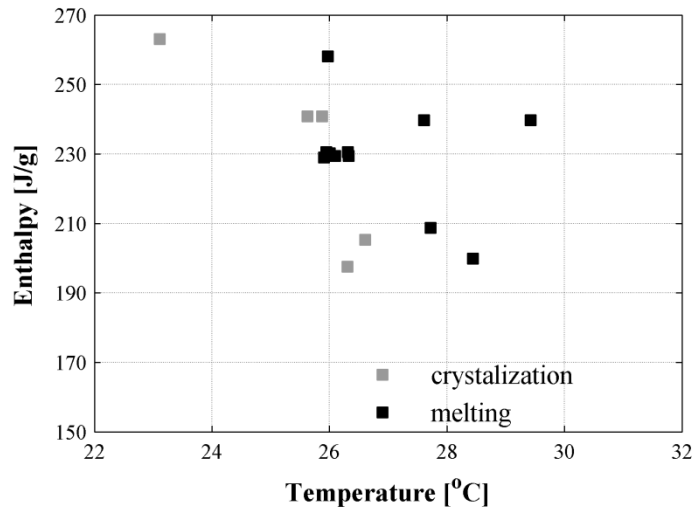
The other solution to the problems of direct incorporation and immersion, the SS - PCMs, that started being developed at about the same time [18], could retain their solid shape even when the temperature was raised above the melting range. This was achieved by incorporating on a microscopic level the PCM into a porous supporting structure. The use of paraffin waxes into polymeric structures quickly prevailed over other solutions offering a mass percentage of paraffin as much as 80% [19] so that the total stored energy was comparable with that of traditional PCMs.

With the development of the microencapsulated and the shape stabilized technology, PCM products were finally accessible for the building industry.

### 1.1.3 Absence of acceptance

Despite the above mentioned advances and a number of marked applications in commercial, and public sector demonstration buildings, PCMs were only hesitantly accepted by the building industry. This was due to a number of reasons that can be summarized as follows:

- Although the technology of paraffinic PCMs is ready for the incorporation in the building materials, the high cost of paraffin PCMs along with the relatively low phase change enthalpies (150–200 MJ/m<sup>3</sup>) and high fire loads were proved to be major barriers to their widespread acceptance.
- Paraffins are derived from crude oil, thus, their prices are sensitive to the season and to geopolitical scenarios. In fact, crude oil prices have been on the rise in recent years, resulting to an increase of the price of the paraffin based PCMs.
- Furthermore, both microencapsulation and the use of a polymeric supporting structure (SS – PCMs) add to the cost of the final PCM product.



**Figure 1.1:** Measurements of melting and crystallization temperatures and enthalpies of the same PCM from different laboratories [24].

- Most recent studies show that the thermal performance of advanced integrated PCM technologies (e.g. hydronic systems [20] and multifunctional façade elements [21]) can be significantly higher than the simpler PCM applications. Because these systems are complex, they are difficult to analyze using existing whole-building energy simulation tools.
- Architects and engineers design buildings that meet the requirements stated in building energy codes. Most of the current national building codes do not set standards for the required thermal mass of building envelope components [22]. The IEA “Modernising Building Energy Codes to Secure Our Global Energy Future” is calling for this approach to be pursued in future building codes [23].
- There is still much uncertainty regarding the nominal phase change properties of PCM building products provided by manufacturers. Melting enthalpies reported in the literature are always lower than the values given by manufacturers. Moreover, numerous studies dealing with the experimental characterization of PCMs with different instruments and techniques have shown large deviations in the measurement of the same properties. In 2012, a round robin test involving measurements of several PCMs across several laboratories in two international networks (IEA Annex 24 and Cost action TU0802) revealed many difficulties in the accurate measurement of the phase change properties of PCMs (Figure 1.1) [24].
- Though several demonstration projects have been carried out from the various PCM manufacturers, there have been no studies to evaluate and quantify the effect of PCMs in these projects. Although every project has been deemed to increase energy efficiency and thermal comfort, monitoring results evaluating the beneficial effects of PCMs were not documented and shared.
- Little research has been carried out on the expected payback time of the initial investment for the incorporation of PCMs in the building fabric. This may be due to several factors. The most important one being that there is still a lack of knowledge on how PCMs actually perform in real life constructions in all sorts of various climates [25].
- This issue could be solved with the use of dynamic building simulation for the prediction of the performance of PCM building components. However, the

confidence in reviewed models is too low to use them to predict the future behavior of a building with confidence. Moreover, it was found that overall thermal behavior of phase change materials is poorly known, which by itself creates an intrinsic unknown in any model. Models themselves are most of time suspicious as they are often not tested in a very stringent or exhaustive way. In addition, it also appears that modeling parameters are somewhat too simplified to realistically describe the complete physics needed to predict the real life performance of PCMs added to a building [8].

## 1.2 Legal status – Standardization

Before the scope of the present thesis will be developed from the above stated shortcomings, first a brief overview should be given on the latest developments in quality control and standardization regarding PCM building products. This will show that some steps have been done during the last few years in order to overcome some the above issues and that a lot of work is still needed.

### 1.2.1 Quality control

One of the first and probably most influential research works on a European wide level regarding phase change materials was Annex 17 “Advanced Thermal Energy Storage through Phase Change Materials and Chemical Reactions – Feasibility Studies and Demonstration projects” [26]. It started in 2001, carried out by a consortium of partners from ten different countries. The objective of this Annex was to overcome technical and market barriers for the introduction of long or short-term phase change and chemical reaction thermal energy storage with a view to achieve energy savings and reduction of peak energy demand in building, agricultural and industrial applications.

One of the major findings of the Annex was that the application of standard measurement methodologies for the determination of quality and thermal characteristics of conventional building materials is in most of the cases inappropriate for application in PCMs and PCM components and hence one of the fundamental obstacles to PCM technologies’ wider use in Europe. To overcome this barrier, in 2005 six companies (BASF, Rubitherm, Doerken, EMCO, SGL, Arcadis) founded the Quality control association PCM e.V. and commissioned the Bavarian Centre for Applied Energy Research e.V. (ZAE Bayern) and the Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (ISE) to develop appropriate procedures for quality control.

The objective was to develop quality and testing specifications for the storage materials themselves and objects which contain the storage materials. After completion of the work, the German Institute for Quality Assurance and Certification (RAL) introduced in April 2007 RAL-GZ 896 quality assurance and a quality mark for PCMs [12]. The main quality criteria addressed were the stored amount of heat as a function of temperature, the cyclic reproducibility of the storage process and the thermal conductivity of the storage materials, which is important in determining the charging and discharging time for a storage component.

In the absence of European-wide guidance documents the Quality Assurance RAL-GZ 896 and a document titled “Further notes on the quality assurance” issued by the same

committee provided the only available guidelines. The last update of the documents was in 2013.

### **1.2.2 A new ASTM international standard**

After years of intensive work on an implementation of the scientific knowledge of the recent decades on measuring PCM characteristics into a new standard, ASTM international published C1784–13 [27]. The standard became officially available on January 2014 and it is under the jurisdiction of ASTM Committee C16 on thermal insulation. ASTM C1784-13 “*Standard Test Method for Using a Heat Flow Meter Apparatus for Measuring Thermal Storage Properties of Phase Change Materials and Products*” is in the direct responsibility of Subcommittee C16.30 on Thermal Measurement. A minor revision of the standard was proposed with the work item ASTM WK45032 on February 2014. The changes proposed by WK45032 are related to technical definitions of PCM-containing composites, products and systems. It was decided that the term PCM product encompasses PCM composites and systems.

With this standard coming into effect, the heat flow meter apparatus (HFMA) became the first experimental setup used in a standardized test method for the purpose of providing meaningful classification of PCM enhanced building components. This paves the way for further development of the HFMA and introduction of new and improved test methods, which are addressed in this thesis.

## **1.3 Requirements for acceptance in the building sector**

As already discussed, the acceptance of PCMs by the building industry depends mainly on the ability of the new components and systems to improve the thermal performance and energy efficiency of the building sufficiently to justify extra costs for additional materials, systems and/or controls needed. However, the successful use of PCMs in buildings is a complex issue depending on many factors such as the thermal storage characteristics of the PCM used, the location of the PCM enhanced building component into the building fabric, the climatic conditions, the design and orientation of the building etc. Therefore, experimental and simulation tools are essential in order to guide scientists, architects and engineers in choosing optimum solutions.

For the reason stated, above the experimental assessment and modeling of PCM building components has a major impact on the successful incorporation of PCMs in the building fabric in order to enhance the energy efficiency of buildings. The main concern of this thesis is to address both characterization and modeling issues with the development of experimental and numerical methodologies based on the newly developed concept of the dynamic heat flow meter apparatus (DHFMA).

### **1.3.1 New and improved characterization methods**

One the first challenges which researchers in the field of PCMs faced was the experimental characterization of the materials themselves. PCMs presented some features totally new to the field of thermal characterization of building materials such as the latent heat

storage capability, the change of state and the large variation of thermal conductivity in a small temperature range. Conventional test methods were incapable of dealing with these features. Furthermore, the strong influence of temperature on the thermal properties of PCM components introduced non-linear terms in the differential equations describing their thermal behavior. The traditional dynamic thermal parameters of conventional building components (e.g. decrement factor, time lag, transfer function coefficients etc.), deriving from the solution of the linear heat transfer equations, were inappropriate for the characterization of PCM building components.

In the early stages of PCM development, when research mainly focused on the development and incorporation of PCMs into building materials, differential scanning calorimetry (DSC) could provide useful information. It was utilized for selecting the PCMs, evaluation of PCM component prototypes, investigation of the reproducibility of phase change characteristics and long term stability of the new building materials. As Banu et al. stated in 1998 in a research article dealing with development of a PCM impregnated wallboard, additional testing in the component level “need only be performed when the development of the PCM wallboard product is well advanced” [28].

Today, a wide variety of PCM enhanced building components with different dynamic thermal properties, such as phase change range, latent heat, subcooling, and hysteresis are well developed and available for building applications. In order to accurately predict the energy performance of a building component containing a specific PCM, it is crucial to precisely know the dynamic thermal properties of the component. However, as shown by Mehling et al. [29], PCMs cannot be measured accurately enough by using standards that have been developed for other materials. In particular, common standards for DSC can lead to large errors when applied to PCMs. The same applies for the standards regarding the thermal conductivity measurements (e.g. transient hot wire method). These tests do not address all the effects associated with the phase change process.

Moreover, the values of thermal properties measured on bulk PCMs will not be representative when PCMs are integrated into building components. The problem is caused by the encapsulation of PCMs and combination with building materials that may change the thermal response of the PCMs [8]. It is therefore of importance that PCM enhanced building products are tested as components in their final ready to use form. Besides, RAL-GZ 896 defines the term “phase change material objects” to distinguish bulk PCMs from PCM incorporated components. In the quality assurance it is explicitly stated that the properties of PCM objects cannot be determined from samples (parts of an object) but only with the complete object.

According to Kosny et al. [30] a solution to the above problems is the utilization of the heat flow meter apparatus in dynamic operation (DHFMA). Here, a flat slab specimen (panel, board etc.) is tested in component level either as a single layer component or as part of a multilayer configuration. Therefore, the major obstacles in the accurate measurement of PCMs associated with the sample mass and the integration in building materials are lifted. The construction industry provides, since the late 2000s, several PCM building products in the form of panels. These products are for example gypsum boards and shape stabilized PCM panels providing thermal storage capabilities. The DHFMA appears to be an attractive

solution for the thermal assessment of these materials and also for concrete slabs, insulation boards and plaster renders incorporating PCMs.

Starting on 2005 with the work of Schossig et al [31], thermal characterization of board shaped PCM components utilizing the HFMA has been the topic of several studies. Various design solutions for the DHFMA have been proposed and successfully developed for the characterization of different PCM building components. While earlier works focused on custom made devices ([32] and [33]), the development of the DHFMA in line with international standards (ISO and ASTM) has received considerable attention during recent years [34] and [35].

However, despite all the scientific attention which this technique has received, it still lacks fundamental knowledge, with aspects regarding the design and construction of the DHFMA, the uncertainty of heat flux measurements and the development of appropriate test methods being probably the most important ones.

### **1.3.2 Accurate and validated models**

As already mentioned, the analysis and optimization of envelope systems comprising passive and/or active PCM envelope components is a difficult task. The thermal efficiency of such systems depends on various and diverse parameters including the thermal storage properties of the PCM, the design configuration, the integration with other sustainable energy technologies and the interaction with the thermal response of the whole building. In this context, whole building simulation tools can assist the optimization process to a large extent, as long as appropriate PCM modes are integrated in those tools. Unfortunately, there are still many issues regarding the accurate modeling of PCM behavior.

PCM models are mainly based on the conserved formulation of the equations describing the so called Stefan problem [36]. For the numerical solution of the corresponding equations, most of the times, simplified analytical expressions of the stored heat as a function of temperature are used. This may lead to errors that cannot be tolerated when evaluating the thermal performance of PCM building components [37]. Even when measured values of the PCM properties are used (e.g. enthalpy curves measured by means of DSC) the problems related to PCM characterization discussed in the previous paragraph may introduce large errors in the simulations [38].

Another concern regarding the modeling of PCMs in the context of building applications is the validation of the developed models. In 2011, a vast review, involving the survey of more than 250 journal papers, undertaken by the group of Ecole de technologie superior showed that the confidence in the reviewed models was too low to use them in whole building simulation codes [39]. The authors found that researchers rely more and more on other studies, mostly other numerical studies, to validate their own numerical results instead of conducting appropriate experiments.

Nevertheless, there are laboratories involved in the research of PCMs for building applications with a mature culture on experimental analytical and numerical methods. What is needed is a holistic approach combining these elements in integral modeling concepts.



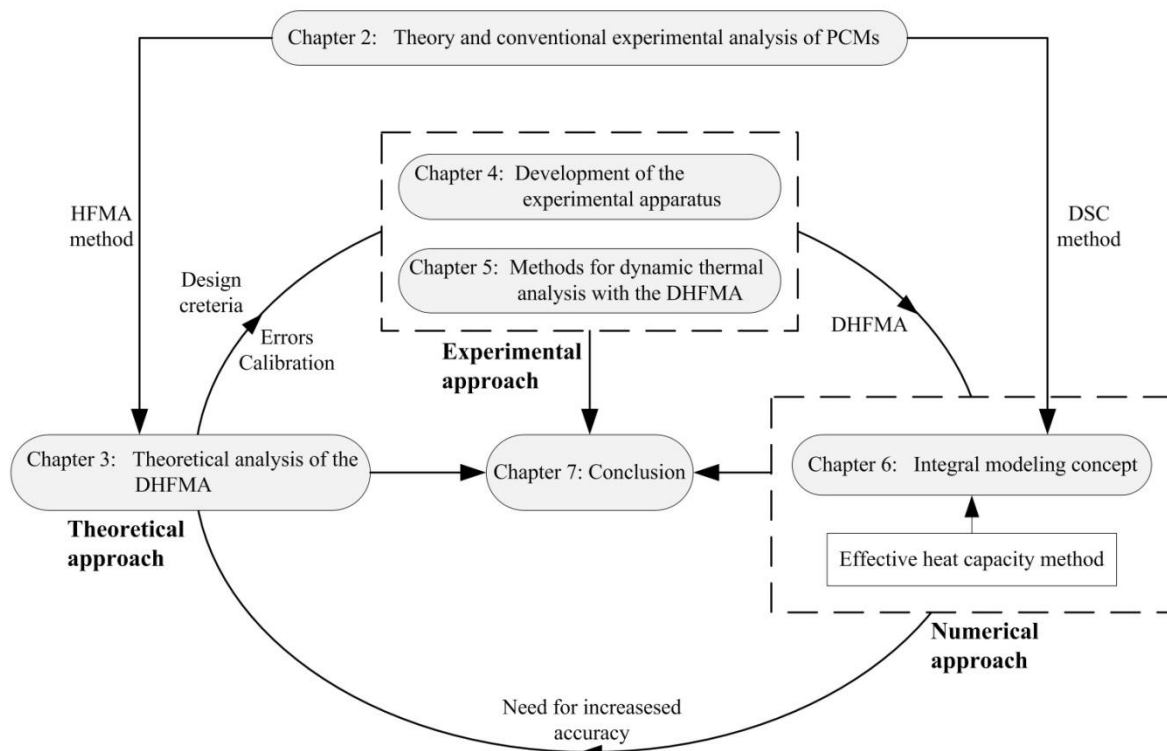
## 1.4 Outline of this thesis

The work presented in this thesis covers the diverse, but nonetheless closely related topics of the experimental and the numerical characterization of PCM enhanced building materials which are connected in this thesis with the idea of improving the currently available methods by treating the PCM at the component level. The initial focus on the experimental thermal assessment of PCM building materials with the use of the heat flow meter apparatus quickly created a self-perpetuating dynamic. The profound analysis of the HFMA for dynamic measurements of PCM components revealed that the new method could be connected to the solution of some modeling problems. During the course of validating the developed DHFMA and the related experimental methods it turned out that the new approach had a number of benefits when compared to the traditional DSC analysis. Testing of large specimens under realistic boundary conditions could accurately capture the phase change behavior expected in real applications. This observation led to the idea of combining the DHFMA method with an existing validated one dimensional heat transfer code in an integral modeling concept. Model validation, in turn, created the need for increased measuring accuracy calling for a thorough investigation of the errors introduced during the dynamic operation of the DHFMA.

This natural development of the research interests resulted in a ternary-split thesis, whereof the first part is focusing on the theoretical investigation of the DHFMA, the second part covers the development and validation of a novel DHFMA and appropriate test methods and the third part covers a new modeling approach derived from the benefits of the DHFMA. In Figure 1.2 the framework of this thesis is presented. It is composed of six chapters explained as follows:

Chapter 2 provides a brief introduction to PCM theory and materials. The basic terms used throughout this thesis are given and explained. Emphasis is put on PCM enhanced wallboards and concrete. The currently available characterization methods and suitable standardized procedures are discussed. By means of a thorough literature review the benefits of these methods but also their limitations regarding the thermal characterization of PCMs are revealed.

Chapter 3 provides a thorough analysis and theoretical validation of the operation of the heat flow meter apparatus under dynamic thermal loads. One concern of this chapter is to analyze the main sources of uncertainty and the calibration procedure for steady state measurements in order to identify possible sources of error in the dynamic operation. A clear emphasis is on the heat losses/gains from the lateral surfaces of the tested specimen since they are the main concern during the dynamic operation of the HFMA. An extensive analysis of the edge losses in steady state operation provides the necessary knowledge for assessing the effect of steady state calibration on the uncertainty of dynamic measurements. It will be shown that the edge losses error during dynamic operation are comparable to that of steady state measurements and in most of the cases can be minimized using steady state calibration procedures.



**Figure 1.2:** Outline of the thesis.

Chapter 4 describes the design, construction and operation of a prototype dynamic heat flow meter apparatus. The plate assemblies, the control system and the data acquisition system are explained and justified. It will be demonstrated that with the use of aluminum plate assemblies combined with small area heat flux sensors and temperature control using the thermoelectric heating/cooling technology, a small and robust apparatus can be built. By means of steady state and dynamic measurements of conventional and PCM enhanced building materials the accuracy of the new apparatus is evaluated.

Chapter 5 completes the development of the dynamic heat flow meter apparatus by investigating and proposing new approaches and methods for the dynamic assessment of PCM enhanced building components. After a brief overview on the current developments and based on the available literature, two methods are put forward. With the help of a thorough dynamic characterization of two different wall components the benefits of the methods are verified. This chapter marks the end of the experimental part of this thesis.

Chapter 6 concludes the scope of this thesis by addressing the main problems of the PCM technology from the point of view of modeling and simulation. It is explained how the DHFMA demonstrated in chapter 4 and the respective measuring methodology examined in chapter 5 are combined with a general purpose heat transfer numerical code in order to integrate material characterization, model development and validation in an integral modeling concept. Based on the ability of the DHFMA to accurately measure the temperature and heat flux response of PCM enhanced building components at realistic boundary conditions, a modeling methodology based on the optimization of the effective heat capacity as a function

of temperature is developed. Furthermore, experiments will be presented which validate the suggested methodology.

Finally, Chapter 7 summarizes the achievements of the present thesis and proposes recommendations and ideas for further research in continuation of this work.

## 1.5 References

- [1] Hale, D.V., Hoover, M.J., O'Neill, M.J., 1971. Phase change materials handbook, NASA contractor report.
- [2] Dincer, I., Rosen, M. (2011). *Thermal Energy Storage: Systems and applications*. West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons.
- [3] Tyagi, V.V., Kaushik, S.C., Tyagi, S.K., Akiyama, T., 2011. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 1373–1391.
- [4] Zhu, N., Ma, Z., Wang, S., 2009. Dynamic characteristics and energy performance of buildings using phase change materials: A review. *Energy Conversion and Management* 50, 3169–3181.
- [5] Hawes, D.W., Banu, D., Feldman, D., 1989. Latent heat storage in concrete. *Solar energy materials* 19, 335–348.
- [6] Hawes, D.W., Banu, D., Feldman, D., 1990. Latent heat storage in concrete. II. *Solar energy materials* 21, 61–80.
- [7] Hawes, D.W., Banu, D., Feldman, D., 1992. The stability of phase change materials in concrete. *Solar energy materials and solar cells* 27, 103–118.
- [8] Dutil, Y., Rousse, D., Lassue, S., Zalewski, L., Joulin, A., Virgone, J., Kuznik, F., Johannes, K., Dumas, J.-P., Bédécarrats, J.-P., Castell, A., Cabeza, L.F., 2014. Modeling phase change materials behavior in building applications: Comments on material characterization and model validation. *Renewable Energy* 61, 132–135.
- [9] Cheng, R., Wang, X., Zhang, Y., Analytical optimization of key design parameters of phase change materials used in passive building envelopes (2013) *Advanced Materials Research*, 608-609.
- [10] Soares, N., Gaspar, A.R., Santos, P., Costa, J.J., 2014. Multi-dimensional optimization of the incorporation of PCM-drywalls in lightweight steel-framed residential buildings in different climates. *Energy and Buildings* 70, 411–421.
- [11] Bastani, A., Haghghat, F., Kozinski, J., 2014. Designing building envelope with PCM wallboards: Design tool development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31, 554–562.
- [12] RAL – GZ 896, 2013. Quality and testing specifications for Phase Change Materials, German Institute for quality assurance and certification.
- [13] Telkes, M., 1974. Storage of solar heating/cooling. *ASHRAE Transactions*, Vol. 80, Part II.
- [14] Johnson, T. E., 1977. Lightweight thermal storage for solar heated buildings, *Solar Energy*, Volume 19, Issue 6, Pages 669-675.
- [15] Stritih, U., Novak, P., 1996. Solar heat storage wall for building ventilation, *Renewable Energy*, Volume 8, Issues 1–4, Pages 268-271.

- [16] Hawlader, M.N.A., Uddin, M.S., Khin, M.M., 2003. Microencapsulated PCM thermal-energy storage system. *Applied energy* 74, 195–202.
- [17] Hawlader M.N.A, Uddin M.S, Zhu H.J., 2000. Preparation and evaluation of a novel solar storage material: microencapsulated paraffin. *International Journal of Solar Energy*;22:227–38.
- [18] Inaba, H., Tu, P., 1997. Evaluation of thermophysical characteristics on shape-stabilized paraffin as a solid-liquid phase change material, *Heat and Mass Transfer*, Volume 32, Issue 4, pp 307-312.
- [19] Qin, P., Yang, R., Zhang, Y., Lin, K., 2003. Thermal performance of shape-stabilized phase-change materials, *Qinghua Daxue Xuebao/Journal of Tsinghua University*, 43 (6), pp. 833-835.
- [20] Tzivanidis, C., Antonopoulos, K.A., Kravvaritis, E.D., 2012. Parametric analysis of space cooling systems based on night ceiling cooling with PCM-embedded piping. *International Journal of Energy Research* 36, 18–35.
- [21] De Gracia, A., Navarro, L., Castell, A., Cabeza, L.F., 2015. Energy performance of a ventilated double skin facade with PCM under different climates. *Energy and Buildings* 91, 37–42.
- [22] IEA (2008), *Energy efficiency requirements in building codes, energy efficiency policies for new buildings*. OECD/IEA, France.
- [23] IEA (2013), *Modernizing building energy codes to secure our global energy future*.
- [24] Lazaro, A., Peñalosa, C., Solé, A., Diarce, G., Hausmann, T., Fois, M., Zalba, B., Gshwander, S., Cabeza, L.F., 2013. Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter. *Applied Energy* 109, 415–420.
- [25] Kosny, J., Shukla, N., Fallahi, A., 2013. *Cost Analysis of Simple Phase Change Material-Enhanced Building Envelopes in Southern U.S. Climates*, US Department of energy, *Energy efficiency and renewable energy*.
- [26] Hauer, A., Mehling, H. Schossig, P., Yamaha, M., Japan, Cabeza, L., Spain, Martin, V., Setterwall, F., 2005. *Advanced thermal energy storage through phase change materials and chemical reactions – Feasibility studies and demonstration projects*, Final report, International Energy Agency implementing agreement on Energy Conservation through Energy Storage, Annex 17.
- [27] ASTM C1784 – 13, *Standard Test Method for Using a Heat Flow Meter Apparatus for Measuring Thermal Storage Properties of Phase Change Materials and Products*, 2013.
- [28] Banu, D., Feldman, D., Hawes, D., 1998. Evaluation of thermal storage as latent heat in phase change material wallboard by differential scanning calorimetry and large scale thermal testing. *Thermochimica acta* 317, 39–45.
- [29] Mehling, H., Ebert, H.P., Schossig, P., 2006. *Development of standards for materials testing and quality control of PCM*. Presented at the 7th IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, Dinan, France.

- [30] Kosny, J., Yarbrough, D., Petrie, T., Mohiuddin, S.A., 2008. Performance of thermal insulation containing microencapsulated phase change material. Presented at the 17th International Thermal Expansion Symposium, ITES17, pp. 109–119.
- [31] Schossig, P., Henning, H., Gschwander, S., Haussmann, T., 2005. Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 89, 297–306.
- [32] Ahmad, M., Bontemps, A., Sallée, H., Quenard, D., Experimental investigation and computer simulation of thermal behaviour of wallboards containing a phase change material, (2006), *Energy and Buildings*, 38 (4), pp. 357-366.
- [33] Younsi, Z., Zalewski, L., Rouse, D., Joulin, A., Lassue, S., 2008. Thermophysical characterization of phase change materials with heat flux sensors. *Proceedings of Eurotherm*, The Netherlands.
- [34] Kosny, J., Kossecka, E., Brzezinski, A., Tleoubaev, A., Yarbrough, D., Dynamic thermal performance analysis of fiber insulations containing bio-based phase change materials (PCMs), (2012) *Energy and Buildings*, 52, pp. 122-131.
- [35] Shukla, N., Cao, P., Abhari, R., Kosny, J., Lab-scale dynamic thermal testing of PCM-enhanced building materials, (2014) *ASTM Special Technical Publication*, 1574 STP, pp. 142-154.
- [36] Gupta, S.C., 2003. *The classical Stefan problem basic concepts, modelling, and analysis*. Elsevier, Amsterdam; Boston.
- [37] Foong, C.W., Nydal, O.J., Løvseth, J., 2011. Investigation of a small scale double-reflector solar concentrating system with high temperature heat storage. *Applied Thermal Engineering* 31, 1807–1815.
- [38] Mehling, H., Cabeza, L.F., Yamaha, M., 2007. Phase change materials: application fundamentals, in: H.Ö. Pakso (Ed.), *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*, Springer.
- [39] Dutil, Y., Rouse, D., Lassue, S., Zalewski, L., Joulin, A., Virgone, J., Kuznik, F., Johannes, K., Dumas, J.-P., Bédécarrats, J.-P., Castell, A., Cabeza, L.F., 2014. Modeling phase change materials behavior in building applications: Comments on material characterization and model validation. *Renewable Energy* 61, 132–135.

## Phase change materials in the building fabric

### 2.1 Introduction

As the focus of building sector shifts toward sustainability with emphasis in energy efficiency, more attention is placed on the thermal performance of the building envelope. As a result, a new generation of building materials with high thermal performance is currently being developed. These materials are evolving faster today than at any time in history challenging existing methods of characterizing their thermal behavior and leading to an evolving development and application of new and improved test and modeling methods.

This is one of the main challenges which researchers in the field of PCM enhanced building materials are facing. The last decade has seen the development of a great number of novel PCM materials and components for building applications. The PCM technology has been combined with several building products including wallboards, floor tiles, ceilings, concrete etc. with the aim to increase their thermal mass. Kalnæs and Jelle [1] performed an extensive review of commercial state-of-the-art products with various potential areas of use for PCMs in building applications. They identified that PCM wallboards and tiles are particularly interesting materials because they can be added to the building with fairly little alterations to the current construction practices.

Today the chemical giant BASF produces and provides microencapsulated PCMs to other companies to incorporate into a range of building materials, including ceiling panels, aerated concrete blocks, and drywalls. Knauf in Europe and National Gypsum in North America use BASFs' microcapsules to produce PCM enhanced gypsum boards with different phase change temperatures. The chemical company DuPont has a different strategy: they produce shape a stabilized phase change wallboard for use as heat absorbing panel that it markets in Europe. The introduction of these products in the market shows that wallboards and concrete incorporated with PCMs is a promising technology.

On the other hand the successful integration of the new products in the building fabric for the improvement of the thermal comfort is a complex issue. The utilization of the enhanced thermal mass requires consideration at the outset of the building design process when the specifications for the building type, orientation and fabric are being established. The dynamic thermal behavior of all PCM enhanced materials is essential for the design process. Therefore, the experimental characterization of PCM building products is of critical importance.

This chapter, after a brief introduction to the phase change theory, terminology, and materials will focus on PCM enhanced concrete and wallboards. The state of the art and the current developments on these materials will be discussed. Their thermal characterization will be also addressed. In doing so, current measurement methods of thermal conductivity and

thermal storage properties are introduced and commented. The main problems of these methods in PCM characterization are exemplified using measurement data and results obtained from the literature.

## 2.2 Theory and materials

Before this chapter further proceeds with the current developments on the incorporation PCMs in building elements and their thermal characterization, the basic theory of PCM technology needs to be explained.

### 2.2.1 Basic definitions

#### *Specific heat capacity at constant pressure ( $C_p$ ) – Sensible heat*

The specific heat capacity at constant pressure,  $c_p$ , is defined as the quantity of heat required to raise a unit mass of homogeneous material one unit of temperature with pressure held constant. It is expressed as energy per unit mass per unit change in temperature (J/kgK).

The heat exchanged by a material that changes its temperature by  $\partial T$ , but leaves unchanged certain other macroscopic variables such as pressure and state is called sensible heat. It is the product of specific heat capacity and temperature difference. For solid and liquid materials with negligible change in volume the following relation stands between the sensible heat,  $q$ , the enthalpy,  $h$ , and the specific heat capacity at constant pressure:

$$c_p = \frac{\partial h}{\partial T} = \frac{\partial q}{\partial T} \quad \text{Equation 2.1}$$

#### *Latent heat*

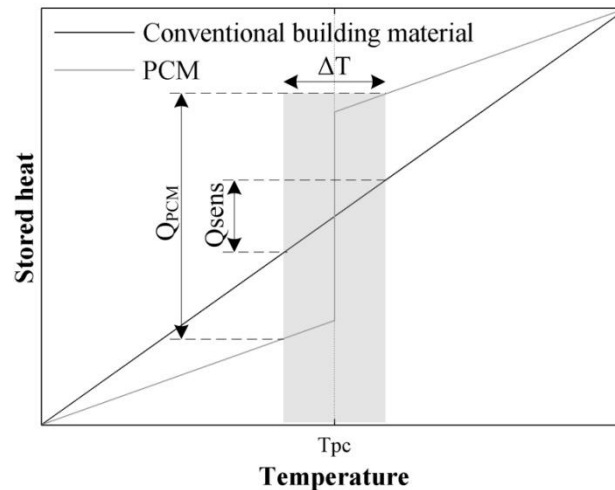
Latent heat is the energy absorbed or released by a substance or a system during a constant temperature process. The theory of latent heat was introduced in 1761 by the Scottish physician and chemist Joseph Black. He deduced that the application of heat to ice at its melting point does not cause a rise in temperature of the ice/water mixture, but rather an increase in the amount of water in the mixture. Additionally, Black observed that the application of heat to boiling water does not result in a rise in temperature of a water/steam mixture, but rather an increase in the amount of steam. From these observations, he concluded that the heat applied must have combined with the ice particles and boiling water and become latent.

The specific latent heat,  $L$  (J/kg), expresses the amount of energy in the form of heat ( $Q$ ) required to completely affect a phase change on a unit of mass ( $m$ ):

$$L = \frac{Q}{m} \quad \text{Equation 2.2}$$

Throughout this thesis the term latent heat is used instead of specific latent heat for brevity.





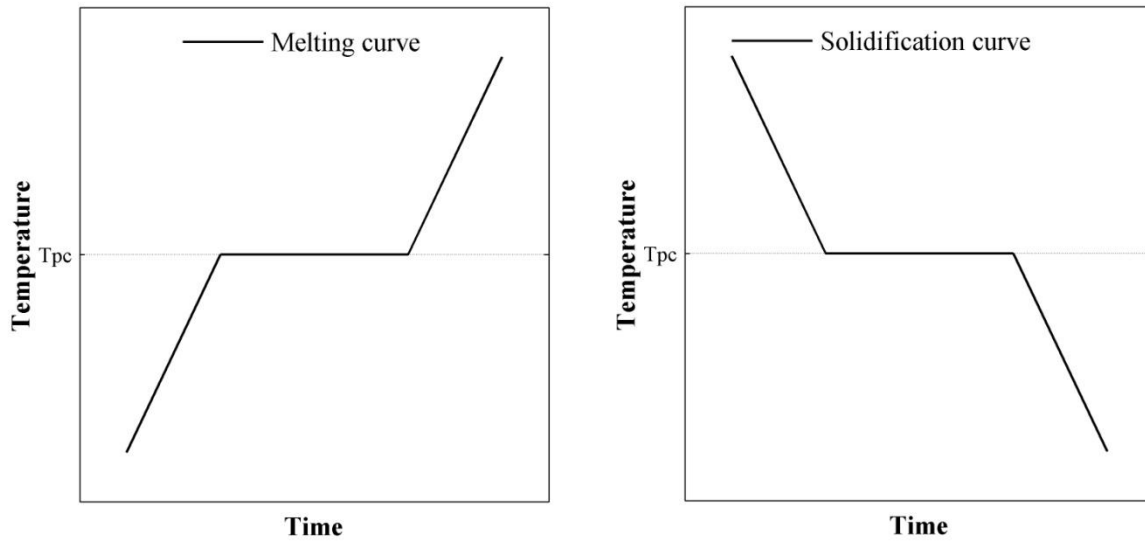
**Figure 2.1:** Comparison of the stored heat for a certain temperature difference  $\Delta T$  in a conventional and a PCM enhanced building material.

### *Thermal mass*

The thermal mass of a building material, in a general sense, is a property that describes the ability of the material to store and later release heat. It can function in several different ways depending on the approach (passive or active) and the season. For example in winter, solar and internal heat gains absorbed by the thermal mass during the day may be released slowly back to the indoor air at nighttime covering part of the heat load of the building and preventing overheating and discomfort during the high solar radiation periods at daytime. During summertime, the thermal mass of the building can store part of the indoor heat gains as well as delay the heat transfer from outside to inside, thus reducing (or shifting to a later time) the peak cooling load of the building.

The thermal mass of conventional building materials is directly proportional to their mass and specific heat capacity. For a given building envelope configuration the specific heat capacity of the materials is fixed. The only way of increasing its heat storage capacity is to increase its total mass resulting to heavier constructions with increased volume. However, the current trend in the building sector is lightweight low-volume constructions. In this regard, the incorporation of phase change materials (PCMs) into the building fabric forms an attractive solution. PCMs have the potential for storing much larger amounts of thermal energy per unit mass or unit volume, compared to conventional building materials like gypsum boards and concrete, by storing the thermal energy as latent rather than as sensible heat (Figure 2.1).

The incorporation of PCMs in a building component results in an additional heat storage/release term namely the latent heat. Ideally, the latent heat is absorbed or released from the PCM isothermal during the process of phase change. In practice, phase change takes place inside a temperature region called melting range in the case of solid to liquid transformation or solidification range in the case of liquid to solid transformation.



**Figure 2.2:** Temperature of an ideal PCM during melting and solidification versus time.

### **Supercooling (subcooling)**

The term supercooling or subcooling refers to the process of cooling a liquid below the solid-liquid equilibrium temperature without any formation of the solid phase. Supercooling when only one phase is present is called one-phase supercooling. Supercooling in the presence of both solid and liquid is two-phase supercooling. The amount of supercooling depends upon the particular material and the environment surrounding it. The best way to reduce supercooling is to ensure that all of the original crystalline material does not melt. Crystalline seeds present in the melt tend to nucleate the solid phase when heat is removed. Nucleating catalysts are available for some salt hydrate phase change materials.

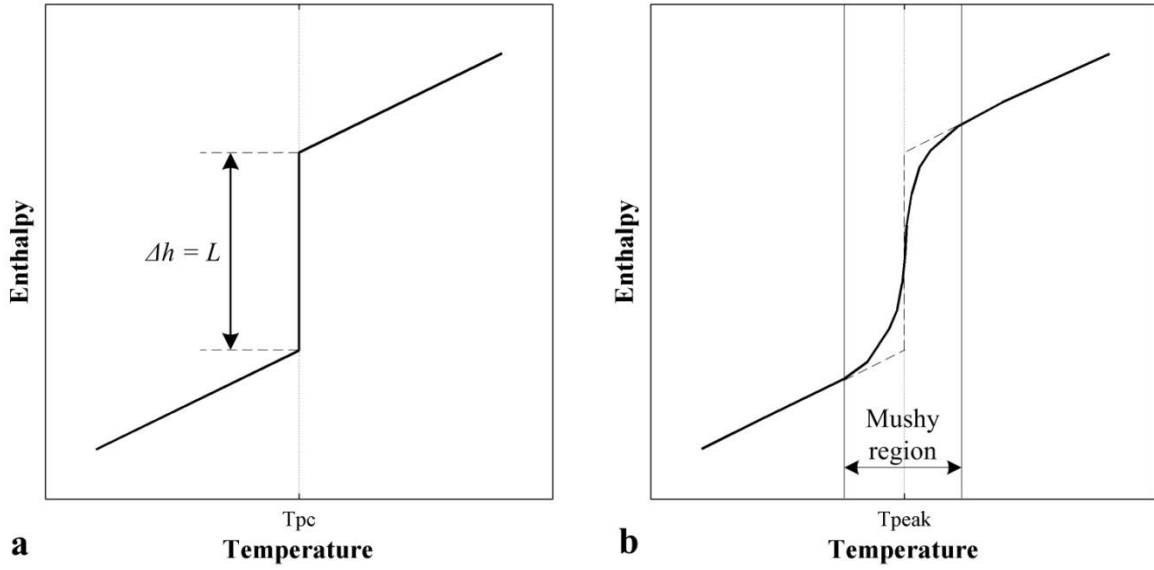
### **2.2.2 Equations and diagrams**

For ideal PCMs (e.g. pure crystalline substances and eutectics), melting, nucleation and solidification occur at the same temperature (Figure 2.2), namely the phase change temperature  $T_{pc}$ . Thus an ideal PCM can be fully described by four scalar values, namely the specific heat capacity of the liquid and solid phases ( $C_{p,liq}$  and  $C_{p,sol}$ ), the phase change enthalpy or latent heat ( $L$ ) and the phase change temperature,  $T_{pc}$ . The heat,  $q$ , stored between a temperature below ( $T_{low}$ ) and a temperature above ( $T_{high}$ ) the phase change temperature is equal to the enthalpy change ( $\Delta h$ ) as expressed by Equation 2.3:

$$\Delta h = h(T_{high}) - h(T_{low}) = c_{p,sol}(T_{pc} - T_{low}) + L + c_{p,liq}(T_{high} - T_{pc}) \quad \text{Equation 2.3}$$

Expressing the enthalpy,  $h$ , as a function of temperature gives:

$$h(T) = h_0 + L \cdot H(T - T_{pc}) + \begin{cases} c_{p,sol} \cdot T & , T < T_{pc} \\ c_{p,sol} \cdot T_{pc} + c_{p,liq} \cdot (T - T_{pc}) & , T > T_{pc} \end{cases} \quad \text{Equation 2.4}$$



**Figure 2.3:** Enthalpy as a function of temperature for (a) an ideal PCM and (b) a real PCM.

with  $H(T-T_{pc})$  being the Heaviside function. As shown in Figure 2.3a, the phase change temperature has a sharply defined value resulting to an enthalpy that is not a unique function of temperature.

Equation 2.3 can be reformulated as:

$$\Delta h = c_{eff} (T_{high} - T_{low}) \quad \text{Equation 2.5}$$

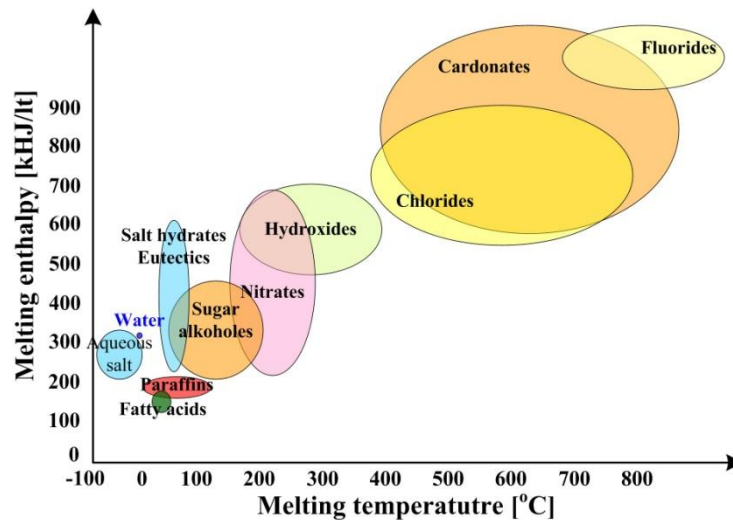
with  $c_{eff}$  being an artificial property namely the effective specific heat capacity. This property can fully describe the thermal storage behavior of PCM because it gives the heat stored or released by the PCM for any given temperature change.

Combining Equation 2.3 and Equation 2.5 the effective specific heat capacity of an ideal PCM is expressed as:

$$c_{eff} = L \cdot \delta(T - T_{pc}) + \begin{cases} c_{p,sol}, & T < T_{pc} \\ c_{p,liq}, & T > T_{pc} \end{cases} \quad \text{Equation 2.6}$$

In the above equation  $\delta(T-T_{pc})$  is the Dirac delta function.

In reality, PCMs used in building applications melt in a more or less wide temperature range. Their enthalpy function follows a smooth curve from the linear behavior of the solid phase, with gradient  $C_{p,sol}$ , to the liquid phase also with a linear dependence of slope  $C_{p,liq}$  (Figure 2.3b). Therefore, between the liquid and the solid, a mushy region – with a width dependent on the physical properties and the dynamic of the system – is observed.



**Figure 2.4:** Classes of PCMs with regard to their typical melting range and melting enthalpy [21].

As will be discussed in chapter 6, from the numerical modeling point of view, it is useful to express the enthalpy and the effective heat capacity with an appropriate analytic function. The ramp or square shaped functions ([2] and [3]) can serve as simple representations of the effective heat capacity while exponential and more complex functions may be used in order to increase the accuracy of the models [4] and [5].

### 2.2.3 Phase change materials

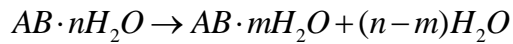
Over the last fifty years a wide variety of materials, including hydrated salts, paraffin waxes, fatty acids, eutectics of organic and non organic compounds and polymers have been considered as potential PCMs. Many review papers [6] - [16] and several books [17] - [20] collected and organized these materials in several different classes. Figure 2.4 presents the classification proposed by ZAE [21] and adopted by most of the researchers. Since the temperatures involved in building applications vary from 0°C to 90°C the classes of interest are the salt hydrates, the paraffins and the fatty acids.

#### *Salt hydrates*

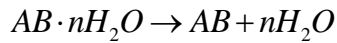
Salt hydrates are inorganic salts containing a definite number of water molecules forming crystalline structures with general formula  $AB \cdot nH_2O$ . They are popular PCMs due to their high latent heat combined with low cost. The key features of salt hydrates are:

- High phase change enthalpy per unit weight and volume
- Small volume change upon melting
- Most of the PCMs in this category have incongruent melting and subsequent gradual lack of reversibility (some exceptions are  $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ ,  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  and  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ )
- Relatively high thermal conductivity
- Significant supercooling
- Corrosiveness
-

The main drawback to this type of PCMs is that generally they melt incongruently to form a new solid phase different from the initial salt:



or



After the solidification of a salt hydrate having an incongruent melting, three phases are in equilibrium: two solid phases and a liquid phase of a saturated solution of the salt. Due to the incomplete solubility, the lower hydrate is usually separated from the rest of the solution so that it is unavailable for recombination with water. This phenomenon, also known as phase segregation, results in lack of reversible melting and freezing.

Another important problem common to salt hydrates is that of supercooling. In order to achieve a reasonable rate of nucleation, the hydrated salt has to be cooled to temperatures significantly lower than the melting ones. Hence, the thermal energy instead of being discharged at the expected phase change temperature is discharged at much lower temperatures.





Over the last decades several approaches were developed in order to overcome the above shortcomings. It was found that by adding viscosity modifiers, nucleating agents, and other stabilizers the phase change properties of salt hydrates can be significantly improved [22] and [23]. Today a wide variety of products at different phase change ranges are available. However, these products cannot be directly added in the building materials since microencapsulation of salt hydrates is not possible yet. Moreover, even if the cost of salt hydrates is very low compared to the other PCM classes (i.e. the average cost of calcium chloride is €0.13 - €0.20/kg [24].) the cost of additives and encapsulation increase the final cost of the products.

### ***Paraffin based PCMs***

Paraffin waxes were among the first materials to be selected for PCM technology. They are mixtures of mostly straight chain (normal) paraffins. Normal paraffins of type  $C_nH_{2n+2}$  are a family of saturated hydrocarbons with very similar properties. All of the series below pentane ( $C_5H_{12}$ ) are gases at ordinary temperatures. Those between  $C_5$  and  $C_{15}$  are liquids, and the rest are waxy solids. They usually melt at higher temperatures than branched chain structures.

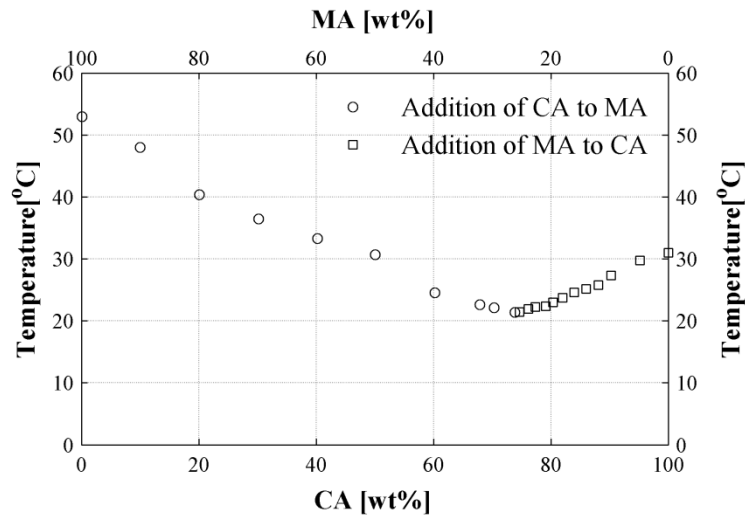
The chemical properties of paraffins are governed by structural considerations. The normal straight chain and the symmetrically branched ones are the most stable [25]. The paraffins with even numbers of carbon atoms are more widely used than those with odd numbers of carbon atoms because they are more available, more economical, and generally have higher heats of fusion. The melting point tends to increase with molecular weight.

**Table 2.1:** Some of the most popular commercially available PCM products.

Product Company	Phase change temperature [°C]	Latent heat [kJ/m <sup>2</sup> ]	
DS 5001 BASF	26	110	
DS 5008 BASF	23	100	
RT 22 Rubitherm	22	200	
GR-41 Rubitherm	41	57	

Paraffins are noted for their low thermal conductivities. The key properties of paraffins are as follows [26]:

- Wide melting point selection (-5°C to 66°C)
- Flammable
- Non toxic
- Non corrosive
- Chemically inert and stable below 500°C - above this temperature complex reaction occur such as dehydration, cracking, aromatization, etc.
- Low subcooling
- Low volume change on melting
- Low vapor pressure in the melt
- Density ranges from 700 to 770 kg/m<sup>3</sup>
- Low thermal conductivity



**Figure 2.5:** Melting temperature of CA – MA mixture versus weight combination of the components [27].

The price of paraffins increases with the purity. Pure paraffin wax (>99%) is more expensive than technical grade (90 % –95%). The current cost of paraffin wax is €1.7 - €2.2/kg (2013). The estimated cost of microencapsulation for paraffins is ca. 45 % - 65% of the total cost of the paraffin PCM [24].

Due to cost consideration, only technical grade paraffin mixtures may be used as PCMs in latent heat storage systems [10]. Differential scanning calorimetry (DSC) has shown that technical grade paraffin waxes do not show any indication that thermal cycling can significantly degrade its thermal performance Table 2.1 lists some commercially available technical grade paraffin based PCM products, which are essentially, paraffin mixtures and are not completely refined oil.

### ***Fatty acids***

Fatty acids are represented by the chemical formula  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n} \text{COOH}$ . They have attracted the attention of many scientists as promising materials for thermal energy storage since they are produced from agricultural sources, not petroleum. They have storage densities very similar to paraffins, and like paraffins their melting temperatures increase with the molecular weight. Although chemically stable

upon cycling, they tend to react with their environment because they are acidic by nature. They are relatively cheap and used in large scale in various fields.

The most commonly used fatty acids in PCM technology are capric acid (CA), lauric acid (LA), myristic acid (MA), palmitic acid (PA) and stearic acid (SA). Their melting points range from ca 43°C to 69°C. However their random blends and eutectics melt in lower temperatures appropriate for low temperature building applications. Karaipekli and Sari [27] for example prepared mixtures of CA and MA with melting temperatures as low as 21°C (Figure 2.5).

Due to the high phase change temperature, corrosiveness, bad odor and sublimation during heating process of fatty acids, some researchers replaced them with their derivative fatty acid esters which can be obtained via the esterification of fatty acids with alcohols. An extensive

review on fatty acids and their esters used for PCM purposes has been written by Yuan et al. [28]. Kenisarin [14] summarized the results of previous investigations on transition temperatures, heat of fusion, heat capacity, and thermal conductivity, long-term characteristics of many fatty acids, their compositions, and compounds.

The cost of fatty acid PCMs such as stearic acid, palmitic acid, and oleic acid are €1.5 – €1.6/kg, €1.7 – €1.8/kg, and €1.8 – €1.9/kg, respectively [24]. Entropy Solutions Inc. quotes \$1.7 – \$5.5/kg for its commercial volume organic PCM products. Chemical components for Entropy's products are derived from agricultural sources like beef tallow, palm oil, coconut oil and soybean oil.

## 2.3 Incorporation into building elements

During the 1980s, several types of bulk PCMs were researched and marketed for active and passive solar systems in buildings. However, the relatively low heat exchange area that most of the bulk – based storage systems provided was inadequate to provide full charging and discharging of the latent heat of the PCMs. On the contrary, PCMs dispersed into building elements offer large heat exchange area and additionally they can benefit from the large areas of walls, ceilings and floors of a building.

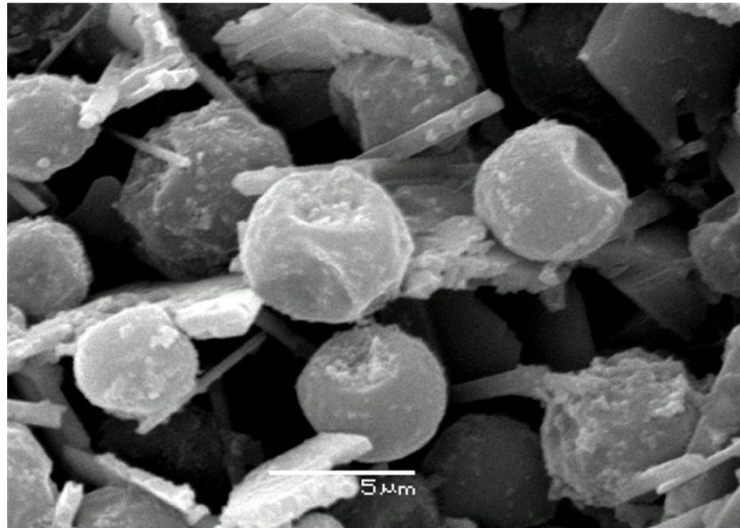
PCM enhanced wallboards like gypsum boards or SS – PCM panels can substitute ordinary wallboards during the construction or the renovation of a building thereby increasing its thermal mass. PCM enhanced concrete can also replace part of the ordinary concrete in thermally activated construction concepts. As these materials appear mainly in the form of flat panels and slabs in the building envelope the dynamic heat flow meter apparatus is ideal for their laboratory thermal characterization. Therefore, this thesis will be developed around these materials.

### 2.3.1 PCM enhanced wallboards

PCM enhanced wallboards, one of the most popular PCM applications, have been in the focus of research for the last three decades [29]. Several experimental studies performed in various climatic conditions have shown that their application in a building envelope may cause peak-hour load reduction and shifting of the peak-demand time resulting in annual energy savings up to 20% [30] and [31].

The first attempts to incorporate PCMs into wallboards involved the immersion of regular gypsum board samples at room temperature into containers of liquid PCM at elevated temperatures. Shapiro et al. [32] tested two mixtures of bio-based PCMs (fats and oils) using this method. They produced wallboards with melting temperature near 18°C, freezing temperature at ca. 22°C and thermal storage capacity up to 250kJ/m<sup>2</sup> (for a 4°C temperature interval). A few years later, Feldman et al. [33] examined the feasibility of incorporating a typical PCM (butyl stearate) in the early stage of gypsum board production process by directly introducing the PCM into the wallboard production line at the point where the other ingredients are mixed. The resulted energy storing wallboard had a ten-fold increase in capacity for storage and discharge of heat when compared with conventional gypsum wallboards.





**Figure 2.6:** SEM image of a commercial gypsum board with microencapsulated PCM [36].







In the mid 2000s, the advances in the technology of micro-encapsulation led to a significant improvement of the gypsum based PCM enhanced materials and the first products were made available in the market. Since then, PCM enhanced gypsum wallboards were extensively researched. Koschenz and Lehmann [34], developed a thermally activated ceiling panel by mixing microencapsulated PCM and gypsum. They demonstrated by means of simulations and laboratory tests that a 5 cm layer of the mix would suffice to maintain a comfortable room temperature in standard office buildings. Schossig et al. [35] investigated the use of gypsum boards containing PCM microcapsules on interior walls to prevent overheating and reduce the cooling load in summer. Figure 2.6 presents a SEM image of a commercial PCM gypsum board. The PCM microcapsules are clearly observed between the gypsum crystals and the reinforcement fibers [36].

At about the same time, the advances in the field of shape stabilized PCMs (SS – PCMs) [37], [38] and [39], allowed the development of wallboards with significantly higher PCM content. Kuznik et al. [40] investigated the application of such panels in the building fabric in order to enhance the thermal behavior of lightweight internal partition walls. They focused on the optimization of the panel thickness. In another study [41], a SS – PCM panel was tested in a full scale room completely controlled. The external temperature and radiative flux simulated a summer repetitive day. The panel was found to significantly reduce the room air temperature fluctuations especially when overheating occurred.

Today, a wide range of PCM wallboards with different dynamic thermal properties such as phase change temperature, latent heat, sub-cooling, and hysteresis are available for building envelope applications. Table 2.2 presents some products currently available in the market.

As it can be seen, the information provided by the producers is limited and sometimes unavailable. However, in order to accurately predict the energy performance of a building component containing a specific PCM, it is critical to precisely know the dynamic thermal properties of the component [42], [43] and [17].

**Table 2.2:** Some of the most popular commercially available PCM wallboards.

Product Company	Phase change temperature [°C]	Latent heat [kJ/m <sup>2</sup> ]	
Alba balance Rigibs	23/25	291/306	
PCM clayboard EBB	23/25		
Comfortboard Knauf	23	330	
GeoBlue Thermacool			
Energain DuPont	18-24	515	
ThermalCore National Gypsum	23	250	

### 2.3.2 PCM enhanced concrete

Concrete is the second most widely produced substance on earth, after drinking water. It is extensively used for residential as well as for commercial construction. In moderate climates, the relatively large thermal mass of concrete building elements can be an advantage, as they store energy during the day and release it at night, reducing the need for auxiliary cooling/heating. However, the energy storage capacity of concrete can be further increased by the incorporation of phase change materials (PCMs) into the concrete mixture [].

Hawes et al. introduced the idea of increasing the thermal mass of concrete by immersing concrete blocks in liquid PCMs [44], [45] and [46]. They found that autoclaved blocks provide a good medium for incorporation for three different types of PCMs: butyl stearate – a fatty ester, dodecanol – a superior alcohol and polyethylene glycol – a relatively low molecular weight polymer of ethylene glycol. However, this method of direct incorporation of the PCM in the concrete matrix needs additional treatment on the surface of the products to prevent PCM from flowing out and pollute the surrounding environment. Moreover, the amount of PCM absorbed in the concrete is relatively low.

In order to overcome these issues Zhang et al. proposed a two step procedure for the production of thermal energy storage concrete [47]. In the first step the PCM is absorbed in the high porosity of appropriately selected porous materials. Next, these materials are used as aggregates for the production of normal concrete. This way the high density cement based material surrounds the porous aggregates preventing the outflow of the PCM.

Another way of preventing the leakage of PCM and avoiding possible interaction of the PCM with the concrete matrix is the use of microencapsulated PCMs. This idea was first examined under the EU funded project MOPCON that started in 2003 and ended in 2005. The commercial microencapsulated PCM Micronal, with a melting point of 26°C and phase change enthalpy of 110 kJ/kg was successfully incorporated in concrete resulting to a material with compressive strength over 25 MPa and tensile splitting strength over 6 MPa. The good mechanical properties of the developed concrete allowed the construction of a mockup building in Spain containing 5% PCM in the south, west and roof walls. Cabeza et al. [48] investigated the effect of the PCM on the thermal behavior of the mockup, reporting a significant reduction and shifting of the internal maximum temperature in comparison to an identical reference construction without PCM.

Entrop et al. [49], investigated the direct application of PCMs on concrete floors. The main objective of their study was to add to the experience on how PCMs embedded in concrete floors can help in heating living rooms during the evening and early night in a moderate climate by only making use of solar irradiation as a source of thermal energy. It was demonstrated that PCMs can effectively store thermal energy in a constructional context without applying mechanical systems.

However, despite the investigations of full scale performance there is almost no research available on determining the thermal and physical properties of concrete and microencapsulated PCM mixtures. The currently available measuring methods are inappropriate in the case of concrete containing big aggregates particles. Therefore new characterization methods are needed.

## 2.4 Thermal characterization of PCMs

The efficient utilization of PCMs in building materials and components for enhancing the building's thermal performance is in a great extent depending on the thermal properties of the PCMs and the PCM enhanced materials. The accurate determination of the heat storage characteristics is essential for the optimal design of PCM applications. In addition, test data of these properties are necessary for whole-building simulations in order to assess potential energy savings and enable cost analysis and energy code work. Such simulations will not be valid if the used material data are not describing its thermal behavior accurately.

The most important thermal characteristics of heat storage materials are their heat capacity and the thermal conductivity as a function of temperature. In principle it seems to be easy to characterize PCMs since there is equipment available to determine all the needed parameters. Unfortunately the strong dependence of the thermal properties with temperature inside the phase change temperature range influences the accuracy the results. In the following, the most widely used methods for the experimental determination of PCMs' thermal properties are described and their limitations are explained and discussed.

### 2.4.1 Measurement of thermal conductivity

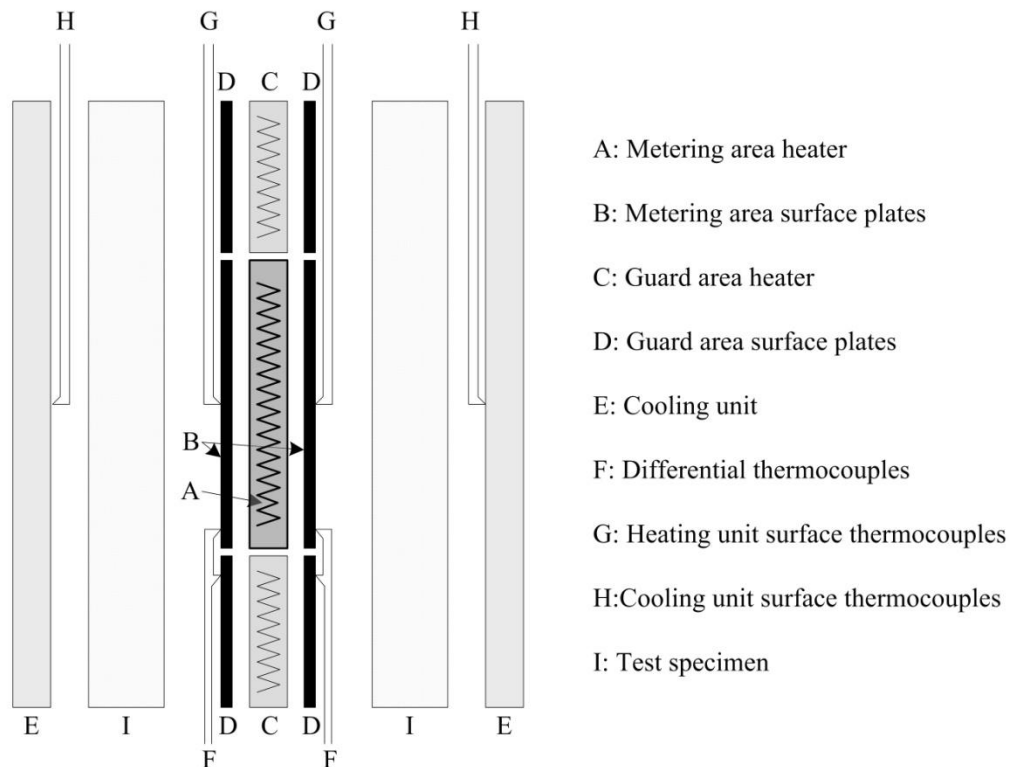
The thermal conductivity of PCM enhanced building materials is a property of great importance significantly affecting the charging and discharging rates of thermal energy in the building fabric. Therefore, enhancement and measurement of the thermal conductivity of PCMs has been the focus of numerous studies [50], [51] and [52]. The methods utilized fall into two categories: the steady state methods and the transient methods.

Most of the transient methods have achieved more popularity for the thermal characterization of PCMs than steady-state methods. The reason is that transient techniques generally require much less precise alignment, dimensional knowledge and stability. Furthermore, most of the techniques can be rapidly applied to the test specimen and measure the thermal conductivity value within a few minutes. On the other hand, the simple theory behind steady-state methods provides the ability of the development of customized instruments adjusted to the specific needs of the materials examined.

#### *Guarded hot plate*

The guarded hot plate (GHP) is a widely used steady state absolute method for the measurement of thermal conductivity values up to 1 W/mK. The method requires flat, homogeneous or homogeneous porous specimens as defined in ISO 9251 [53]. It can also be applied to inhomogeneous materials as long as the size of any inhomogeneity has dimensions smaller than one-tenth of the specimen thickness.

The method, the design and the correct operation of a guarded hot plate is extensively described and analyzed in ISO 8302 [54] and ASTM C177 [55]. The core of the apparatus is a flat, electrically heated metering section surrounded on all lateral sides by a guard heater section controlled through differential thermocouples.



**Figure 2.7:** Schematic diagram of a two specimen guarded hot plate apparatus [56].

The metering and guard plate constitute a planar heat source (hot plate) applied over the hot face of the specimen. The temperature of the other face of the specimen is adjusted with the use of a thermo-regulated, isothermal surface (cold plate or cooling unit) in order to achieve a constant temperature gradient and consequently a unidirectional and uniform, steady state heat flow. The most commonly used configuration is the two-specimen apparatus where the heating unit is placed between two nearly identical specimens, symmetrically arranged, as shown in Figure 2.7 [56].

Despite the fact that GHP is the most accurate and reliable method it has not been widely used for PCM studies. The major drawback is the high cost of the commercially available devices and the complex nature of its design and construction that requires a background of knowledge in different scientific fields (e.g. electrical and temperature measurements, control systems, heat transfer mechanism in materials).

Ahmad et al. [57] used a GHP apparatus in order to measure the thermal conductivity of a PCM incorporated gypsum board. The used PCMs were incorporated in granulates having a diameter of 1–3 mm and containing ca. 35 wt% of paraffin. The measured values were compared with theoretical estimations using different classical models. They found that the theoretical values underestimated the experimental ones.

### ***Heat flow meter method***

Heat flow meter method is a comparative method for the measurement of thermal conductivity since specimens of known thermal transmission properties shall be used to calibrate the apparatus. The properties of the calibration specimens must be traceable to an absolute measurement method (e.g. GHP method). To meet the requirements of this test

method the thermal resistance of the test specimen shall be greater than  $0.10 \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ . The method requires flat, homogeneous or homogeneous porous specimens. It can also be applied to inhomogeneous materials as long as the size of any inhomogeneity has dimensions smaller than one-tenth of the specimen thickness.

The method, the design and the correct operation of a heat flow meter is extensively described and analyzed in ISO 8301 [58] and ASTM C518 [59]. The heat flow meter apparatus establishes steady state one-dimensional heat flux through a test specimen between two parallel plates (heating/cooling units) at constant but different temperatures. By appropriate calibration of the heat flux transducer(s) with calibration standards and by measurement of the plate temperatures and plate separation distance, Fourier's law of heat conduction can be used to calculate thermal conductivity or thermal resistance.

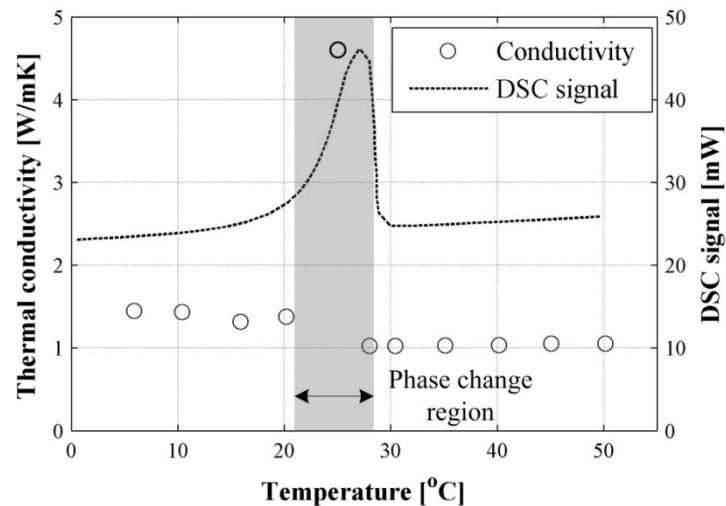
The most commonly used configuration is the single specimen symmetrical configuration where a heat flux transducer is placed on both plates. A guarded version of the method has been also developed and described in ASTM E 1530 [60]. This test method is similar in concept to heat flow meter method, but is modified to accommodate smaller test specimens, having a higher thermal conductance. Thus, edge heat losses shall be controlled, using edge insulation, or a guard heater, or both.

A very large variety of testing instruments using the HFMA method have been constructed and successfully used for the study of PCMs. However, to the author's knowledge, only in one study the thermal conductivity was measured inside the phase change range [61].

### ***Transient hot wire method***

The principle of the thermal conductivity measurement using transient methods is discussed in detail by Wakeham and Assael [62]. It always involves the measurement of the temperature response of a probe introduced in a specimen when a predefined, low level thermal excitation is applied. The main problem that arises due to the transient nature of these methods is that the locally induced thermal energy may be partially absorbed by the PCM due to phase change process resulting to modification of the temperature response and erroneous values

This problem could be avoided by limiting the dissipation of heat to the specimen especially for temperatures near the phase change range of the specimen. On the other hand, low thermal power values would result to weak temperature responses and increased measuring errors. Therefore, the feasibility of the unsteady test method for application in PCMs should be verified via both theoretical and experimental analysis.

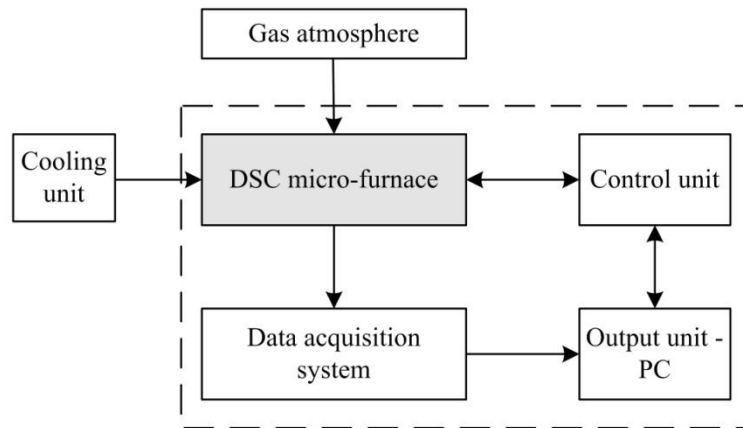


**Figure 2.8:** Thermal conductivity of a PCM measured by means of a transient technique [63].

The transient hot-wire method is a well established, transient absolute method that has been widely applied for the measurement of thermal conductivity of a variety of different materials, such as gases, liquids, solids, and nanofluids [64]. The principle of the method has been introduced by Healy et al. [65]. It uses the heat conduction equation with the following assumptions: (i) the hot-wire is regarded as a line heat source, which implies that the length of the wire is infinite compared with the radius, the effects of the finite heat capacity and size of the hot-wire are both negligible, and the test sample is infinite large compared with the radius of the hot-wire; (ii) the heat loss is negligible, therefore the effects of convective heat transfer and radiative heat transfer are neglected, and (iii) all the heat generated by the electric heating of the hot-wire is absorbed by the test sample.

The international standards describe three variations of the method. The techniques in ISO 8894-1 [66] and ISO 8894-2 [67] are based on the measurement with a thermocouple of the temperature increase of either a linear heat source (cross array method) or at a certain location at a specified distance from a linear heat source (parallel method). The technique in ISO 8894-1 [68] and in ASTM C1113 [69] involve an integral temperature measurement over the length of the hot wire (resistance thermometer method). In all three methods the heat source and the thermocouple are located between two specimens of the tested material.

There is a wealth of experimental investigations on thermal conductivity of PCMs using the transient hot wire method. Cheng et al. [63] studied the thermal properties and thermal control effectiveness of a new shape-stabilized phase change material with high thermal conductivity and reported a remarkable rapid increase in the phase change range (Figure 2.8). The authors concluded that the method was able to provide reliable results outside the melting range but was biased inside the range due to phase change enthalpy. The same problem was reported by Wang et al. [50]. The hot wire method was successfully employed by Fan et al. [70] and Fauzi et al. [71] but only for solid state measurements while Mehrali et al. [72] measured solid and liquid phase thermal conductivity of palmitic acid/ graphene nanoplatelet composite PCM.



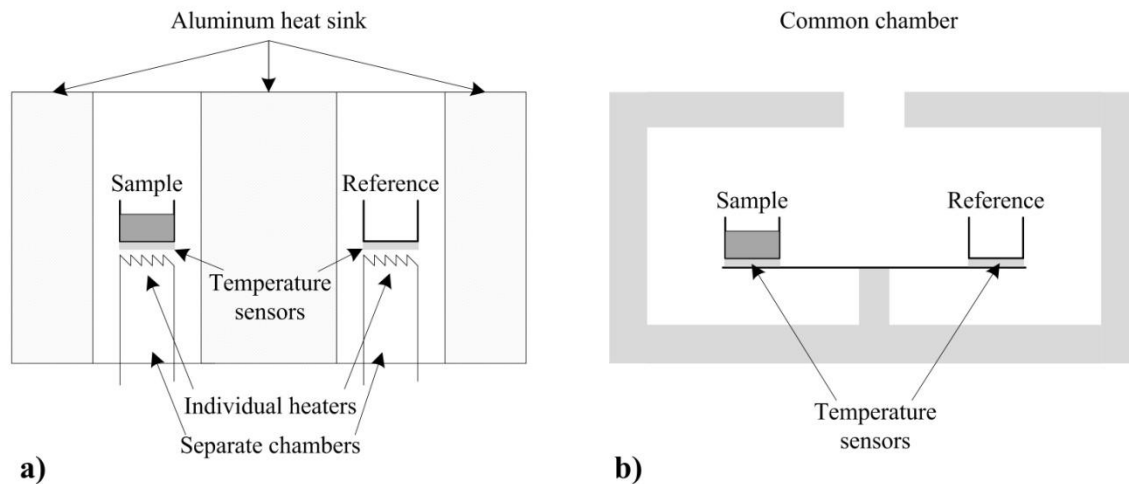
**Figure 2.9:** Schematic representation of the basic parts of a differential scanning calorimeter (DSC).

### 2.4.2 Differential scanning calorimetry

Differential scanning calorimetry (DSC) is a widely used, accessible and versatile standard method for the determination of the thermal storage properties of PCMs. The concept of the technique is simple: the temperature evolution of the sample in a small confined space is compared with the temperature of an inert reference in a symmetric position, subjected simultaneously to a specified temperature program. Figure 2.9 gives a schematic representation of the main parts of a DSC instrument [73]. The sample and the reference are contained in a well controlled space, the DSC micro-furnace. Temperature sensors and the means of heating the sample and the reference are incorporated in the furnace. The temperature control unit and the data acquisition system of the instrument are connected to a PC that analyses the measured data in order to produce qualitative results.

Most differential scanning calorimeters fall into two categories depending on their operating principle: heat flux or power compensated. Figure 2.10a shows the main features of a power compensated DSC where two independent micro-furnaces are utilized. The temperature of the sample and reference are kept at the same value via independent heating. If a heat absorbing process takes place in the sample, the sample furnace increase the heating power to keep the temperature program. The differential thermal power is the source of the instruments' signal. Regarding the heat flux DSC (Figure 2.10b), there is a single furnace. The primary signal measured is the temperature difference between the sample and the reference. If a heat absorbing process takes place in the sample, its temperature is lower than the reference temperature. Heat flow is then calculated from the temperature difference with the use of calibration constants.





**Figure 2.10:** Schematic of the furnace of a) a power compensation DSC and b) a heat flux DSC.

The PCM properties that can be evaluated with the use of the DSC technique are: the heat capacity of the solid and liquid state, the phase change temperature or the phase change range, the total phase change enthalpy and the enthalpy as a function of temperature. The measurement procedure for the determination of the total phase change enthalpy is described in ASTM E793-06 [74] and ISO 11357-3 [75]. Measurement of the heat capacity in solid or liquid state is standardized according to ASTM E1269 [76] or ISO 11357-4 [77]. The same applies for the melting temperature of PCMs that melt at a constant temperature which is addressed in ASTM E794 [78]. On the other hand, current standard tests are inappropriate in the case where phase change occurs in a wide temperature region. In these cases the shape of the enthalpy as a function of temperature and the effective specific heat capacity describe the material with much better precision.

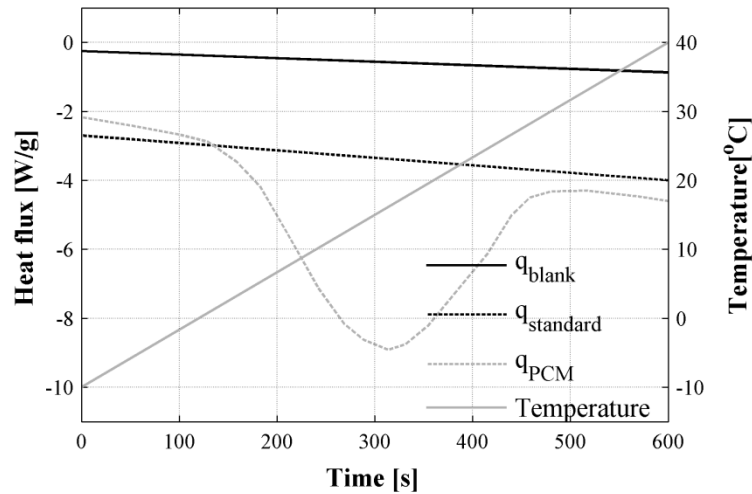
Literature suggests two different methods for the determination of the enthalpy and the effective specific heat capacity as a function of temperature by means of DSC: the dynamic method and the isothermal step method [79]. In the following these methods are briefly explained and commented.

### ***Dynamic method***

Generally, a dynamic DSC method uses heating and cooling segments at constant heating/cooling rates. Typical heating and cooling rates for dynamic calorimetry are 5 – 20°C/min. Besides, these values are suggested by the international standards. For the determination of the enthalpy or the specific heat capacity of PCMs a specified heating/cooling segment has to be repeated three times as follows:

- Heating/cooling of the empty crucible to generate the blank curve,  $q_{\text{blank}}$ .
- Heating/cooling of the standard material (e.g. sapphire) to generate the standard curve,  $q_{\text{standard}}$ .
- Heating/cooling of the PCM sample in order to measure the heat absorbed/released as a function of temperature,  $q_{\text{PCM}}$ .

Figure 2.11 shows typical curves for the three measurements.



**Figure 2.11:** Typical DSC curves for the enthalpy determination using the dynamic method.

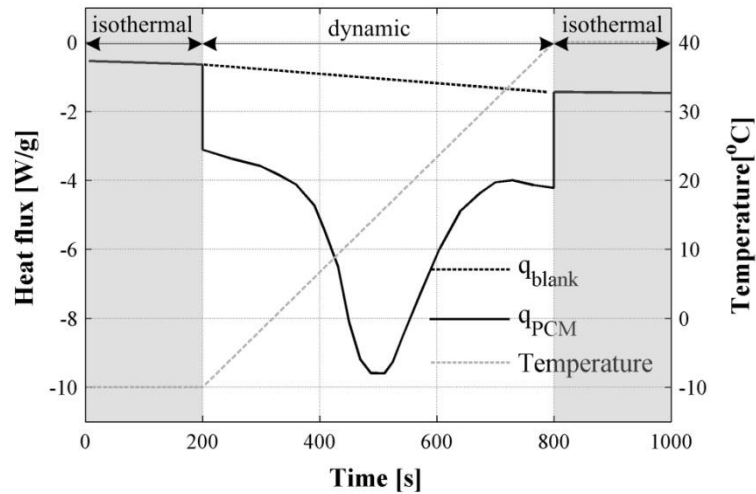
Using the results of the three measurements the effective heat capacity of the PCM can be calculated by Equation 2.7:

$$c_{eff} = \frac{q_{PCM} - q_{blank}}{q_{standard} - q_{blank}} \cdot \frac{m_{standard}}{m_{PCM}} c_{standard} \quad \text{Equation 2.7}$$

with  $m$  being the mass,  $q$  the heat flux measured by the DSC and  $c$  the specific heat capacity of the PCM and the standard material. Integration of the  $C_{eff}$  curve provides the enthalpy of the PCM (i.e. the sum of latent and sensible heat) as a function of temperature.

In the above procedure the accurate determination of the blank curve is essential for the correct determination of the enthalpy function. The measured blank curve is subtracted from the signal of the PCM and the standard material. This requires the signal of the empty crucible to be constant over a long period of time. In reality, the stability of the DSC signal is not perfect. There is a certain drift of the empty line that can be experimentally observed by repeated measurements with an empty crucible. When the standard and the PCM signals are weak, as it is the case for small heating rates and sample masses the drift of the blank curve can be in the order of magnitude of the signal resulting to large errors.

Mehling et al. [80] proposed a new measurement and evaluation procedure based on an alternative way for the determination of the blank curve. They suggested that when the measured blank curve is so sensitive to errors, and therefore of limited use, it is probably not worse to construct an artificial blank curve. The artificial curve can be determined according to ASTM E 1269, using the signals at isothermal state and connecting them as shown in Figure 2.12.



**Figure 2.12:** Determination of the  $c_{eff}$  according to Mehling et al. [80].

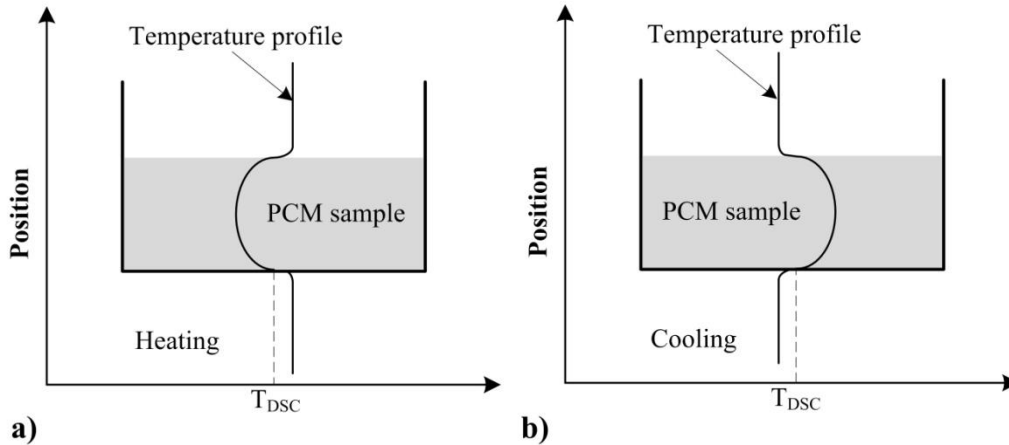
The only assumption used in the construction is the linearity of the empty line during the dynamic segment. A big advantage of the proposed method is the reduced experimental effort, as only the sample measurement has to be done and the empty line is constructed. The effective heat capacity of the PCM is calculated according to:

$$c_{eff} = (q_{PCM} - q_{blank}) / \beta \quad \text{Equation 2.8}$$

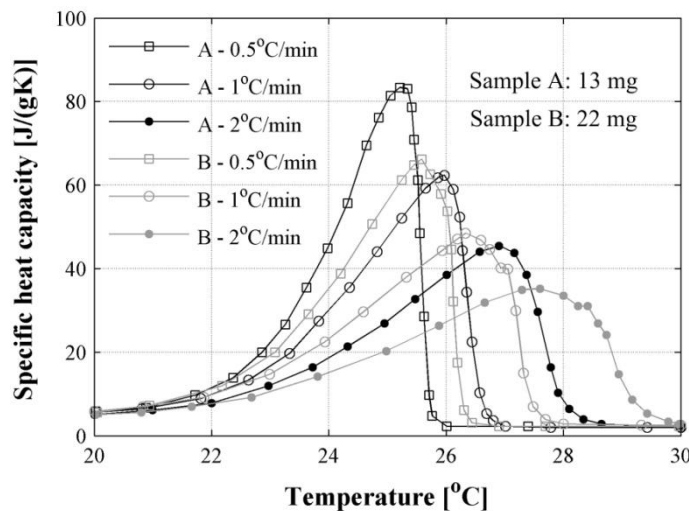
with  $\beta$  being the heating rate of the dynamic segment.

As already mentioned, the above measurement methods are not standardized and PCMs are particularly difficult samples because of the low thermal conductivity combined with extremely high thermal mass. Besides, even the standards referring to  $c_p$  measurements explicitly state that  $c_p$  measurement should not be performed inside phase change regions. The main problem of the calorimetric measurements of PCMs is that they are based on measurement of differential temperature signals. While the uncertainty of a differential temperature measurement can be very low, the crucial question is what exactly this measured temperature corresponds to [81].

Figure 2.13 presents the problem faced when measuring a PCM sample in the DSC furnace. While heat flows to or from the sample, a temperature gradient is formed inside the mass of the sample. During heating (Figure 2.13a), the temperature inside the sample is below the measured temperature at the bottom of the crucible whereas during cooling (Figure 2.13b) it is above. The temperature gradient is influenced mainly by the mass of the sample, the heating rate of the dynamic segment and the phase change enthalpy of the PCM. In the lack of detailed information about this gradient the sample temperature is assumed constant. This may introduce large errors in the measurement of enthalpy values.



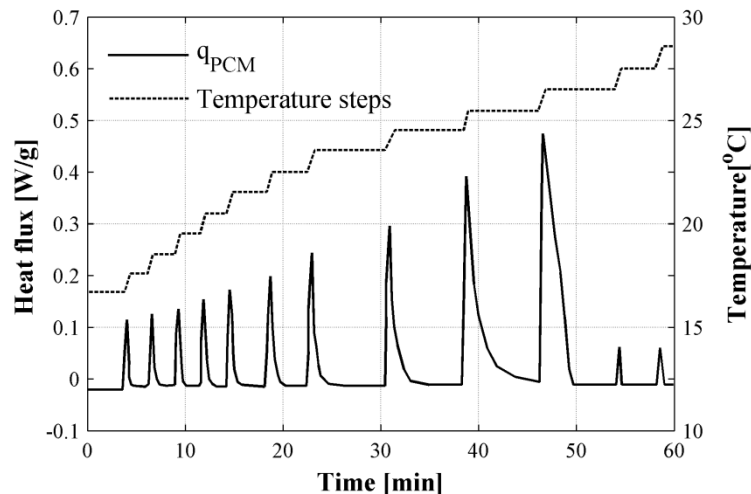
**Figure 2.13:** Temperature profile inside the sample during a DSC measurement at (a) heating mode and (b) cooling mode.



**Figure 2.14:** The effect of heating rate and sample mass on the effective heat capacity measurements by means of DSC [82].

Melhing et al [82] investigated the effect of the heating rate and the sample mass in the accuracy of DSC measurements of PCMs. In their study, the effective heat capacity of a PCM was determined with a DSC in dynamic mode using various heating rates and sample masses. It was shown that both parameters strongly influence the resulting heat capacity curve (Figure 2.14).

Focusing on the end of the  $C_{eff}$  peaks shown in Figure 2.14, a clear trend can be observed. The peak is shifted toward lower temperatures as the mass or the heating rate increases. This behavior was explained in detail by Gunther et al. [83]. When a sample is heated in the DSC furnace the temperature gradient inside the sample (Figure 2.13a) increases with increasing heating rate or sample mass. However, the temperature is measured at a single point at the bottom of the crucible holding the sample. This means that the sample temperature is overestimated during a heating segment. As a result the heat absorbed by the sample in a particular temperature is attributed to a higher temperature. The shift of the melting peak increases with increasing temperature gradient, i.e. heating rate or sample mass.



**Figure 2.15:** Typical temperature program and thermal response of the isothermal step method [84].

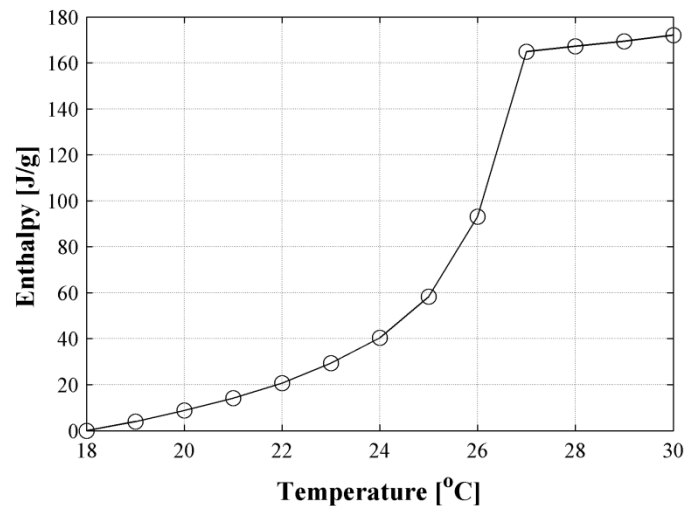
In a cooling segment the gradient is inverted (Figure 2.13b). Now, the sample temperature is underestimated and the solidification peak is shifted toward lower temperatures. In order to avoid the high temperature gradients and the associated errors it is suggested that low heating rates and mass samples should be used. However for small heating rate and sample mass the signal to noise ratio and the error of the enthalpy values increase. This limits the use of the dynamic method for calorimetry of PCMs.

### *Isothermal step method*

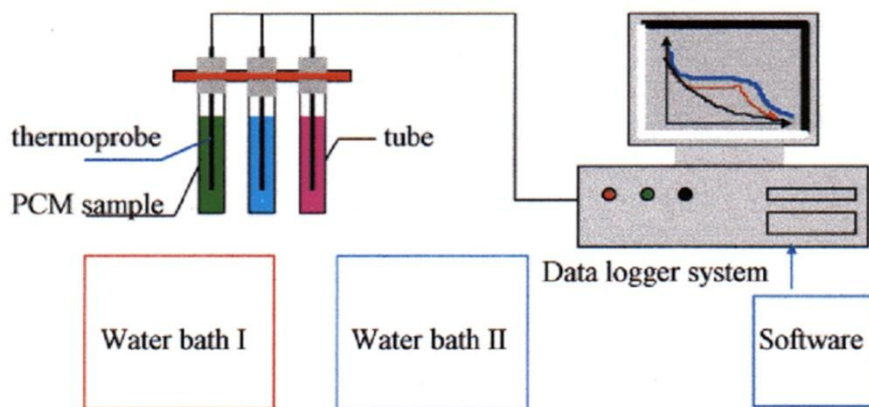
Another method for the determination of the effective heat capacity and enthalpy of PCMs as a function of temperature with the use of DSC is the isothermal step method[84]. Here, instead of a single dynamic segment small heating ramps followed by isothermal periods are employed. In the isothermal segments the temperature is kept constant until the sample reaches thermal equilibrium and the baseline is reestablished. The heat flow response of the DSC is a sequence of peaks each one followed by a near zero signal section. A typical temperature program and the resulting thermal response is shown in Figure 2.15.

Integration of the each peak area provides the energy absorbed or released from the sample during the temperature step. The value corresponds to the enthalpy difference between the two temperature levels. Starting from an initial enthalpy value  $h_0$ , the enthalpy  $h(T_i)$  at each temperature level  $T_i$  is the sum of the previous enthalpy value  $h(T_{i-1})$  and the enthalpy difference of the step. In contrary to the dynamic method, the resulting enthalpy curve is not continuous but it is rather represented by multiple sequential distinct values (Figure 2.16). Thus, the temperature resolution of the curve is equal to the step size.

A major advantage of the temperature step method compared to the dynamic method is that the uncertainty in the temperature is precisely known, because it is confined to the step size. However, very small temperature steps result in low heat flow signal compromising the precision of the measurement [83].



**Figure 2.16:** Enthalpy curve obtained by the temperature step method [84].



**Figure 2.17:** Schematic of the T-history setup proposed by Yingping and Yi [85].

With the temperature step method the influence of the heating rate and the sample mass on the measured properties is minimized. Still, for many PCMs, DSC measurements are unsuitable. The problems are mainly associated with the small sample mass and the subcooling effect. Small PCM sample may not be representative of the real composition of the material. Additionally, subcooling is often stronger in small samples. The solution to these problems is the use of larger samples in new experimental methods dedicated to PCMs.

### 2.4.3 T-history method

The T-history method was introduced by Yinping and Yi [85] and is based on the differential thermal analysis between a PCM and a reference specimen, usually distilled water. The method was quickly adopted by many researchers [ ] mainly because of its ability to test larger quantities than a DSC device combined with relatively low construction cost and simplicity. The test setup as described by Yinping and Yi is shown in Figure 2.17. Several test tubes are filled with PCM samples and one the reference material.

In the original method as proposed by Yinping, the samples and the reference material are preheated to a temperature well above the melting point of the PCMs. Next, they are

simultaneously subjected to a controlled atmosphere of temperature below the solidification point and the temperatures at the center of the tubes are recorded.

The latent heat of the material and the heat capacity of its different phases are obtained after processing the temperature history curves. Additionally, the thermal conductivity of the sample is obtained by using an inverse method on the total solidification time. The method was significantly improved by Kravvaritis et al. [86] and [87] to obtain the heat capacity as a function of the temperature.

## 2.5 Conclusions

In this chapter the basic PCM terms and materials used in this research have been defined and explained. Furthermore, suitable techniques and existing applicable standardized procedures for the thermal characterization of PCM enhanced building materials have been discussed. Based on the insights from both theory and material characterization, the present chapter can be concluded as follows:

- The thermal storage behavior of a PCM enhanced building material is the combined effect of the specific heat capacity and latent heat of fusion (or phase change enthalpy). This combined effect is described by an artificial property, namely the effective heat capacity (Equation 2.5).
- One of the most efficient ways of adding PCMs to the building fabric is the use of wallboards and concrete incorporated with microencapsulated or SS – PCMs.
- Thermal conductivity measurement of PCMs with the existing standardized methods poses significant difficulties particularly when using transient techniques like hot wire or hot disk.
- Currently, differential scanning calorimetry (DSC) is the most widely used method to determine the thermal storage properties of PCMs. Various methods based on dynamic and isothermal scanning segments have been proposed and successfully used.
- The main limitation of DSC is the use of relatively small samples. In particular, with small samples the degree of supercooling may be increased while the degree of phase segregation may be decreased, giving different results from actual use of the bulk materials used in practical systems.
- Moreover, DSC can only be used on relatively uniform test specimens, which is not very realistic when testing building envelope products like concrete.
- In T-history method the quantity of the sample is substantially bigger and can be representative of an inhomogeneous material. Nevertheless, it cannot be used to characterize large-scale envelope elements enhanced with PCM, such as gypsum boards or energy storage panels.

## 2.6 References

- [1] Kalnæs, S.E., Jelle, B.P., 2015. Phase change materials and products for building applications: A state-of-the-art review and future research opportunities. *Energy and Buildings* 94, 150–176.
- [2] Hed, G., Bellander, R., 2006. Mathematical modelling of PCM air heat exchanger. *Energy and Buildings* 38, 82–89.
- [3] Yang, H., He, Y., 2010. Solving heat transfer problems with phase change via smoothed effective heat capacity and element-free Galerkin methods. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 37, 385–392.
- [4] Egolf, P.W., Manz, H., 1994. Theory and modeling of phase change materials with and without mushy regions. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 37, 2917–2924.
- [5] Darkwa, K., O’Callaghan, P.W., 2006. Simulation of phase change drywalls in a passive solar building. *Applied Thermal Engineering* 26, 853–858.
- [6] Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy* 30, 313–322.
- [7] Zalba, B., Marín, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H., 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied thermal engineering* 23, 251–283.
- [8] Tyagi, V.V., Buddhi, D., 2007. PCM thermal storage in buildings: A state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1146–1166.
- [9] Pasupathy, A., Velraj, R., Seeniraj, R.V., 2008. Phase change material-based building architecture for thermal management in residential and commercial establishments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12, 39–64.
- [10] Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R., Buddhi, D., 2009. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 318–345.
- [11] Baetens, R., Jelle, B.P., Gustavsen, A., 2010. Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings* 42, 1361–1368.
- [12] Cabeza, L.F., Castell, A., Barreneche, C., de Gracia, A., Fernández, A.I., 2011. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 1675–1695.
- [13] Kuznik, F., David, D., Johannes, K., Roux, J.-J., 2011. A review on phase change materials integrated in building walls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 379–391.
- [14] Kenisarin, M.M., 2014. Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. A review. *Solar Energy* 107, 553–575.
- [15] Memon, S.A., 2014. Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31, 870–906.



- [16] Pielichowska, K., Pielichowski, K., 2014. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*.
- [17] Dincer I, Rosen MA., 2002. *Thermal energy storage: Systems and applications*. John Wiley & Sons.
- [18] Paksoy HO., 2007. *Thermal energy storage for sustainable energy consumption: fundamentals, case studies and design*. Kluwer Academic Publishers Group.
- [19] Hadorn JC., 2005. *Thermal energy storage for solar and low energy buildings*. Universitat de Lleida.
- [20] Mehling H, Cabeza L.F., 2008. *Heat and cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and applications*. Springer.
- [21] Mehling H, Cabeza L.F., 2007. Phase change materials and their basic properties. In: Paksoy HO, editor. *Thermal energy storage for sustainable energy consumption: fundamentals, case studies and design*. Kluwer Academic Publishers Group, p. 257–78.
- [22] Ryu, H. W., Woo, S. W. Shin, B. C., Kim, S.D. (1992). Prevention of Supercooling and Stabilization of Inorganic Salt Hydrates as Latent Heat - Storage Materials”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (27: 2), 161 - 172 .
- [23] Farid, M., Khudhair, A. M., Razack, S. A., Al - Hallaj, S. (2004). A Review on Phase Change Energy Storage: Materials and Applications, *Energy Conversion and Management* ( 45: 9 - 10), pp. 1597 – 1615.
- [24] Kosny, J., Shukla, N., Fallahi, A., 2013. Cost Analysis of Simple Phase Change Material-Enhanced Building Envelopes in Southern U.S. Climates, 2013, US Department of energy, Energy efficiency and renewable energy.
- [25] Gruse, W.A., and D.R. Stevens, *The Chemical Technology of Petroleum*, McGraw-Hill, New York, 1942.
- [26] Hale, D.V., Hoover, M.J., O’Neill, M.J., 1971. *Phase change materials handbook*, NASA contractor report.
- [27] Karaipekli, A., Sari, A., 2008. Capric–myristic acid/expanded perlite composite as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage. *Renewable Energy* 33, 2599–2605.
- [28] Yuan, Y., Zhang, N., Tao, W., Cao, X., He, Y., 2014. Fatty acids as phase change materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29, 482–498.
- [29] Shapiro M. M., Banu D., Hawes D, Andrejko D. S. and Hayes J. (Eds.), pp. 48–58, American. and Feldman D. (1987) PCM thermal storage in wallboard. In Proc . Twelfth National Passive Solar Conf., 11 – 16 July, Portland, Oregon Solar Energy Society.
- [30] Tomlinson J, Jotshi C and Goswami D., Solar thermal energy storage in phase change materials, *Proceedings of Solar '92: The American Solar Energy Society Annual Conference*, Cocoa Beach, FL; June 15-18 1992.
- [31] Stovall TK, Tomlinson JJ. What Are The Potential Benefits of Including Latent Storage in Common Wallboard? *Journal of Solar Energy Engineering* 1995; 117, p. 318-325.
- [32] Shapiro, M.M., Feldman, D., Hawes, D., and Banu, D., in: *Proc. Solar/87: Joint Conference of ASES and SESCOI*. Portland, OR, July 12 16, 1987, pp. 45-58.

- [33] Feldman, D., Banu, D., Hawes, D., Ghanbari, E., 1991. Obtaining an energy storing building material by direct incorporation of an organic phase change material in gypsum wallboard. *Solar energy materials* 22, 231–242.
- [34] Koschenz, M., Lehmann, B., 2004. Development of a thermally activated ceiling panel with PCM for application in lightweight and retrofitted buildings. *Energy and Buildings* 36, 567–578.
- [35] Schossig, P., Henning, H., Gschwander, S., Haussmann, T., 2005. Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 89, 297–306.
- [36] Kavouri, S., Personal communications, 2013.
- [37] Inaba, H., Tu, P., 1997. Evaluation of thermophysical characteristics on shape-stabilized paraffin as a solid–liquid phase change material, *Heat and Mass Transfer* 32 (4) 307–312.
- [38] Ye, H., Ge, X.S., 2000. Preparation of polyethylene–paraffin compound as a form-stable solid–liquid phase change material, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 64 (1) 3744–3748.
- [39] Py, X., Olives, P., Mauran, S., 2001. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material, *Heat and Mass Transfer* 44 (14), 2727–2737.
- [40] Kuznik, F., Virgone, J., Noel, J., 2008. Optimization of a phase change material wallboard for building use. *Applied Thermal Engineering* 28, 1291–1298.
- [41] Kuznik, F., Virgone, J., Roux, J.-J., 2008. Energetic efficiency of room wall containing PCM wallboard: A full-scale experimental investigation. *Energy and Buildings* 40, 148–156. doi:10.1016/j.enbuild.2007.01.022
- [42] Kosny J. 2006/07 Field Testing of Cellulose Fiber Insulation Enhanced with Phase Change Material, Oak Ridge National , Laboratory report - ORNL/TM-2007/186; September 2008.
- [43] Shukla, N., Fallahi, A., Kosny, J., 2012. Performance characterization of PCM impregnated gypsum board for building applications. *Energy Procedia* 30, 370–379. doi:10.1016/j.egypro.2012.11.044
- [44] Hawes, D.W., Banu, D., Feldman, D., 1989. Latent heat storage in concrete. *Solar energy materials* 19, 335–348.
- [45] Hawes, D.W., Banu, D., Feldman, D., 1990. Latent heat storage in concrete. II. *Solar energy materials* 21, 61–80.
- [46] Hawes, D.W., Banu, D., Feldman, D., 1992. The stability of phase change materials in concrete. *Solar energy materials and solar cells* 27, 103–118.
- [47] Zhang, D., Li, Z., Zhou, J., Wu, K., 2004. Development of thermal energy storage concrete. *Cement and Concrete Research* 34, 927–934. doi:10.1016/j.cemconres.2003.10.022

- [48] Cabeza, L.F., Castellón, C., Nogués, M., Medrano, M., Leppers, R., Zubillaga, O., 2007. Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings. *Energy and Buildings* 39, 113–119.
- [49] Entrop, A.G., Brouwers, H.J.H., Reinders, A.H.M.E., 2011. Experimental research on the use of micro-encapsulated Phase Change Materials to store solar energy in concrete floors and to save energy in Dutch houses. *Solar Energy* 85, 1007–1020.
- [50] Wang, J., Xie, H., Xin, Z., 2008. Thermal properties of heat storage composites containing multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics* 104, 113537.
- [51] Fan, L., Khodadadi, J.M., 2011. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 24–46.
- [52] Xiang, J., Drzal, L.T., 2011. Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) in improving thermal conductivity of paraffin wax-based phase change material. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, 1811–1818.
- [53] ISO 9251:1987, Thermal insulation - Heat transfer conditions and properties of materials – Vocabulary.
- [54] ISO 8302:1991, Thermal insulation - Determination of steady-state thermal resistance and related properties - Guarded hot plate apparatus.
- [55] ASTM C177 – 13, Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus.
- [56] Tong, X.C., 2011. Characterization Methodologies of Thermal Management Materials, in: *Advanced Materials for Thermal Management of Electronic Packaging*. Springer New York, New York, NY, pp. 59–129.
- [57] Ahmad, M., Bontemps, A., Sallée, H., Quenard, D., 2006. Experimental investigation and computer simulation of thermal behaviour of wallboards containing a phase change material. *Energy and Buildings* 38, 357–366.
- [58] ISO 8301:1991, Thermal insulation - Determination of steady-state thermal resistance and related properties - Heat flow meter apparatus.
- [59] ASTM C518 – 10, Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus.
- [60] ASTM E1530 – 11, Standard Test Method for Evaluating the Resistance to Thermal Transmission of Materials by the Guarded Heat Flow Meter Technique.
- [61] Yang, X.H., Lu, T.J., Kim, T., 2011. Temperature effects on the effective thermal conductivity of phase change materials with two distinctive phases. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 38, 1344–1348.
- [62] Wakeham, W.A., and Assael M.J., 1999. Thermal conductivity measurement. In: Webster J.G., ed. 1999. *Measurement, instrumentation and sensors*. CRC Press LLC. Chapter 33
- [63] Cheng, W., Liu, N., Wu, W., 2012. Studies on thermal properties and thermal control effectiveness of a new shape-stabilized phase change material with high thermal conductivity. *Applied Thermal Engineering* 36, 345–352.

- [64] Assael, M.J., Antoniadis, K.D., Wakeham, W.A., 2010. Historical Evolution of the Transient Hot-Wire Technique. *International Journal of Thermophysics* 31, 1051–1072.
- [65] Healy, J.J., de Groot, J.J., Kestin, J. The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity (1976) *Physica B+C*, 82 (2), pp. 392-408.
- [66] ISO 8894-1:2010, Refractory materials - Determination of thermal conductivity - Part 1: Hot-wire methods (cross-array and resistance thermometer).
- [67] ISO 8894-2:2007, Refractory materials - Determination of thermal conductivity - Part 2: Hot-wire method (parallel).
- [68] ISO 8894-1:2010, Refractory materials - Determination of thermal conductivity - Part 1: Hot-wire methods (cross-array and resistance thermometer).
- [69] ASTM C1113 / C1113M - 09(2013), Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractories by Hot Wire (Platinum Resistance Thermometer Technique).
- [70] Fan, L.-W., Fang, X., Wang, X., Zeng, Y., Xiao, Y.-Q., Yu, Z.-T., Xu, X., Hu, Y.-C., Cen, K.-F., 2013. Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials. *Applied Energy* 110, 163–172.
- [71] Fauzi, H., Metselaar, H.S.C., Mahlia, T.M.I., Silakhori, M., Nur, H., 2013. Phase change material: Optimizing the thermal properties and thermal conductivity of myristic acid/palmitic acid eutectic mixture with acid-based surfactants. *Applied Thermal Engineering* 60, 261–265.
- [72] Mehrali, M., Latibari, S.T., Mehrali, M., Indra Mahlia, T.M., Cornelis Metselaar, H.S., Naghavi, M.S., Sadeghinezhad, E., Akhiani, A.R., 2013. Preparation and characterization of palmitic acid/graphene nanoplatelets composite with remarkable thermal conductivity as a novel shape-stabilized phase change material. *Applied Thermal Engineering* 61, 633–640.
- [73] Haines J.P., Principles of thermal analysis and calorimetry, Royal society of chemistry, Chapter 3. Differential Thermal analysis and differential scanning calorimetry, P. G. Lane.
- [74] ASTM E793 - 06, Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry, 2006.
- [75] ISO 11357-3:2011, Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization, 2011.
- [76] ASTM E1269 – 11, Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry.
- [77] ISO 11357-4:2005, Plastics -- Differential scanning calorimetry (DSC) -- Part 4: Determination of specific heat capacity.
- [78] ASTM E794 - 06(2012), Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis.
- [79] Günther, E., Hiebler, S., Mehling, H., 2006. Determination of the heat storage capacity of PCM and PCM-objects as a function of temperature, in: Proceedings of the Tenth International Conference of Thermal Energy Storage, Ecstock.

- [80] Mehling, H., Günther, E., Hiebler, S., Cabeza, L.F., Castellón, C., 2009. A new measurement and evaluation method for DSC of PCM samples, in: Proceedings of Effstock-11th International Conference on Energy Storage, Stockholm, Sweden.
- [81] E. Günther, S. Hiebler, H. Mehling, Measurement of the enthalpy of PCM, 11th International Conference on Thermal Energy Storage, Stockholm, Sweden; 06/2009
- [82] Mehling, H., Ebert, H.P., Schossig, P., 2006. Development of standards for materials testing and quality control of PCM. Presented at the 7th IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, France.
- [83] Günther, E., Hiebler, S., Mehling, H., Redlich, R., 2009. Enthalpy of Phase Change Materials as a Function of Temperature: Required Accuracy and Suitable Measurement Methods. *International Journal of Thermophysics* 30, 1257–1269.
- [84] Castellón, C., Günther, E., Mehling, H., Hiebler, S., Cabeza, L.F., 2008. Determination of the enthalpy of PCM as a function of temperature using a heat-flux DSC-A study of different measurement procedures and their accuracy. *International Journal of Energy Research* 32, 1258–1265.
- [85] Yinping, Z., Yi, J., 1999. A simple method, the-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Measurement Science and Technology* 10, 201.
- [86] Kravvaritis, E.D., Antonopoulos, K.A., Tzivanidis, C., 2010. Improvements to the measurement of the thermal properties of phase change materials. *Measurement Science and Technology* 21, 045103.
- [87] Kravvaritis, E.D., Antonopoulos, K.A., Tzivanidis, C., 2011. Experimental determination of the effective thermal capacity function and other thermal properties for various phase change materials using the thermal delay method. *Applied Energy* 88, 4459–4469.



## Numerical investigation of the Heat Flow Meter Apparatus

### 3.1 Introduction

As already explained in the previous chapter, experimental thermal characterization of PCM enhanced building materials with conventional instruments and methods poses a difficult problem mainly due to the non-linear nature of heat transfer phenomena occurring during phase change and the dependence of the measured values on the integration (incorporation) method of the PCM in the building material. The only commercially available instrument for the thermal evaluation of the key PCM thermal storage properties is the differential scanning calorimeter. The main limitation of this instrument and the respective methodologies is the requirement for small (5-15mg), relatively homogeneous test specimens [1] and [2]. However, a small sample is not representative in the case of composite PCM-enhanced building envelope products (components) such as PCM-concrete, PCM-polymer, or PCM-gypsum components. Besides, even for pure PCMs (not mixed with building materials) phase change characteristics (i.e. subcooling, melting and cooling peaks, melting and solidification onset etc.) have been proven to be affected by the size of the specimen [3].

In an effort to overcome the above shortcomings of the DSC method, researchers have been following two different approaches in the development of new experimental techniques. In the first, as already explained in chapter 2, a larger sample of the PCM is tested in a cylindrical tube in terms of differential thermal analysis. This approach has been introduced by Yinping et al. (1998) and is known as T-history method [4]. The second approach is based on the dynamic operation of test setups imitating more or less the heat flow meter apparatus (HFMA) thus dealing with board-like specimens of composite PCMs [5]. In this approach, the heat flow meter method is modified so that the heat flux can be measured while the temperature on at least one of the plates and/or the specimen varies with time. Due the simplicity of this method and the easiness of the construction of an appropriate experimental setup, the last decades have seen the emergence of the use of the HFMA for dynamic measurements of PCMs.

Literature on the current developments in the field of thermal characterization of PCMs based on the principles of operation of the HFMA indicates that this experimental approach is gaining increasing acceptance among the scientific and research community [6], [7] and [8]. However, as stated by Shukla et al. [5] it is still under development and subject of intensive research. Most, if not all, custom made test facilities are lacking a deeper analysis and validation regarding the edge losses and the assumption of unidirectional heat flow under transient operation. Moreover, the fact that most of the custom made devices are unguarded and open makes them more susceptible to edge losses. On the other hand, the commercial

HFMA's have been originally designed and calibrated to operate under steady state thermal conditions.

The recently published ASTM C1784-13 standard [9] introduced for the first time a standardized procedure for the calibration of a HFMA for dynamic measurements. However, it stands only for a specific experimental procedure (small, isothermal temperature steps on both plates) and therefore, is not adequate to cover the needs of the various and diverse temperature and heat flux profiles used in PCM studies. As a result, the dynamically operated experimental setups are calibrated under steady state conditions and the uncertainty that this may introduce to the dynamic measurements has not been investigated yet.

In view of this fact, and before this thesis proceeds with the development of an improved device and new methods based on the HFMA, a thorough analysis and theoretical validation of the operation of the HFMA under dynamic thermal loads is needed. This chapter begins with a brief description of the currently available standards for the design and operation of the HFMA. Then, the main sources of uncertainty and the calibration procedures for steady state HFMA measurements are analyzed in order to identify the issues that may arise during the dynamic operation. Next, with the help of a large number of numerical simulations, equations are derived for the absolute and relative error of the HFMA associated with the lateral heat losses in steady state measurements. With the help of these equations, the effect of steady state calibration on the uncertainty of dynamic measurements is assessed for a number of different dynamic experimental procedures.

## **3.2 The heat flow meter apparatus (HFMA)**

Before this chapter further proceeds with the analysis of the steady state and dynamic errors, the principle and the basic design and calibration aspects of the conventional HFMA need to be analyzed. These are extensively addressed in two international standards: ISO 8301:1991 titled "Thermal insulation - Determination of steady state thermal resistance and related properties - Heat flow meter apparatus" [10] and ASTM C518-10 titled "Standard test method for steady-state thermal transmission properties by means of the heat flow meter apparatus" [11]. In the following the fundamentals of the heat flow meter method and the respective apparatus as given in the two standards are briefly explained.

### **3.2.1 Basic principle of the method**

The heat flow meter is an assembly that measures the steady state heat flow through flat slab specimens in order to determine their thermal transmission properties. In the case of porous building materials, thermal transmission includes several mechanisms of heat transfer (i.e. conduction, radiation and possibly convection). For this reason, ASTM committee C16 includes the adjective "apparent" when describing thermal conductivity of porous materials while ISO standards refer to "thermal transmissivity" of a material. In literature it is often referred to as "equivalent" or "effective" thermal conductivity. In the following, however, the term thermal conductivity will be used for brevity.

The principle of the heat flow meter apparatus is to generate a known unidirectional heat flux through a test specimen(s) so that they appear as slab(s) of infinite width bounded by



parallel planes. To achieve these aims, it is customary to use two temperature regulated plates either guarded or unguarded. The guarded plates comprise two parts, a central plate surrounded by an annular guard and separated from it by a small air gap, which acts as a thermal barrier. In the case of unguarded plates the unidirectional heat flow is achieved with the use lateral insulation. Heat flows from the hot plate through the specimen(s) to the cold plate. The temperature difference between hot and cold plate is kept constant until steady-state conditions inside the specimen are reached. Then, the thermal conductivity  $\lambda$  (W/(mK)) of the tested specimen is calculated according to Fourier's law of heat conduction (Equation 3.1):

$$\lambda = \frac{q \cdot d}{\Delta T} \quad \text{Equation 3.1}$$

where  $q$  (W/m<sup>2</sup>) is the constant heat flow through the specimen,  $d$  (m) is the thickness of the specimen and  $\Delta T$  (K) is the temperature difference between the hot and the cold plate.

The accuracy of the method relies mostly on the accurate determination of the heat flow through the specimen. For this reason prior to each measurement the heat flux sensors need to be calibrated by means of standard specimens. The thermal conductivity of the standard specimens must be traceable to an absolute measurement method that is usually ISO 8302 [12] or ASTM C177-13 [13] using a guarded hot plate apparatus.

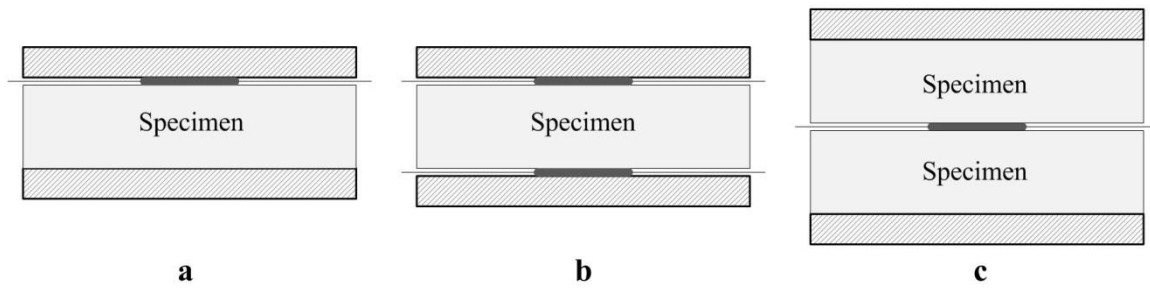
The application of the method is mainly limited by the capability of the apparatus to produce unidirectional, constant heat flow through the specimen and by the accuracy in the measurement of temperature difference, thickness and the low voltage signal produced by the heat flux meters.

### 3.2.2 Apparatus

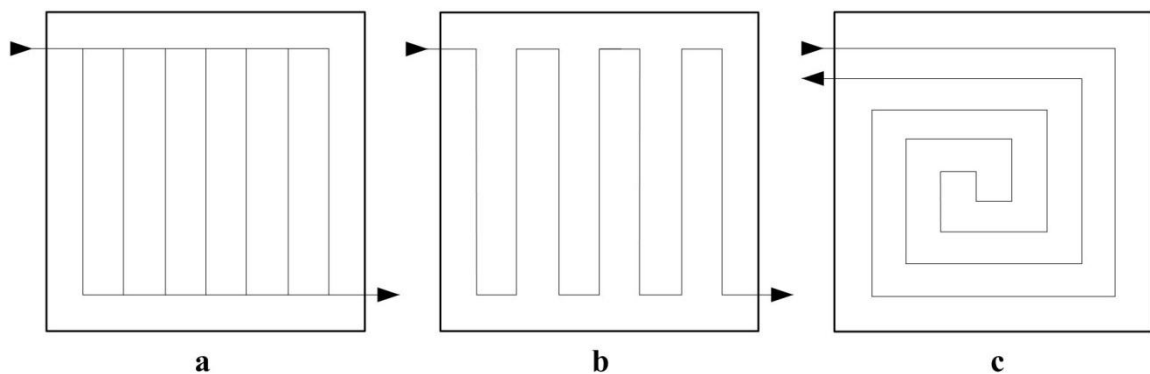
General guidelines for the design and construction of a HFMA are given in both ISO 8302 and ASTM C518 standards. According to these standards the key elements of a HFMA are:

- A framework holding two isothermal plate assemblies.
- Edge insulation located on the lateral surfaces of the plate assemblies and the specimen.
- A heating and a cooling unit.
- At least one heat flux transducer.
- Temperature sensors.
- A data acquisition and control system.

Regarding the location and the number of the specimens and the heat flux meters inside the HFMA's framework, three are the most commonly used HFMA configurations (Figure 3.1). They comprise a heating plate, one or two heat flow meters, one or two specimens and a cooling plate. The three configurations are capable of providing accurate results when operated within the limitations of the standards but there are distinct advantages for each one in practice.



**Figure 3.1:** Schematic of typical HFMA configurations: a) Single-specimen asymmetrical configuration, b) Single-specimen symmetrical configuration, c) Two-specimen symmetrical configuration



**Figure 3.2:** Typical fluid-path layouts for the temperature control of the working surfaces. a) Flow in several paths, b) Simple one-path flow and c) Helical counter-flow path.

The most important parts of the apparatus are the heating and cooling plates. They are assemblies that provide isothermal surfaces in contact with the test specimen. This is achieved by means of electrical heaters, thermoelectric heaters/coolers, by circulating a constant temperature liquid inside the plates or a combination of the above. In the case of liquid heated plates the most frequently used fluid-path layouts are depicted in Figure 3.2. The maximum acceptable deviation from the isothermal conditions according to ASTM C177 is  $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$  and according to ISO 8301 1% of the temperature difference across the specimen. In order to achieve the required levels of temperature uniformity thermal insulation is placed on the edges of the plates.

The surfaces of the plates in touch with the specimen (working surfaces) consist of a metal of high thermal conductivity. Sufficient thermal contact between the working surfaces and the specimen is achieved with the appropriate treatment of the working surfaces in terms of smoothness and emittance. According to the standards they should be smoothly finished to conform to a true plane within 0.025% and painted or otherwise treated to have a total hemispherical emissivity greater than 0.8 at all operating temperatures.

A heat flux sensor may be attached to one, both, or neither plate assembly depending on the design (Figure 3.1). The part of the plate in contact with the heat flux sensor is called metering area and the remainder of the plate guard area.

The working surfaces are instrumented with precision temperature sensors such as thermocouples, platinum resistance thermometers (RTD), and thermistors. The value of the measured temperature is fed to the temperature control loop of each plate consisting of heating and/or cooling devices and appropriate controllers.

### 3.2.3 Calibration

The HFMA method for measuring thermal conductivity is a secondary or relative method since the ratio of thermal resistance of the specimen to that of a reference specimen is measured. This is done with the calibration procedure that shall be carried out before or after each measurement and within a range of 24 hours. The main reason why the calibration of a HFMA is a very critical operation is that lateral heat losses or gains cannot be completely eliminated but only lessened with the use of the guard area and the edge insulation. Moreover, most of the commercially available heat flux transducers produce a very low voltage signal requiring extremely sensitive and accurate multimeter circuitry.

To ensure that the equipment is performing properly, measurement and calibration procedure shall be carried out under the same hot and cold side temperatures as were used at the absolute method measurement of the reference specimen. Moreover, the differences between the geometrical and thermal properties of the reference specimen and of the specimen to be measured should be minimal. When short and long term stability of the apparatus have been proven less than  $\pm 1\%$  of the reading the HFMA can be calibrated less frequently.

The calibration procedure of a HFMA depends on the configuration of the device (Figure 3.1). For the single specimen symmetrical configuration that is of interest in this study and assuming that two reference specimens (having the same thickness and similar thermal conductance) measured in a guarded hot plate (GHP) apparatus are used, the calibration factor,  $S$  ( $\text{W}/(\text{m}^2\text{V})$ ), is calculated with the following procedure:

- The mean thermal conductance  $\Lambda_m$  ( $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ ) of the two reference specimens is determined by the GHP.
- The two specimens are sequentially inserted in the HFMA. For each specimen the same hot plate and cold plate temperatures ( $T_h$  and  $T_c$  (K) respectively) are set and the output voltage of the two heat flux transducers ( $E_h$  and  $E_c$  (V)) at steady state conditions is recorded.
- According to ASTM C518 the calibration factors of the hot and cold plate heat flux transducer ( $S_h$  and  $S_c$  respectively) are calculated as:

$$S_h = \frac{2\Lambda_m}{\frac{E_{h1}}{T_{h1} - T_{c1}} + \frac{E_{h2}}{T_{h2} - T_{c2}}} \quad \text{Equation 3.2}$$

and

$$S_c = \frac{2\Lambda_m}{\frac{E_{c1}}{T_{h1} - T_{c1}} + \frac{E_{c2}}{T_{h2} - T_{c2}}} \quad \text{Equation 3.3}$$

Alternatively, for reference specimens with slightly different thicknesses ( $d_1$  and  $d_2$ ) according to ISO 8301 by defying  $\Lambda_1 = \lambda_m/d_1$  and  $\Lambda_2 = \lambda_m/d_2$  the calibration factors are calculated as:

$$S_h = \frac{2}{\frac{E_{h1}}{\Lambda_1(T_{h1} - T_{c1})} + \frac{E_{h2}}{\Lambda_2(T_{h2} - T_{c2})}} \quad \text{Equation 3.4}$$

and

$$S_c = \frac{2}{\frac{E_{c1}}{\Lambda_1(T_{h1} - T_{c1})} + \frac{E_{c2}}{\Lambda_2(T_{h2} - T_{c2})}} \quad \text{Equation 3.5}$$

where indexes 1 and 2 stand for the two calibration specimens.

The above procedure can be repeated in various temperatures and temperature differences of the hot/cold plates, and with specimens having different thermal conductivities and thicknesses. In this way calibration curves or equations can be derived. However, the use of calibration curves needs special attention mainly for two reasons. First, according to the recommendations of the standards each measurement shall be carried out immediately after calibration at the same experimental conditions and geometrical parameters as the calibration factors may gradually change. Secondly, measurement errors are a combination of the effects of various parameters that cannot be decoupled. For example, when measuring calibration specimens with different thermal conductivities in order to derive a calibration curve, the estimated calibration factors are also affected by ambient temperature (and consequently edge losses) and thickness. As a result the curve can be safely used to characterize unknown specimens only under the same experimental conditions.

### 3.3 Sources of error in heat flux measurements

Calibration of the heat flux sensors of a HFMA compensates for systematic errors associated with the measuring line (the circuitry from the sensor to the final digital value provided by the AD converter), the measuring sensor itself, and the deviation of the heat transfer scheme from the one dimensional, steady state theoretical heat transfer assumed, owed to the edge losses from the lateral surfaces of the specimen. While the errors in the measuring line are the same in case of steady state and dynamic measurements, the errors associated with the other factors may deviate depending on many parameters.

### 3.3.1 Calibration (uncertainty) related to the heat flux sensors

The heat flux sensors are of critical importance regarding the quality of the measurements of the HFMA. They can be commercial or custom made. In any case, the principle of their operation is usually based on a thermopile assembly located on the two sides of a core material [14]. The small temperature difference developed as heat flows through the core material produces a voltage signal almost directly proportional to the heat flux.

Regarding steady state measurements, calibration of the sensors compensates for two effects both related to the sensors' temperature. The first is the variation of the thermal conductivity of the core material and the second is the variation of the Seebeck coefficients of the thermopile alloys. In commercial heat flux sensors the calibration curve, often provided by the producer, takes into account these effects. If the sensitivity of the sensor is given only at one temperature then the contribution of the above factors needs to be determined.

In case of dynamic measurements the thermal mass of the HF sensors needs also to be considered. Annex A of ASTM C1784 describes in detail the procedure for the determination of the correction factor due the transient heat transfer through the sensors. It is stated that the correction factor is not equal to the specific heat of the sensors and proposes a calibration procedure based on Tleoubaev et al [15]. If this procedure is followed, the uncertainty of the HFMA during dynamic measurements associated with the heat flux sensors can be reduced to the same levels as in steady state operation.

### 3.3.2 Calibration (uncertainty) related to the edge losses

The calibration aspects presented in the previous section, if carefully addressed, assure that the heat flux sensors provide accurate values within certain limits of error. However, all methodologies (steady state or dynamic) for the analysis and interpretation of the results of a HFMA, assume a unidirectional heat flow through the specimen. Edge losses through the lateral surfaces of the specimen may distort the thermal field creating deviations from the unidirectional assumption. Consequently, the accurate measured heat flux values should be further adjusted to compensate for these deviations.

The lateral (edge) heat losses or gains during steady state or dynamic measurements are influenced by many factors related to the specimen, the measurement conditions and the device. In steady state operation (i.e. thermal conductivity measurement), since measuring conditions are constant with time, calibration of the heat flux sensors with a reference material of properties similar to the tested specimen at the same measuring conditions (mean sample temperature and surrounding ambient temperature) eliminates the effect of lateral losses. If the reference material is available at many thicknesses, a calibration curve can be derived so that the calibration factor can be corrected for any given thickness. The same applies for calibration at multiple mean specimen temperature points. Finally, calibration with materials of widely differing thermal resistances can correct possible nonlinearity of the sensors' response versus heat flux.

Another way to evaluate and calibrate a HFMA regarding its edge losses in steady state operation for a given specimen is to measure the signals of the heat flux sensors when the temperature difference between the hot and the cold plate is zero [16]. These signals,

sometimes referred to as residual heat fluxes, are zero when edge losses are negligible and proportional to the temperature difference between the ambient and the mean specimen temperature when edge losses occur.

On the other hand, during dynamic measurements, the varying plate and mean specimen temperatures make the calibration for edge losses much more complicated. In literature few sources can be found, where the edge losses effect in dynamic HFMA measurements is addressed. In a simplified approach Tleoubaev et al. [15] proposed the subtraction of the residual heat flux sensor signal from all measurements during a dynamic procedure for the determination of the volumetric specific heat using heat flow meter instruments. The weak point in this approach is that the residual heat flux is determined at the end of the dynamic experiment when the specimen has reached steady state conditions. The assumption that the value of the steady state derived residual heat flux is present and constant during the whole dynamic procedure does not seem to be valid as it will be explained in paragraph 3.5.

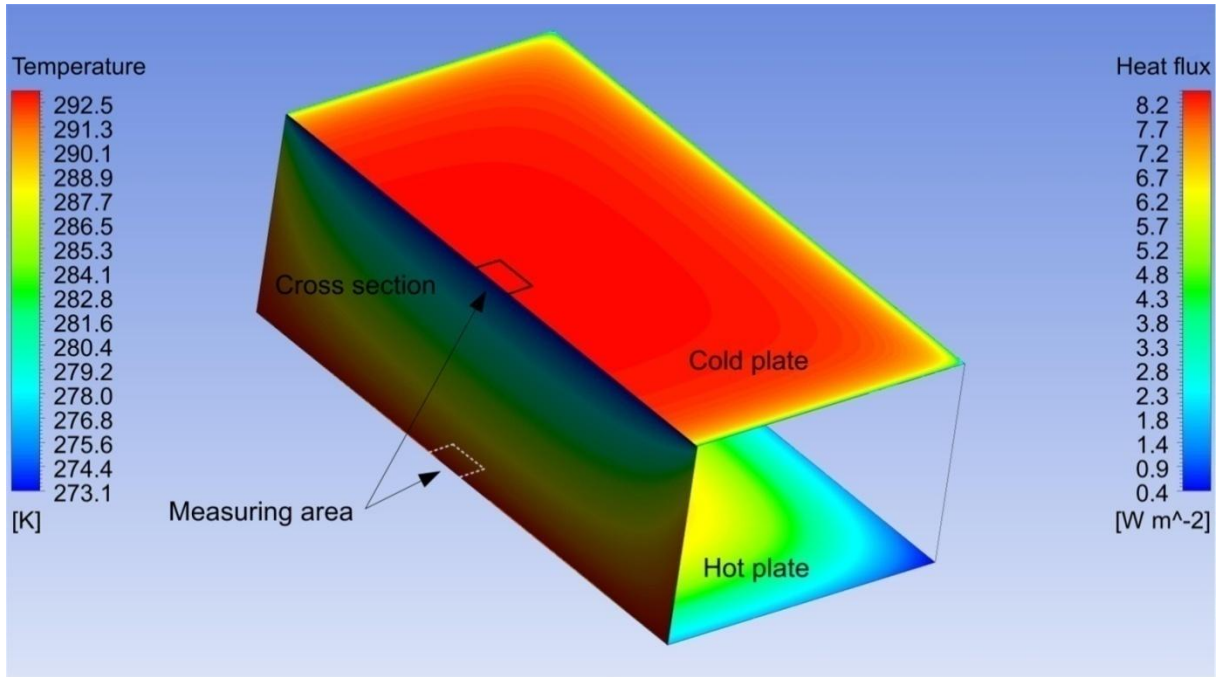
A first step in the direction of addressing the uncertainty in dynamic heat flux measurements in a general way is to assume that the thermal mass of the specimen and/or the heating/cooling rate during a dynamic measurement is low enough to consider the transient conditions as pseudo steady state. These pseudo state conditions constantly change during a measurement so does the error due to edge losses. The next paragraph investigates the correlation between this error and the measuring conditions for a wide range of specimen properties.

### 3.4 Edge losses in steady state operation

In order to study the effect of the lateral heat losses on the accuracy of heat flux measurements of a HFMA, a three dimensional simplified model of a square specimen bounded between by two isothermal surfaces was simulated with the commercial software ANSYS. As mentioned in the introduction, the most common practice for the experimental analysis of PCM with HFMA devices is the use of custom made unguarded devices. For this reason, in the following analysis the lateral surfaces of the specimen are considered directly exposed to the surrounding environment.

The parameters examined are the difference between the mean specimen temperature and the surrounding ambient temperature  $DT$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], the temperature difference between the hot and the cold plate  $dT$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], the thickness,  $d$  (mm) and the thermal conductivity,  $\lambda$  ( $\text{W}/(\text{mK})$ ), of the specimen, the shape and the metering area of the heat flux sensor and the edge length of the square plates  $L$  (mm).

Figure 3.3 illustrates the simulation results for the case of a specimen of dimensions  $200 \times 200 \times 70 \text{ mm}^3$  with thermal conductivity value of  $0.03 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . The metering area of the heat flux sensor is  $30 \times 30 \text{ mm}^2$ . The ambient temperature is set to  $20^{\circ}\text{C}$  while hot and cold plate temperatures are  $20^{\circ}\text{C}$  and  $0^{\circ}\text{C}$  respectively. The resulted average heat flow through the metering area of the cold plate,  $q_{3D,Cold}$  was  $-9.12 \text{ Wm}^{-2}$  while the average heat flow through the metering area of the hot plate  $q_{3D,Hot}$  was  $8.04 \text{ Wm}^{-2}$ . The theoretical one dimensional heat fluxes for the hot and the cold plates (heat flux is considered positive when it enters the specimen and negative when it leaves the specimen) are calculated according to:



**Figure 3.3:** Cross-sectional view of the temperature field, and heat low fields on cold and hot surfaces of the specimen.

$$q_{1D,Cold} = -\frac{\lambda}{d} \cdot dT \quad \text{Equation 3.6}$$

$$q_{1D,Hot} = \frac{\lambda}{d} \cdot dT \quad \text{Equation 3.7}$$

The relative error of the heat flux sensor measurements due to the edge losses ( $e_{Cold}$  and  $e_{Hot}$ ) is calculated by the following equations:

$$e = \frac{(q_{1D} - q_{3D})}{q_{1D}} \cdot 100 \quad \text{Equation 3.8}$$

The calculations gave the values of -6.37% and 6.23% for the hot and the cold plate respectively (Equation 3.8). It is noted that the mean error is near zero. Practically, this means that averaging the heat flux values of the two sensors eliminates the effect of edge losses. Besides, this is one of the major advantages of the symmetrical HFMA configuration for steady state measurements.

### 3.4.1 The effect of specimen and operational parameters

The configuration described in the previous paragraph was initially simulated in 81 different cases in order to investigate the effect of thickness, thermal conductivity, ambient

**Table 3.1:** Coefficients of the correlation (Equation 3.9) describing the deviation of the measured heat flux from the theoretical one dimensional heat flux.

	a1	a2	b1	b2
Cold sensor coefficients	-4.60e-09	4.59	0.00118	-0.00694
Hot sensor coefficients	5.61e-09	4.54	0.00122	-0.00859

and plate temperatures. The range of thermal conductivity covered was from  $0.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  to  $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  and the range of specimen thickness from 30 mm to 100 mm.

The difference between the ambient and the mean specimen temperature was up to  $20^\circ\text{C}$  while the maximum difference between the ambient and the cold plate temperature was  $30^\circ\text{C}$ . The convective heat transfer coefficient was considered constant equal to  $3 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ . The same applies for the specimen area and the heat flux meter measuring area with values of  $200 \times 200 \text{ mm}^2$  and  $30 \times 30 \text{ mm}^2$  respectively.

From the simulation results the average values of the three dimensional calculated heat fluxes through the metering areas of the hot and the cold surfaces ( $q_{3D,Cold}$  and  $q_{3D,Hot}$ ) were obtained. For all cases, the relative error,  $e_{200}$  [%], was calculated with the use of Equation 3.8. Figure 3.4 presents indicative results for the sensor attached to the cold surface and for a temperature difference of  $20^\circ\text{C}$  between the hot and the cold surface. In all cases, the error is directly proportional to the temperature difference  $DT$  and inversely proportional to thermal conductivity. The effect of thickness appears to be in the form of power (i.e. in the form of  $d^a$ ) and inverse proportional at the same time. The same trends were observed inside the whole range of temperature differences between the hot and the cold surfaces. Moreover, the respective error of the cold surface sensor in all cases was always almost equal to the additive inverse of hot plate error.

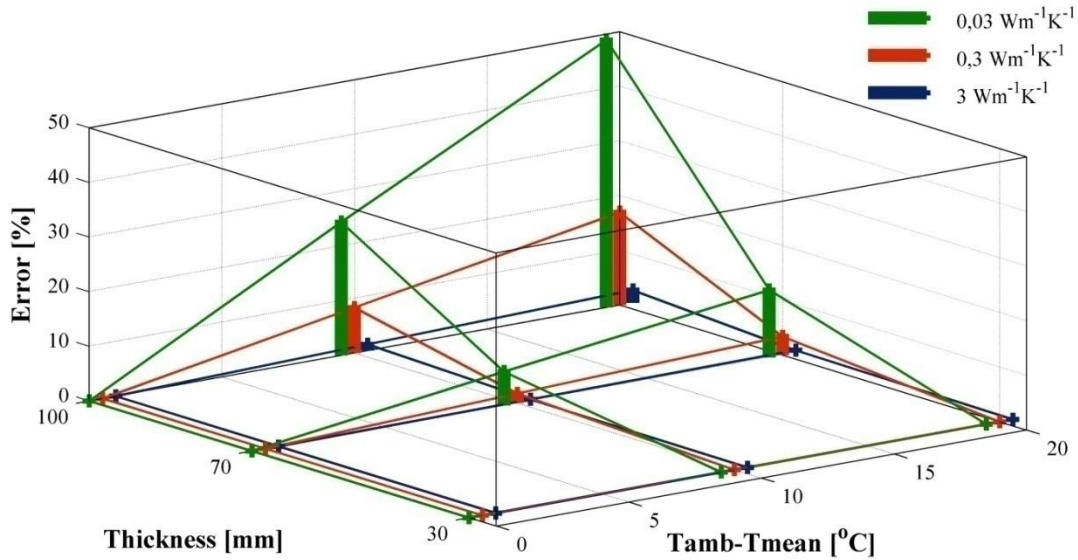
Overall, the following expression (Equation 3.9) appears to be a very satisfactory approximation of the relative error ( $e_{200}$ ) as a function of thermal conductivity, thickness, temperature difference between the plates and temperature difference between ambient temperature and mean sample temperature:

$$e_{200} = \frac{q_{1D} - q_{3D}}{q_{1D}} \cdot 100 = \frac{a_1 d^{a_2}}{\lambda + b_1 d + b_2} \frac{DT}{dT} \quad \text{Equation 3.9}$$

where  $d$  is the thickness in mm,  $\lambda$  is the thermal conductivity of the specimen in  $\text{W}/(\text{mK})$  and  $DT$  is the difference between the ambient and the mean specimen temperature. The coefficients  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  and  $b_2$  are estimated by fitting the equation to the numerical results using the Levenberg-Marquardt algorithm [17] for nonlinear least squares and non-robust fits. The optimized values for the hot and the cold surface heat flux sensor errors are given in Table 1.

From Equation 3.8 and Equation 3.9 the following absolute error can be calculated:





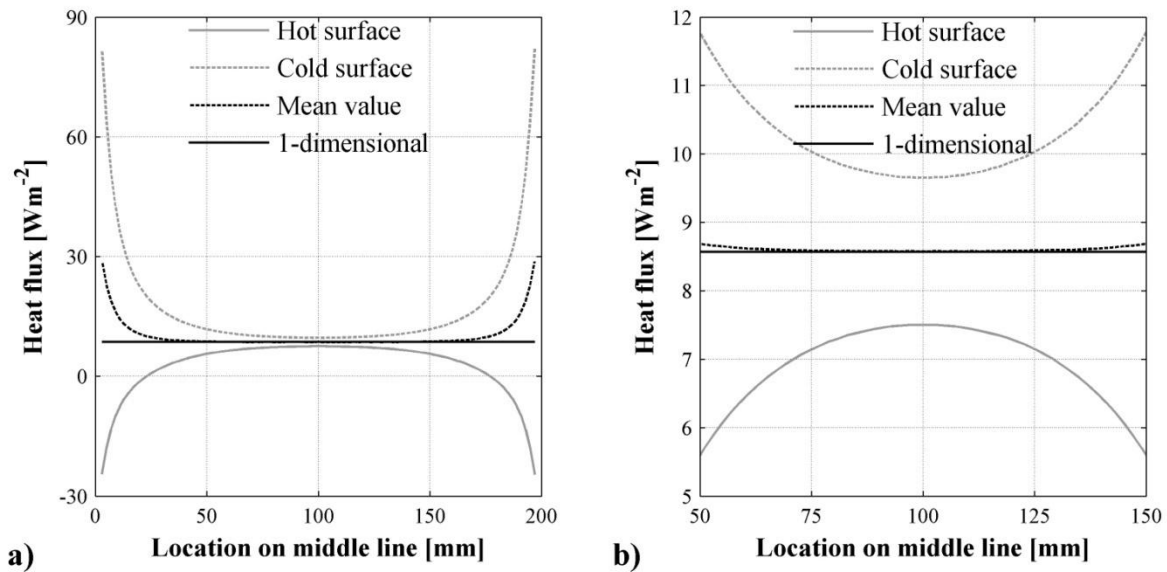
**Figure 3.4:** Relative difference of the 3-dimensional and 1-dimensional heat flux through the metering area of the hot surface heat flux sensor.

$$\Delta q = q_{1D} - q_{3D} = 10 \frac{\lambda \cdot |a_1| d^{a_2-1}}{\lambda + b_1 d + b_2} DT \quad \text{Equation 3.10}$$

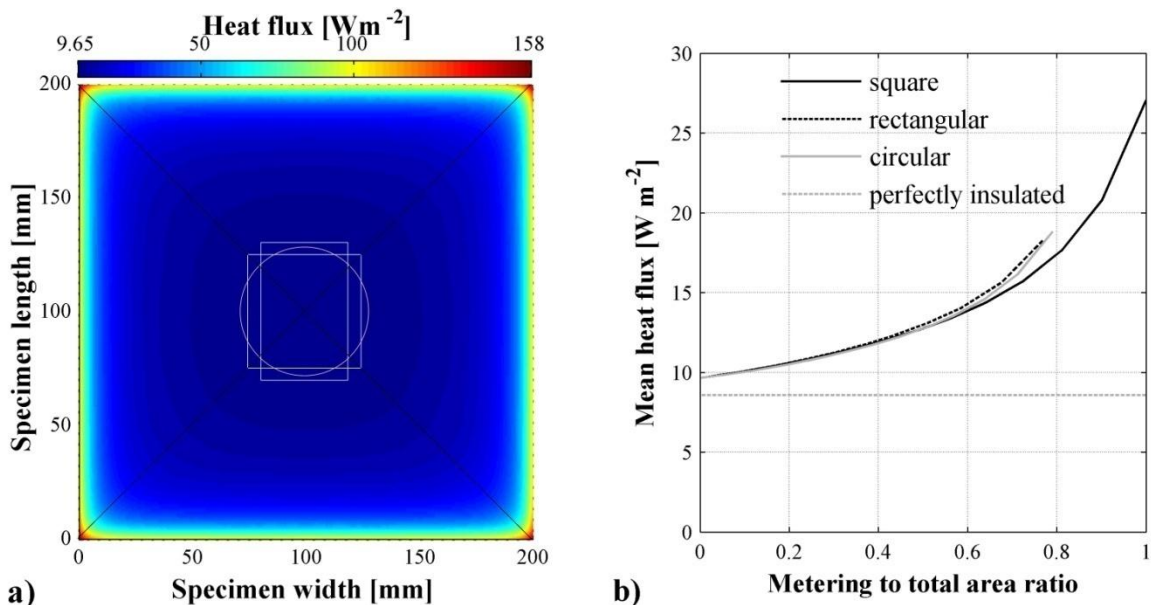
Considering a zero value for the temperature difference between the hot and the cold plate ( $dT$ ),  $q_{1D}$  becomes zero too so that the left part of Equation 3.10 corresponds to the residual heat flux. Now, from the right hand of the equation it becomes obvious that the residual heat flux for a given specimen (constant  $\lambda$  and  $d$ ) is proportional to difference between the ambient and the mean specimen temperature and independent of the temperature difference between the hot and the cold plate. Besides, this is the reason why the residual heat flux is used to evaluate the steady state performance of a HFMA.

### 3.4.2 The effect of the metering area

In the above analysis the metering area was considered constant with a square shape of dimensions  $30 \times 30 \text{ mm}^2$ . Larger metering area will result in increased error as can be seen in Figure 3.5a, where the heat flux values are plotted over a line in the middle of the hot and cold surface. It can be seen that the heat flux on the hot and the cold surfaces near the center of the plates are symmetrical in relation to the one dimensional (without edge losses) heat flux. Thus, averaging the values of the two sensors near the center area (Figure 3.5b) appears to eliminate the error due to the edge losses.



**Figure 3.5:** Measured and theoretical (one dimensional calculations) heat flux over a line at the middle of the hot and the cold surface presented on (a) the entire surface and (b) on the central part of the surface.



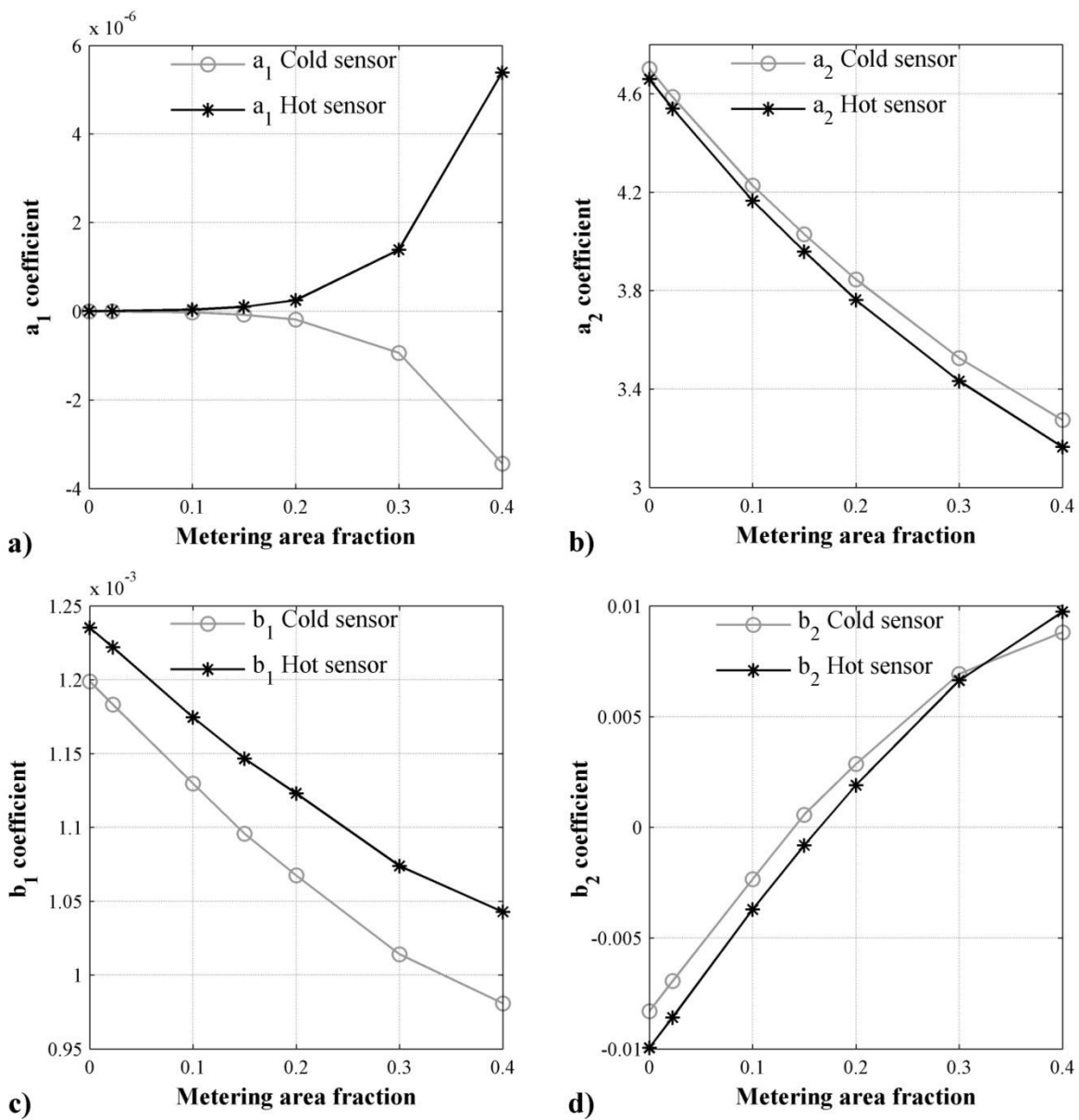
**Figure 3.6:** Influence of the shape of metering area on the measured heat flux.

In order to assess the effect of the sensor shape on the measured heat flux three different shapes of heat flux sensors were considered (Figure 3.6a). The evolution of the measured heat flux is now plotted as a function of the metering area fraction which is the (metering area)/(total specimen area) ratio (Figure 3.6b). For ratios up to 0.4 the evolution is almost independent of the shape. For higher values the square shaped sensor appears to perform better.

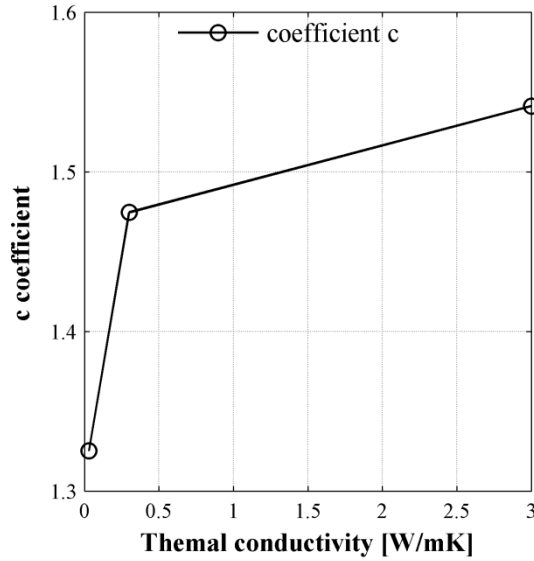
Finally, the analysis presented in 3.1 is repeated for six more values of square metering areas. Equation 3.9 is fitted again to the resulting error values and new coefficients are obtained. The results are presented in Table 3.2.

**Table 3.2:** Coefficients of Equation 3.9 for seven values of metering area fraction.

Metering area fraction	Cold sensor coefficients				Hot sensor coefficients			
	$a_1$	$a_2$	$b_1$	$b_2$	$a_1$	$a_2$	$b_1$	$b_2$
0	-2.60E-09	4.70	0.00120	-0.00831	3.12e-09	4.66	0.00124	-0.00100
0.0225	-4.60e-09	4.59	0.00118	-0.00694	5.61e-09	4.54	0.00122	0.00859
0.1	-2.74e-08	4.22	0.00113	-0.00234	3.57e-08	4.16	0.00117	-0.00371
0.15	-7.65e-08	4.03	0.00101	0.000570	9.93e-08	3.96	0.00115	-0.000815
0.2	-1.86e-07	3.84	0.00107	0.00285	2.47e-07	3.76	0.00112	0.00190
0.3	-9.41e-07	3.52	0.00101	0.00693	1.39e-06	3.43	0.00107	0.00663
0.4	-3.44e-06	3.27	0.000981	0.00881	5.39e-06	3.16	0.00104	0.00973



**Figure 3.7:** The coefficients of Equation 3.9 as a function of the metering area fraction.



**Figure 3.8:** Coefficient  $c$  of Equation 3.11 as a function of thermal conductivity.

The same values are plotted as a function of the metering area fraction in Figure 3.7. From this graph it becomes clear that there is an obvious correlation between the two measures allowing for the determination of the coefficients for any given heat flux sensor area. With the use of Equation 3.9 and Table 3.2, the determination of the effect of the edge losses is now possible within a wide range of measuring conditions and many parameters. It has to be noted that Equation 3.9 is valid for square specimens of dimensions  $200 \times 200 \text{ mm}^2$  (length  $\times$  width) with their lateral surfaces directly exposed (without edge insulation) to the surrounding air. The value of the convective heat transfer coefficient is  $3 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ .

### 3.4.3 The effect of specimen surface area

Additional cases were examined in order to assess the effect of the edge length of the square specimen. The range covered was from 200mm to 400mm for the edge length. The correlation is given by Equation 3.11:

$$e = e_{200} \cdot \exp(-c \cdot (Len - 200) / d) \quad \text{Equation 3.11}$$

where  $e_{200}$  is the respective error for a specimen of dimensions  $200 \times 200 \text{ mm}^2$  (Equation 3.9),  $Len$  is the edge length of the specimen in mm and  $c$  is a coefficient depending on the thermal conductivity of the specimen. Equation 3.11 has been found to provide a good estimate of the error for the values of  $c$  presented in Figure 3.8. It is noted that Equation 3.11 is less accurate than Equation 3.9 and cannot distinguish the small differences in the error of the hot and the cold plate sensors. Thus, coefficient  $c$  is the same for the two sensors. Moreover, the values given in Figure 3.8 apply only for metering area of dimensions  $30 \times 30 \text{ mm}^2$ . As expected, the limit of  $e$  (Equation 3.11) as  $L \rightarrow \infty$  or  $d \rightarrow 0$  is zero.

### 3.5 Edge losses in transient operation

Now that some basic equations are available, the relation between the edge losses during the steady state and dynamic operation of a HFMA can be investigated. There are different options how a HFMA can be operated in dynamic mode. The most frequently used are the following three:

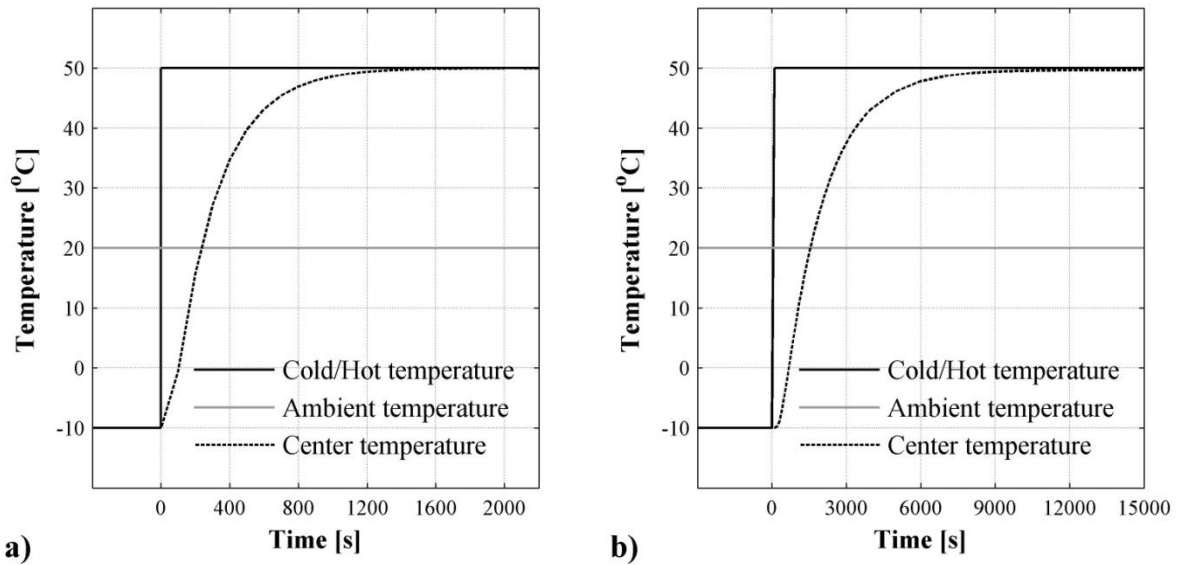
- Temperature ramp on one or both plates
- Temperature step on both plates
- Cyclic temperature variation on one plate and constant temperature on the other

In the following sections the above experimental procedures are simulated for two different typical kinds of specimens. The first is of low thermal conductivity and thermal mass ( $\lambda = 0.03 \text{ W/mK}$ ,  $\rho = 15 \text{ kg/nm}^3$ ,  $c_p = 1000\text{J/kgK}$ ) corresponding to lightweight insulation materials. The second is of higher thermal conductivity and density ( $\lambda = 0.3 \text{ W/(mK)}$ ,  $\rho = 1000 \text{ kg/nm}^3$ ,  $c_p = 1000\text{J/kgK}$ ) corresponding to polymer based materials or gypsum based materials (e.g. shape stabilized PCMs, PCM gypsum boards etc.). In both cases the specimen is of dimensions  $200 \times 200 \times 70 \text{ mm}^3$ . For each type of specimen the experimental procedure is simulated for two different conditions regarding the lateral losses: perfectly insulated lateral surfaces and lateral surfaces directly exposed to ambient air with convective transfer coefficient equal to  $3 \text{ W/m}^2\text{K}$ . Comparing the results between the exposed and the perfectly insulated case the error due to the edge losses can be calculated. It is noted that the metering area of the heat flux sensors used for the calculations is assumed very small at the center of the hot and cold plates. In the following the term error is used instead of “error due to edge losses” for brevity.

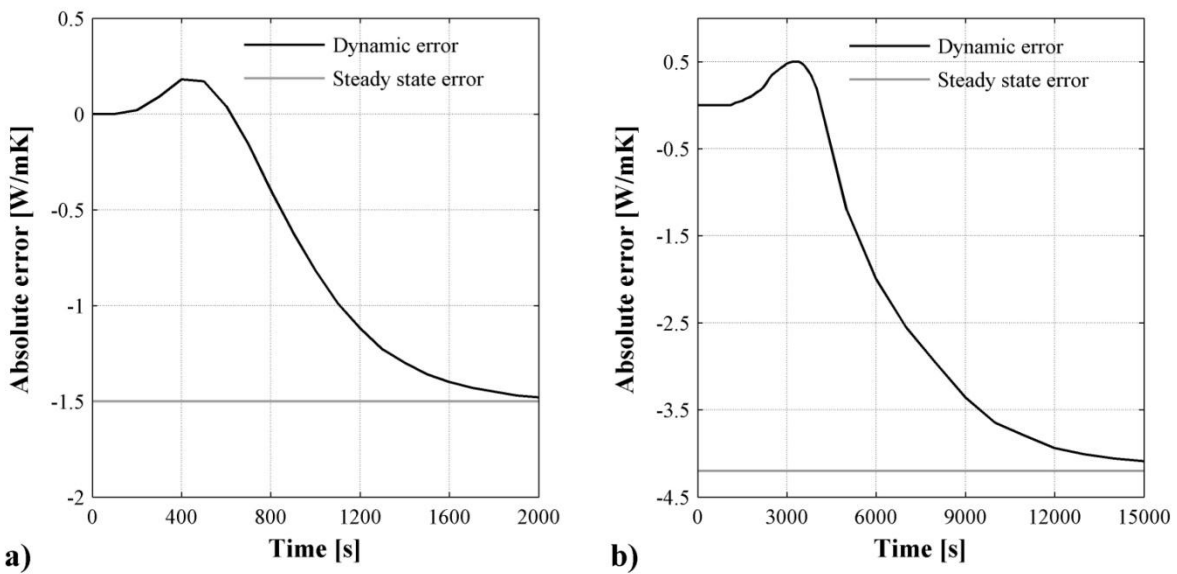
#### 3.5.1 Temperature step

The most simple and easy to apply approach for the dynamic assessment of materials with the use of a HFMA is the temperature step procedure [18] and [19]. It is realized by applying the same temperature step boundary condition on both surfaces of a specimen of uniform initial temperature. The specimen is then kept at the new boundary temperatures until steady state conditions are established. The heat flux through the surfaces and its integral over time can be obtained and used for the evaluation of the dynamic thermal properties of the material.

The procedure simulated within this study is shown in Figure 3.9. The specimen at initial temperature of  $-10^\circ\text{C}$  is inserted in the HFMA which is considered preheated at  $50^\circ\text{C}$ . The ambient temperature is  $20^\circ\text{C}$ . Steady state conditions are established in less than an hour for the lightweight specimen (Figure 3.9a) and in several hours for the massive specimen (Figure 3.9b). In Figure 3.9 the temperature evolution at the center of the sample is also presented.

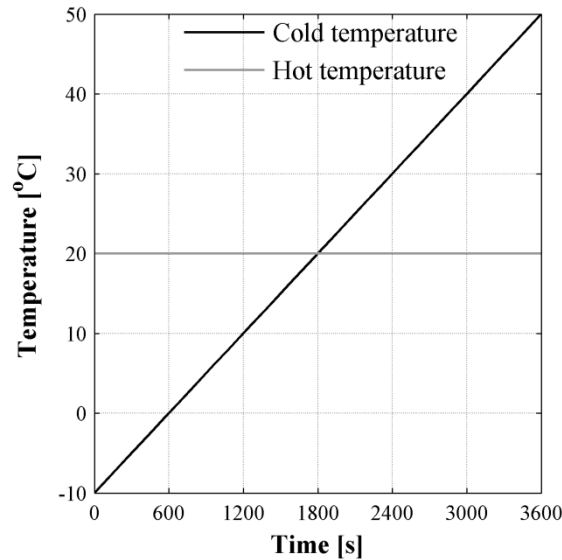


**Figure 3.9:** Temperature step boundary conditions and temperature evolution at the center of (a) the lightweight specimen and (b) the massive specimen.



**Figure 3.10:** Steady state and dynamic error of the temperature step procedure for (a) the lightweight specimen and (b) the massive specimen.

In the final, steady state conditions the residual heat fluxes (in case of the exposed specimen) calculated by Equation 3.9 are ca.  $-1.5 \text{ W/m}^2$  and  $-4.2 \text{ W/m}^2$  for the light and the massive specimen respectively. On the other hand, the error of the dynamic heat flux measurements is not constant. Figure 3.10 shows how this error varies during the experiment for the two kinds of specimens. In all cases, it starts from a zero value ascending to low positive values while the mean temperature of the specimen is below ambient temperature.



**Figure 3.11:** Boundary conditions on the surfaces of the specimen for the temperature ramp simulation.

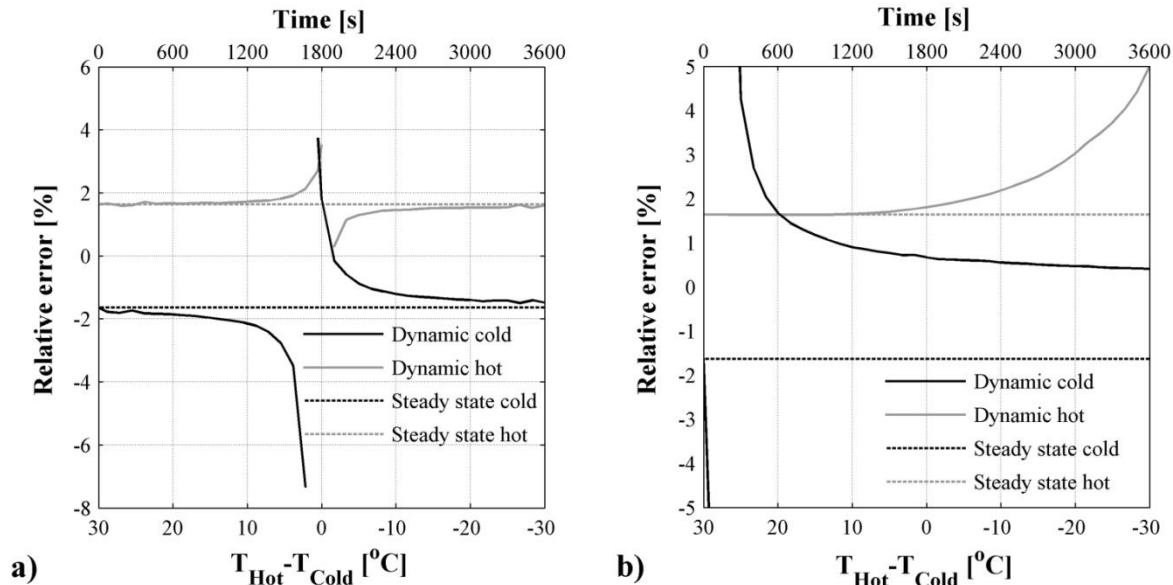
As the temperature of the specimen rises above the ambient temperature the error decreases to the final steady state value. It is obvious that the simplified calibration approach of subtracting the residual heat flux from all the measurements as proposed in [16] would eliminate the dynamic error near the end of the procedure but would introduce an otherwise non existing error at the beginning of the measurements.

### 3.5.2 Temperature ramp

Another approach for the investigation of materials under dynamic loads with the use of the HMFA is the application of temperature ramp profile on the one side of the specimen while maintaining the other side at constant, close to the ambient temperature. This is an interesting approach from the calibration point of view as, during such an experiment, the ratio  $DT/dT$  remains constant. According to Equation 3.9, in this case the steady state edge losses and the related error are constant even if the measuring conditions are changing.

The boundary conditions used for the simulation of this case are shown in Figure 3.11. A constant heating rate of  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  is applied on the cold surface while the temperature of the hot surface is set at  $20^{\circ}\text{C}$ . Initially, the specimen is under steady state conditions with boundary temperatures at  $-10^{\circ}\text{C}$  and  $20^{\circ}\text{C}$ . The ambient temperature is considered constant, equal to  $20^{\circ}\text{C}$ .

Figure 3.12 presents the error obtained from the simulation results of the dynamic cases in comparison to the steady state error calculated by Equation 3.9. In case of the lightweight insulation specimen (Figure 3.12a) the error during the dynamic simulations is close to the steady state error for high temperature difference,  $dT$ , between the hot and the cold plate.



**Figure 3.12:** Comparison of the dynamic and the steady state heat flux relative error for (a) the lightweight insulation specimen and (b) the massive specimen.

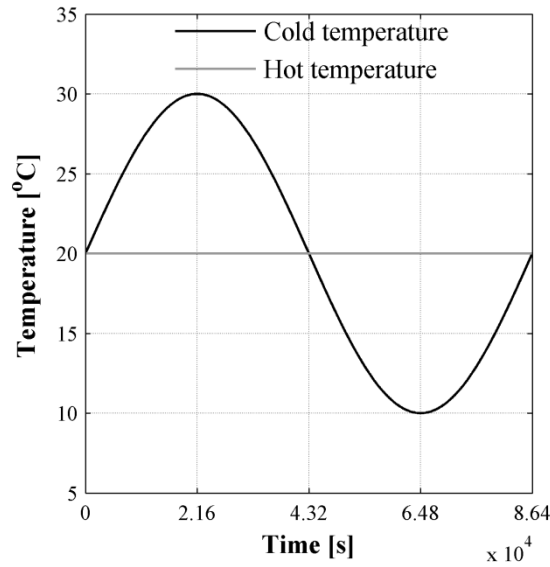
For low  $dT$  the relative error increases but as the absolute values of heat fluxes are very low the absolute error is small. For example, a relative error of the cold side sensor of ca. -7% at  $dT$  equal to ca. 2°C (Figure 3.12a) corresponds to an absolute error ( $q_{1D} - q_{3D}$ ) of ca. +0.25 W/m<sup>2</sup>. In this case, it appears that steady state calibration of the sensors at  $T_{Hot} = 20^\circ\text{C}$  and  $T_{cold} = 0^\circ\text{C}$  can eliminate the error due to the edge losses during the dynamic measurements.

In case of the massive specimen, the dynamic error of the cold sensor is high for the first 5 minutes of the procedure but it gradually decreases. On the contrary, the error of the hot sensor increases near the end of the dynamic procedure. In this case, calibration of the device at steady state conditions would not eliminate the error due to the edge losses during the dynamic measurements.

### 3.5.3 Sinusoidal temperature variation

A less frequently used experimental approach for the investigation of the fundamental behavior of PCMs is the use of realistic boundary conditions on the surfaces of the PCM component. In practice, simplified temperature profiles are used assuming constant temperature at the one side of the specimen simulating indoor environment and sinusoidal temperature variation on the other side of the specimen simulating outdoor environment. Ahmad et al. (2006) [20] used a constant temperature of 23°C and a sinusoidal variation between 16°C and 31°C for the study of a polycarbonate panel filled with PCM. In another study, Hunger et al. (2009) [21] investigated the thermal behavior of self-compacted concrete containing micro-encapsulated PCMs using a sinusoidal profile from 18.5°C to 28.5°C and a constant temperature of 23.5°C. In these studies the heat flux through the surfaces of the specimen was compared to that of a reference specimen. Despite the successful employment of a custom made HFMA for the dynamic measurements, in both studies calibration and uncertainty of the heat flux measurements due to lateral losses was not analyzed.

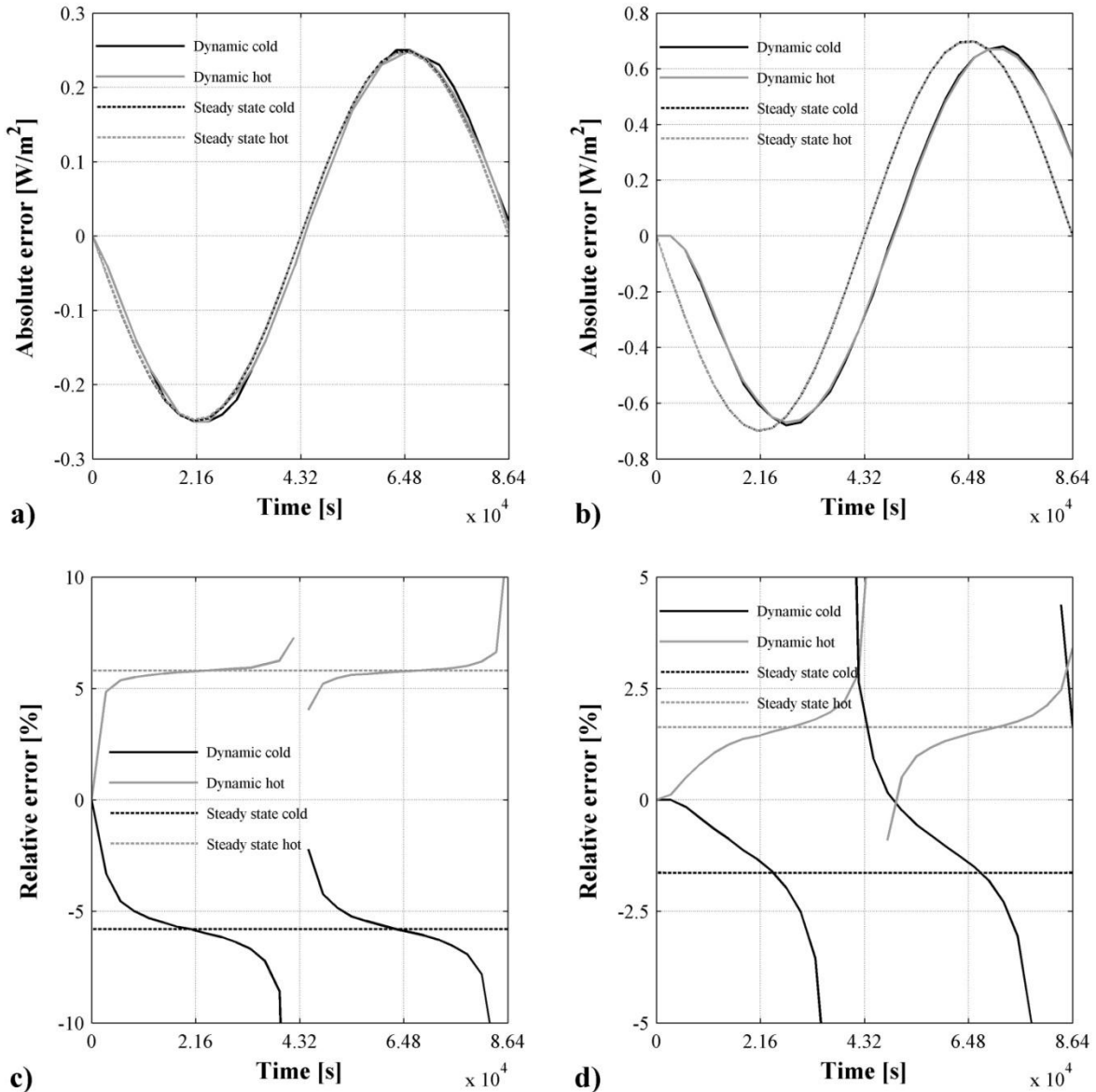




**Figure 3.13:** Boundary conditions on the surfaces of the specimen for the temperature profile simulation.

In this study, the above experimental approach is simulated using the boundary conditions depicted in Figure 3.13. As explained in the previous section, by keeping the temperature of the one plate fixed near ambient temperature the ratio  $DT/dT$  remains constant resulting in a constant steady state relative error. On the other hand, the (pseudo) steady state absolute error is calculated by Equation 3.10. In case of the lightweight specimen the absolute heat flux error of the dynamic measurements is almost equal to the steady state error with a small time shift (Figure 3.14a). The dynamic relative error, similarly to the case of temperature ramp profile, remains close to the steady state relative error when the heat flux values are high and deviates during low heat flux values (Figure 3.14c). In case of the massive specimen the absolute heat flux error of the dynamic measurements is significantly shifted in time compared to the lightweight specimen (Figure 3.14b). Hence, the deviation of the relative error is larger. Figure 3.14d is illustrating this behavior. Again, a sharp rise of the error is observed for low  $DT$  values. However, the absolute error in these regions is low.

From the calibration point of view, it appears that for both the massive and the lightweight specimen an appropriate steady state calibration procedure would significantly reduce the dynamic error. From Figure 3.14c and Figure 3.14d it becomes clear that applying a correction to the dynamic heat flux measurements according to the constant value of the (pseudo) steady state error would shift the dynamic error curve toward the zero line.



**Figure 3.14:** Error due to the edge losses for realistic boundary conditions: (a) Absolute error of the lightweight specimen, (b) Absolute error of the massive specimen, (c) Relative error of the lightweight specimen and (d) Relative error of the massive specimen.

### 3.6 Conclusions

The present chapter addresses uncertainty and calibration issues of the heat flow meter apparatus in dynamic operation. In doing so, first the main differences between the errors introduced to steady state and dynamic HFMA measurements are identified and explained. An extensive analysis of the error due to edge losses in steady state operation is performed. Then, the dynamic error is examined for typical experimental protocols.

From the study of the existing literature it is concluded that:

- The difference between the error in steady state and dynamic measurements owns its presence to the thermal mass of the heat flux sensors and to the different behavior of the HFMA regarding the lateral heat losses/gains.

- The influence of the thermal mass of the HF sensors is described in Annex A of ASTM C1784 where a procedure for the determination of the correction factor due the transient heat transfer through the sensors is determined.
- The error due to the edge losses is one of the most critical factors influencing the calibration quality and the uncertainty of dynamic measurements.
- The currently common calibration practice is to use the procedures dedicated to steady state operation.

Therefore, in order to understand the behavior of the edge losses during dynamic operation and the influence of the current practice that is to calibrate the HFMA with steady state protocols, first, the edge losses are analyzed in steady state operation. A large number of steady state simulations were executed in order to study the influence of the properties and the geometry of the specimen, the measuring conditions, the metering area and the specimen area. The results of the steady state analysis are summarized as follows:

- Three equations describing the influence of the above parameters were derived.
- The error due to edge losses of the cold surface sensor is always almost equal to the additive inverse of hot plate error.
- The residual heat flux due to edge losses is independent of the temperature difference between the hot and the cold plate and directly proportional to the temperature difference between the ambient and the mean specimen temperature.
- The shape of the metering area does not affect the edge losses error for low metering to total area ratio.
- The error is function of the specimen's length to thickness ratio. In particular, it decreases exponentially with increasing ratio and the exponential decay constant is a function of the thermal conductivity of the specimen.

Based on the results of the steady state analysis, three different dynamic experimental protocols were examined. The conclusions are summarized as follows:

- In dynamic experimental protocols based on temperature steps the edge losses error is lower than in the respective steady state conditions. This applies for either lightweight or massive specimens.
- On the contrary, in temperature ramp protocols lightweight specimens behave different than the massive ones. In the first, the error during dynamic measurements is close to the respective (pseudo) steady state error. In massive specimens, the dynamic error lies mostly within  $\pm 3\%$  of the respective steady state error.
- For realistic boundary conditions (sinusoidal temperature profile on one plate and constant on the other) the dynamic absolute error appears to be shifted in time in relation to the respective steady state error. However, steady state calibration reduces the dynamic edge losses error.

Based on the above some general remarks are drawn:

- The error due to the edge losses in dynamic operation is always related to the respective error in steady state conditions. In all cases, the values of the dynamic error are close to the values of the steady state error.
- Thus, the error equations derived from the steady state analysis can be used to provide an estimation of the error in dynamic operation.
- This allows the use of these equations as design criteria for both steady state and dynamic heat flow meter apparatuses.

### 3.7 References

- [1] Günther, E., Hiebler, S., Mehling, H., Redlich, R., 2009. Enthalpy of Phase Change Materials as a Function of Temperature: Required Accuracy and Suitable Measurement Methods. *International Journal of Thermophysics* 30, 1257–1269.
- [2] Lazaro, A., Peñalosa, C., Solé, A., Diarce, G., Hausmann, T., Fois, M., Zalba, B., Gshwander, S., Cabeza, L.F., 2013. Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter. *Applied Energy* 109, 415–420
- [3] Harald Mehling, H.-P. Ebert, P. Schossig, Development of standards for materials testing and quality control of PCM, Conference: 7th IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, France, 2006, Dinan, France.
- [4] Yinping, Z., Yi, J., 1999. A simple method, the-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Measurement Science and Technology* 10, 201.
- [5] Shukla, N., Cao, P., Abhari, R., Kosny, J., Lab-scale dynamic thermal testing of PCM-enhanced building materials, (2014) ASTM Special Technical Publication, 1574 STP, pp. 142-154.
- [6] Younsi, Z., Zalewski, L., Rouse, D., Joulin, A., Lassue, S., 2008. Thermophysical characterization of phase change materials with heat flux sensors. *Proceedings of Eurotherm, The Netherlands*.
- [7] Trigui, A., Karkri, M., Krupa, I., 2014. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage properties of LDPE/wax as a shape-stabilized composite phase change material. *Energy Conversion and Management* 77, 586–596.
- [8] Kosny, J., Stovall, T., Yarbrough, D., Dynamic heat flow measurements to study the distribution of phase-change material in an insulation matrix, (2010) *Proceedings of the 30th International Thermal Conductivity Conference and the 18th International Thermal Expansion Symposium, Thermal Conductivity 30/Thermal Expansion 18*, pp. 622-631.
- [9] ASTM C1784 – 13, Standard Test Method for Using a Heat Flow Meter Apparatus for Measuring Thermal Storage Properties of Phase Change Materials and Products, 2013.
- [10] ISO 8301:1991, Thermal insulation — Determination of steady-state thermal resistance and related properties — Heat flow meter apparatus.
- [11] ASTM C518 – 10, Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus (2010).
- [12] ISO 8302:1991, Thermal insulation -- Determination of steady-state thermal resistance and related properties -- Guarded hot plate apparatus.
- [13] ASTM C177 – 13, Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus.
- [14] Bomberg, M.T., Solvason, K.R., 1983. Comments on calibration and design of a heat flow meter. *Thermal insulation, materials and systems for energy conservation in the '80s*. ASTM, STP 789, 1983, p.277 – 292.

- [15] Tleoubaev, A., Brzezinski, A., Braga, L.C., n.d. Accurate Simultaneous Measurements of Thermal Conductivity and Specific Heat of Rubber, Elastomers, and Other Materials for the 12th Brazilian Rubber.
- [16] Bomberg, M., Pelanne, C.M., Newton, W.S., 1985. Analysis of Uncertainties in Calibration of a Heat Flow Meter Apparatus. Springer.
- [17] Seber, G. A. F., and C. J. Wild. Nonlinear Regression. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2003.
- [18] Pomianowski, M., Heiselberg, P., Jensen, R.L., Cheng, R., Zhang, Y., 2014. A new experimental method to determine specific heat capacity of inhomogeneous concrete material with incorporated microencapsulated-PCM. *Cement and Concrete Research* 55, 22–34.
- [19] Kosny, J., Yarbrough, D., Petrie, T.W., Syad, A., 2007. Performance of thermal insulation containing microencapsulated phase change material, in: *Proceedings of 29th International Thermal Conductivity Conference, 24–27 June 2007, Birmingham, AL, USA, 2007*.
- [20] Ahmad, M., Bontemps, A., Sallée, H., Quenard, D., 2006. Experimental investigation and computer simulation of thermal behaviour of wallboards containing a phase change material. *Energy and Buildings* 38, 357–366. doi:10.1016/j.enbuild.2005.07.008
- [21] Hunger, M., Entrop, A.G., Mandilaras, I., Brouwers, H.J.H., Founti, M., 2009. The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated Phase Change Materials. *Cement and Concrete Composites* 31, 731–743.



## Development of a dynamic heat flow meter apparatus

### 4.1 Introduction

This chapter focuses on the development and evaluation of a dynamic heat flow meter apparatus for the experimental assessment of PCM enhanced building components. The previous chapter confirmed that the HFMA is able to measure the heat flux through specimens under dynamic boundary conditions within certain limits of error. Additionally, some equations were derived allowing a preliminary estimation of the error that is related to the edge losses from the specimen. Based on these equations and on the relative literature on the construction of custom made DHFMAs a new apparatus was designed and constructed.

In literature many sources can be found where experimental analysis of novel PCM enhanced materials is conducted with the use of the principle of the heat flow meter apparatus. These works can be divided in two groups regarding whether the utilized apparatuses are commercial HFMA or custom made, specially designed to meet the needs of each experimental work. While the latter approach seems to be the preferred one in most of the researches throughout the years, the use of modified commercial apparatuses is lately gaining an increasing attention.

The first marked research work in which a custom-made HFMA was introduced was a study concerning micro-encapsulated PCM integrated into plasterboards conducted by Schossig et al. [1] at Fraunhofer ISE within a German government-funded project, extending from building simulations to first measurements of full-size rooms equipped with PCM. In this project, the validation of the simulation results was performed with the use of a test facility for wall samples of  $50 \times 50 \text{ cm}^2$  area. The wall sample was pressed between two copper plates, which could be heated and cooled independently. This allowed various temperature profiles to be input at the surface of the wall samples. The thermal performance of the walls was determined by measuring the resulting heat flux and the temperatures in several layers of the sample. Although the test facility constructed for this study shared the same general features with a HFMA the authors do not mention any compliance with the relative ISO or ASTM standards.

The same applies for the work of Ahmad et al. [2] dealing with experimental and numerical investigation of wallboards containing PCM. In the test facility presented in this study the wallboard was placed between two stainless steel heat exchangers. The temperature of the surfaces in contact with the specimen was controlled by two temperature regulated water circuits. One of the circuits was supplied by a programmable thermo-regulated bath capable of producing prescribed water temperature variations. Temperature and heat flux on each surface was measured by 5 temperature and heat flux sensors respectively.

A similar apparatus was developed by Younsi et al. [3] in order to investigate hydrated salt based PCMs. In their work the sample holder comprised two vertical, hollow aluminum plates. Temperature was controlled by thermo-regulated baths with a precision of 0.1°C. Temperature and heat flux on the surface of the plates was measured with T-type thermocouples and tangential gradient flux meters [4] respectively. The same device was later used by Joulin et al. [5] and [6]. In the first study the device was used in order to characterize a panel containing a hydrated salt for use in passive solar walls and also in order to validate various numerical models. In the second study a new method was developed for the comparative study of a conventional mortar and a micro-encapsulated phase change material embedded in a mortar.

Trigui et al. [7] used the same concept in order to investigate the thermal energy storage properties of a shape stabilized composite phase change material. They used aluminum plates in horizontal configuration and thermo-regulated baths. In an effort to increase the sensitivity of heat flux measurements the active area of the heat flux sensors mounted on the surfaces of the plates was relatively large covering an area of 400 cm<sup>2</sup>. Another improvement was the addition of an electrical heating element on the surface of one of the heating plates in order to achieve a more robust temperature control on the side of the specimen exposed to sinusoidal temperature profiles.

On the other hand, Kosny et al. [8] were the first to conduct transient heat flux measurements with a HFMA built in accordance with ASTM C518 standard. They investigated the thermal performance of cellulose specimens containing 10% to 40% per weight PCM and the same insulation without PCM. This was the first in a series of publications utilizing the HFMA in order to establish dynamic testing procedures for the determination of the dynamic characteristics of PCM enhanced envelope components [9], [10] and [11]. Part of these works was finally adopted by ASTM subcommittee C16.30 on thermal measurement at the first standard test method that uses a heat flow meter apparatus for measuring the thermal storage properties of PCMs and products [12]. Shukla et al. were also the first to use the term dynamic heat flow meter apparatus (DHFMA) to describe a HFMA operated under dynamic temperature and heat flux conditions [13].

This chapter, in an effort to contribute to the development and establishment of the DHFMA for PCM characterization, explains the design, construction and operation of a new apparatus. First, a detailed description of the DHFMA developed in this thesis is presented. The design of the heating /cooling working surfaces and their temperature control is explained and justified. The data acquisition system is described and analyzed in terms of precision and accuracy. Then, the operation of a prototype apparatus is evaluated under steady state and dynamic operation. Conventional insulation materials and PCM incorporated specimens are tested. Results obtained with the new apparatus are given and evaluated.



## 4.2 Experimental setup

Prior to a more thorough analysis or any possible optimization of the HFMA for dynamic measurements, first a prototype experimental setup needs to be designed and constructed to allow for a qualitative and quantitative assessment of the dynamic heat transfer scheme. As stated in ISO 8301, the design and construction of a HFMA is a complex subject requiring great care. A thorough background of knowledge of heat transfer mechanisms in the materials being evaluated, coupled with experience of electrical and temperature measurements particularly in low signals is essential. Experience in the development of temperature control systems is also required.

As analyzed in chapter 3, the heat flow meter apparatus and the respective methodology for measuring the steady state thermal properties of materials have been developed for steady state operation and analysis of the collected measured data. Careful design and construction of an apparatus in-line with the relative standards ensures reliable measurements only at temperature and heat flow rate levels similar to that applied during calibration. However, the dynamic operation of a heat flow meter involves continuous measurements of unsteady heat flow densities under varying temperatures and temperature differences. Thus, additional design and calibration aspects should be considered during the development of a DHFMA.

In this work, after preliminary calculations a prototype test set-up was developed. In the following paragraphs the design, construction and operation of the prototype apparatus configuration, the measurement system, the control system and the developed software are explained and justified.

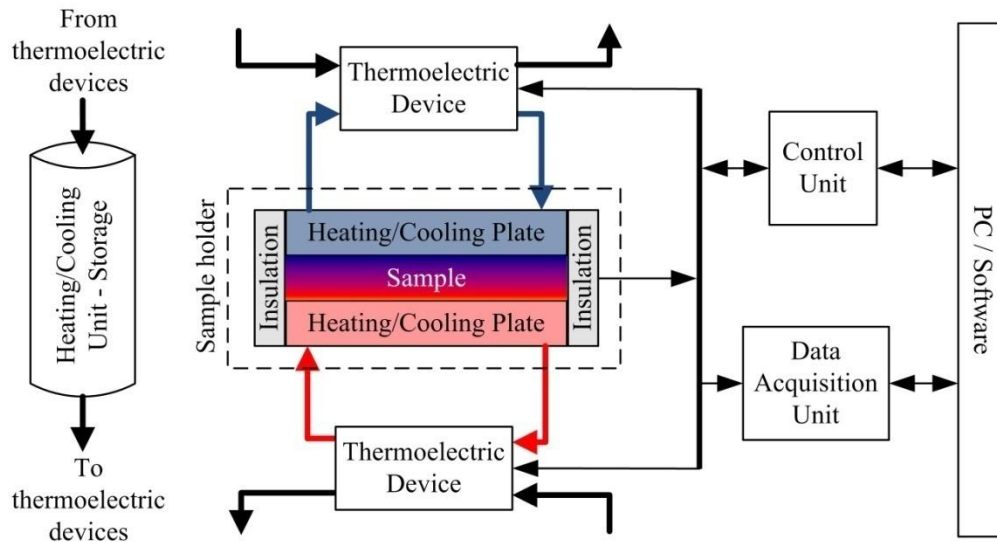
### 4.2.1 General description

The transient operation of a DHFMA necessitates the use of at least one heat flux meter on each of the two plates. This is satisfied with a design based on the single specimen symmetrical HFMA. For the sake of cost and construction time reduction an open (without a protecting sleeve) apparatus was designed. The developed setup is schematically depicted in Figure 4.1. It includes:

- A sample holder with two heating/cooling plates.
- Two thermoelectric devices.
- A cooling unit with a storage tank.
- A primary and a secondary water circuit.
- A control unit.
- Several temperature and heat flux sensors.
- A data acquisition device.
- A PC with the appropriate software.

The core of the device is the sample holder assembly comprising two heating/cooling plates, each one mounted vertically on a support frame. A rail system allows the displacement of the plates to adjust to the thickness of the specimen. The lateral surfaces of the specimen and the plates are covered with an insulation layer to minimize the edge losses.

During operation the control unit regulates the temperature on the working surfaces of the plates according to the user defined temperature profile assigned to each plate.



**Figure 4.1:** Schematic representation of the Dynamic Heat Flow Meter Apparatus test facility.

Temperature regulation is achieved with circulation of water from the thermoelectric devices to the plates of the sample holder. The temperature and heat flux response on the plates and at several locations on the measured specimen are recorded by a data acquisition system comprising of temperature and heat flux sensors, a data acquisition device, and a PC.

#### 4.2.2 Heating/cooling plate assemblies

The main elements of the DHFMA are the heating and cooling plate assemblies. They act as heat exchangers between the sample and the heat flow medium (water). The requirements to be considered in their design are:

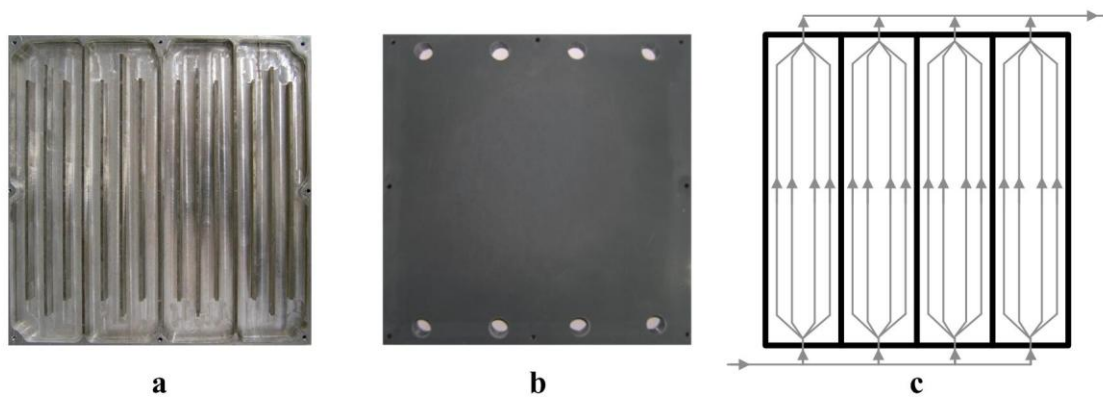
- Isothermal working surfaces
- Fast temperature response
- Attenuation of small temperature fluctuations due to control discrepancies
- High working surface emissivity

The parameters affecting the above requirements are:

- The materials of the heat exchange plate and the sealing part
- The treatment of the working surface
- The size of the heat exchange surface
- The design of the fluid path
- The mass flow rate of the working fluid

From the material point of view, the requirement of isothermal working surfaces under steady state operation is satisfied with the use of highly thermal conductive plate materials (in most of the cases stainless steel or copper). On the other hand, the same requirement under dynamic thermal loads additionally calls for low and evenly distributed thermal mass of the plate assembly behind the working surface. Low thermal mass together with high thermal conductivity indicates aluminum as the most appropriate and at the same time inexpensive material. The low thermal mass of aluminum also satisfies another critical requirement of a dynamic HFMA, the fast temperature response of the working surfaces.

Pl;akew



**Figure 4.2:** Parts and schematic of the plate assemblies: a) back side of the aluminum part, b) PVC sealing part and c) fluid path layout.

The prototype plate assemblies constructed in this work are of dimensions  $200 \times 200 \text{ mm}^2$ . According to Equation 3.9, this dimension combined with relatively small heat flux sensors can provide low levels of error due to edge losses. Each plate one consists of two parts: an aluminum part comprising of the working surface and the fluid path, and a PVC sealing part at the back of the aluminum plate. The front side of the aluminum part (working surface) is a flat 2 mm thick surface, smoothly finished and painted with appropriate material to achieve emissivity greater than 0.8. The back side forms four different compartments that act as fluid-paths for the heat flow medium (Figure 4.2a). The path layout is shown in Figure 4.2c. Three fins in every channel enhance heat flow from the liquid to the metal surface in order to decrease the response time. They also assure that the water flow is equally distributed over the surface of the plate.

The sealing part of each plate assembly is a PVC plate  $200 \times 200 \text{ mm}^2$ , 12 mm thick. The low thermal conductivity of the material reduces heat losses from the back of the heating/cooling units. It bears eight openings as water inlets/outlets (Figure 4.2b).

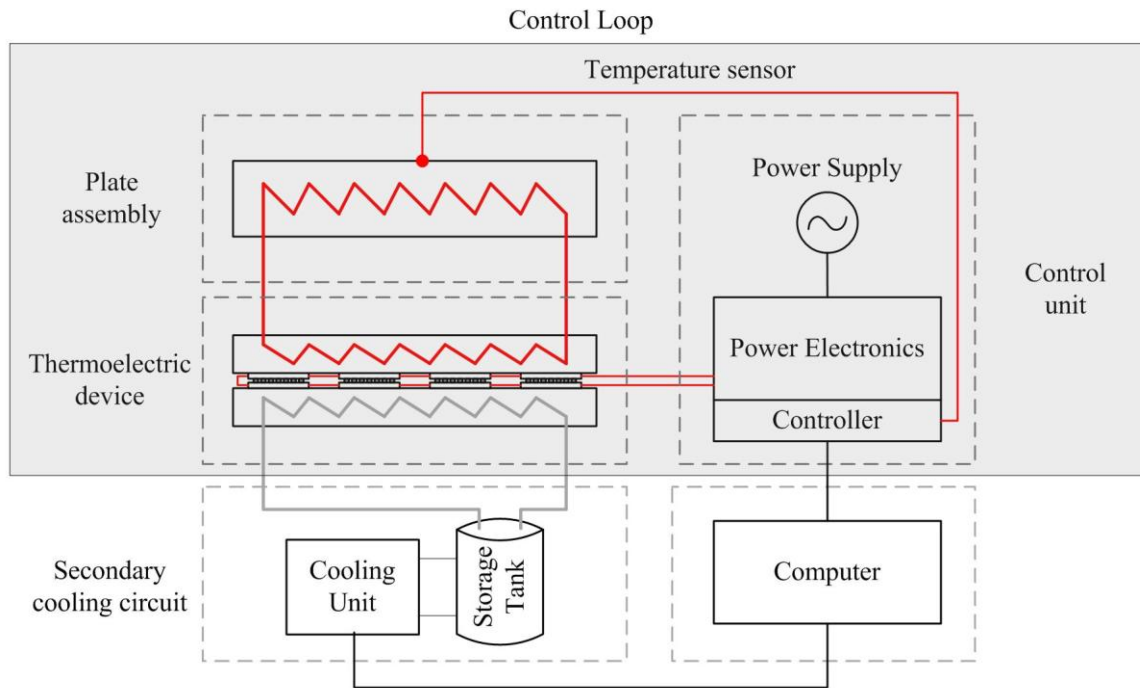
In the case of steady state operation edge losses/gains are caused only by the temperature gradient between the samples, the plates and the environment. However, in dynamic operation heat storage and release inside the mass of the insulation during temperature increase and decrease can also affect the heat transfer through the sample. The problem can be minimized with the use of low density insulation such as light density expanded polystyrene (it can be as low as  $15 \text{ kg/m}^3$ ).

### 4.2.3 Temperature control of the working surfaces

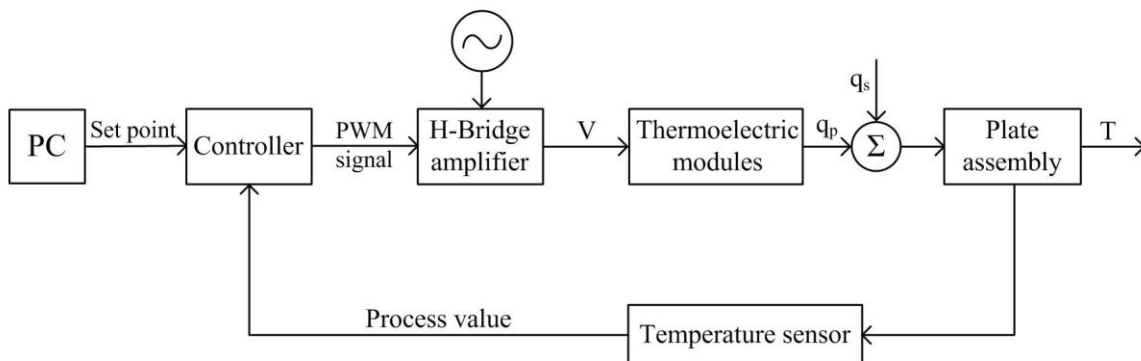
A critical requirement of a dynamic HFMA is the ability to apply different user defined temperature profiles on the surfaces of the tested specimen. This calls for a sophisticated, well designed control system with fast and accurate response.

Therefore, two separate control loops are used for the temperature control of the working surface of each plate. Each of the two loops comprises four elements: The plate assembly and

the primary heating/cooling water circuit (controlled system), a thermoelectric device consisting of four thermoelectric modules (actuators), a temperature sensor and a control unit.



**Figure 4.3:** Schematic diagram of the physical system for the working surface temperature control.

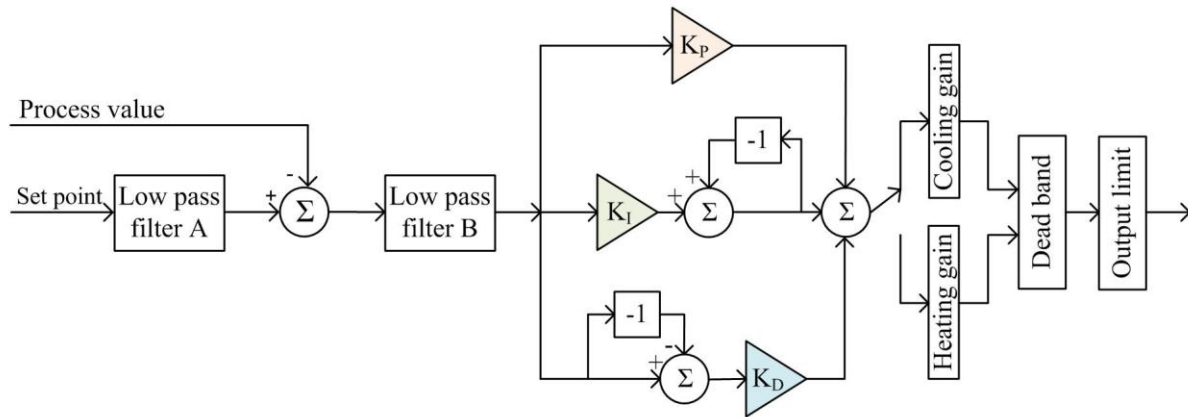


**Figure 4.4:** Temperature control loop of each plate assembly.

A secondary cooling circuit and a computer supplement the system. A schematic representation of the physical system is shown in Figure 4.3.

The closed control loop of each plate is shown in Figure 4.4. As it can be seen the set point is compared with the actual temperature value ( $T$ ) measured near the center of the metering area (process value). The resulting error is fed to the controller to produce a power width modulated (PWM) control signal that serves as an input to the power electronics (H-Bridge circuit) in order to control the input voltage ( $V$ ) of the thermoelectric modules. The heat released or absorbed from the modules ( $q_p$ ) is added to the heat from/to the secondary water circuit ( $q_s$ ) to produce a net heat input to the primary water circuit and, consequently to the plate assembly.

The controller is a PID digital regulator capable of operating in P, PI, PD or PID mode. Its PWM output is fed to the main regulator which is an H-bridge amplifier. The schematic diagram of the operation of the controller is shown in Figure 4.5.



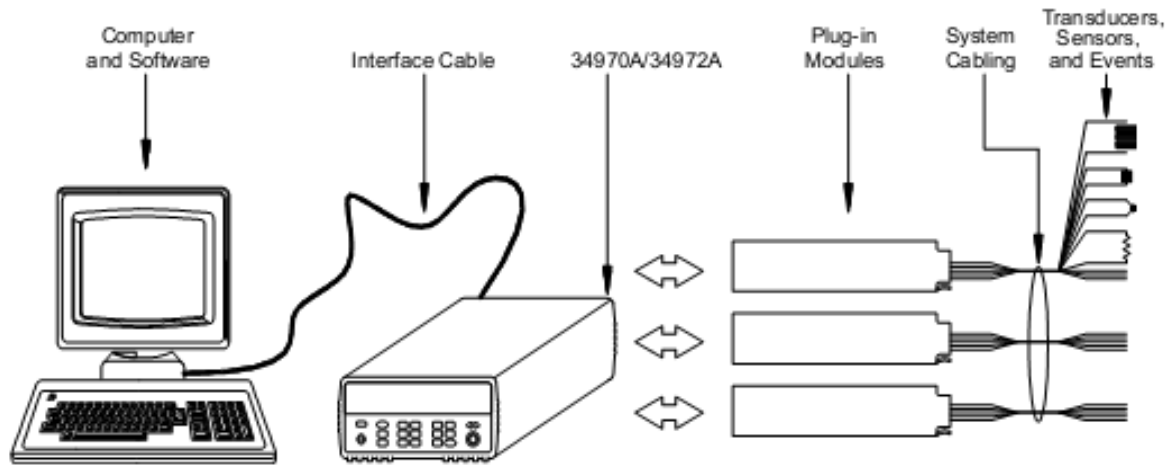
**Figure 4.5:** Schematic diagram of the controllers' operation.

Two low pass filters are used to remove any noise or high frequency variations from the set point and the process value signals. Their difference is fed to the PID circuit and the resulting signal is multiplied by the appropriate heating or cooling gain. The balanced operation of the controlled loop requires higher cooling than heating gain as the cooling efficiency of the thermoelectric (peltier) modules is significantly lower than the heating efficiency. The dead-band limits the signal around zero value to protect the peltier modules from fast switching. Finally, the last element of the controller limits the output to protect the H-bridge amplifier from excess current.

The H-bridge module regulates the power and the current direction toward the thermoelectric device according to the PWM signal from the controller. It is built with four solid state switches capable of handling current loads up to 15 Amps at 24 VDC. Thus the maximum theoretical heating/cooling load that can be delivered to the measured specimen is 360 W. However, the heat losses from the primary water circuit and the reduced COP of the peltier elements as the temperature difference between the primary and the secondary cooling circuit increases, limit the available power to lower values.

For the high stability and accuracy demands of the working surface temperature control, the thermoelectric technology has been implemented. Each thermoelectric assembly comprises four thermoelectric modules which act as heat pumps. Liquid-liquid assemblies are used to cool or heat the water passing through a heat sink. By using an efficient heat exchanger and four peltier modules a powerful yet compact system is created. The liquid-liquid heat sinks are made of anodized aluminum. To improve heat transfer, turbulators are inserted into the liquid channels.

A secondary heating/cooling circuit circulates water from a conventional heated/cooled storage tank to the thermoelectric unit. This secondary circuit is used to provide water (pre-conditioned near the control temperature of the working surfaces) to the thermoelectric device in order to increase the COP of the peltier elements



**Figure 4.6:** Schematic illustration of the data acquisition system.

#### 4.2.4 Data acquisition system

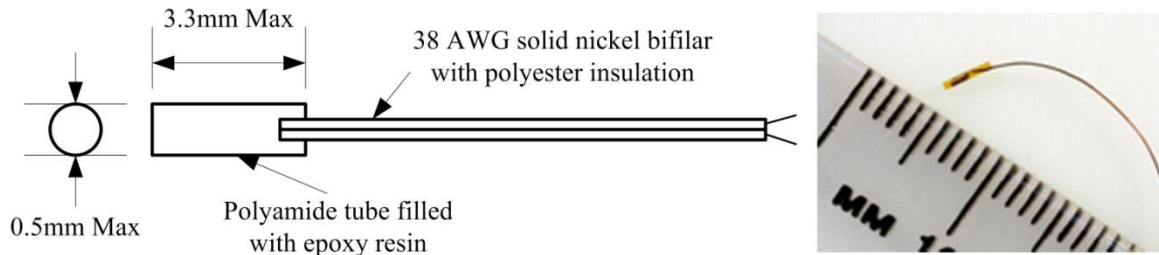
As already mentioned, temperature and electrical measurement particularly in low signals is essential in a HFMA. Furthermore, temperature and heat flux measurements during transient conditions require fast response of the all the measuring sensors. These requirements are satisfied with the use of a data acquisition system (DAS) combining a data acquisition device of high accuracy with low thermal mass sensors. Figure 4.6 presents a schematic diagram of the DAS. In the following the components of the DAS are described and the associated uncertainties are given and explained.

##### *Data acquisition device*

The core of the data acquisition system is an Agilent 34972A data acquisition and logging device (DAQ). It is able of providing direct measurements of thermistors and low DC signals without the need of additional external signal conditioning. It is also programmable with SCPI (Standard Commands for Programmable Instruments) compatibility. It includes an internal digital multimeter (DMM) and a plug-in module for the connection of the sensors.

The internal DMM includes signal conditioning, amplification (or attenuation), and a high resolution (up to 22 bits) multiple slope integrating analog-to-digital converter (ADC). The plug-in module for the connection of the sensors is 34901A 20-Channel Multiplexer. The module is divided into two banks of 10 channels each. Two additional fused channels are available for making direct, calibrated dc or ac current measurements with the internal DMM (external shunts are not required). All 22 channels switch both HI and LO inputs, thus providing fully isolated inputs to the internal DMM or an external instrument.

The multiple slope integrating analog-to-digital converter (ADC) includes an integrator and a comparator in which the input voltage to be measured is applied to a summing node at the input of the integrator during an integrate cycle, while at the same time positive and negative reference currents are selectively applied to the summing node by a controller which monitors the output of the comparator in order to come as close as possible to nulling the voltage magnitude at the output of the integrator.



**Figure 4.7:** Micro-Betachip thermistor probe.

**Table 4.1:** Specifications of the temperature sensors.

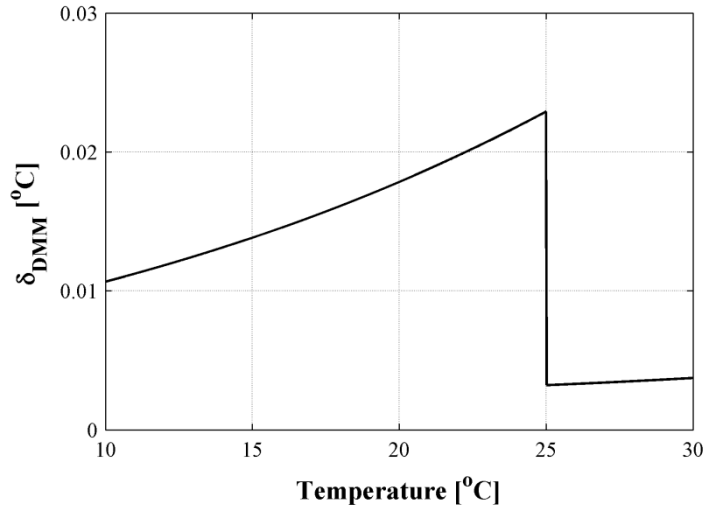
Parameter	Value
Resistance at 25°C	10000 Ohm
Temperature tolerance at 25°C	±0.2°C
Alpha value at 25°C	-4.39%
Beta value 25/85	3976
Tolerance on beta value 25/85	±0.5%
Time response in liquids	200 milliseconds
Dissipation constant in still air	0.3 mW/°C

A controller keeps track of the charge that has been added to and removed from the integrator during the integrate cycle, and provides a coarse conversion value. The residual voltage is de-integrated to provide a fine conversion value, which is added to the coarse conversion value to provide a final value.

The switches which control selection of the positive and negative reference currents are implemented and operated in such a way that linear error due to current injected into the integrator is minimized, and increased conversion speed is exhibited. At any given time during the integrate cycle, only one switch at a time is ON.

### ***Temperature measurement***

Temperature is measured with the use of Micro-BETAchip NTC thermistor probes (MCD 10k3MCD1). Thermistors have higher sensitivity than thermocouples or RTDs. This makes a thermistor a good choice when measuring very small changes in temperature. In range of -20°C to 70°C they provide good accuracy and low response time. The sensing tip of the BETAchip probes is soldered to a 38 AWG solid nickel bifilar with polyester insulation. The measuring unit is potted in a polyimide tube with thermally conductive epoxy (Figure 4.7). The specifications of the sensors are given in Table 4.1.



**Figure 4.8:** DMM related absolute temperature error as a function of the measured value.

The sensors are directly connected to the DAQ unit. The DMM measures the electrical resistance and transfers the digital value to the PC where it is translated to according to Steinhart and Hart equation [14]:

$$\frac{1}{T} = a + b \cdot \ln R + c \cdot (\ln R)^3 \quad \text{Equation 4.1}$$

where  $T$  [K] is the temperature and  $R$  [ $\Omega$ ] is the resistance value of the thermistors.

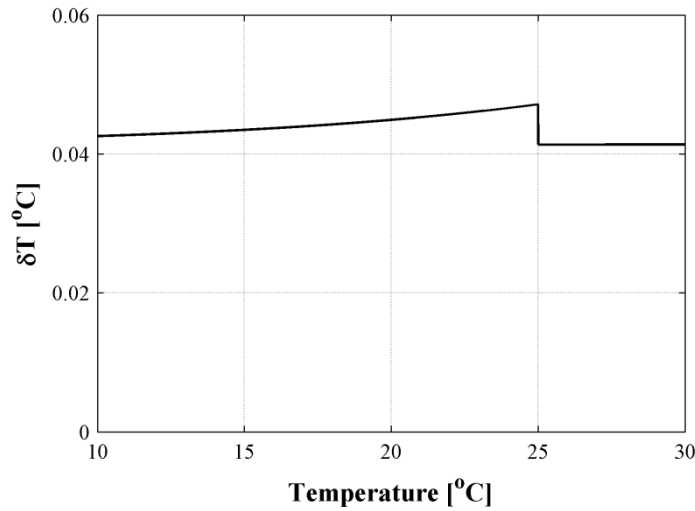
The Steinhart-Hart coefficients coefficients ( $a$ ,  $b$  and  $c$ ) are determined with the use of a Fluke 9142 dry well calibrator. Thermal block characteristics of the well provide temperature stability of  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ . Twenty betatherm 10K thermistors with accuracy of  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  are simultaneously calibrated in the well, providing a mean temperature value with accuracy of  $\pm 0.2/(20)^{0.5}^\circ\text{C} = \pm 0.04^\circ\text{C}$ . With this mean value as a reference all the thermistors are calibrated. The total error is the effect of the mean temperature error ( $\delta T_{mean} = \pm 0.04^\circ\text{C}$ ), the stability error ( $\delta T_{stab} = \pm 0.01^\circ\text{C}$ ) and the Agilent DMM error,  $\delta T_{DMM}$ .

The accuracy of the DMM in the measurement of  $R$  is not taken into account because the same digital multimeter (DMM) is used during the calibration procedure and the measuring procedure. Thus only the precision of the DMM is of interest. The accuracy specifications of the DMM for resistance measurements are given in Table 4.2. According to the values of Table 4.2, the total precision related error,  $\delta R$ , of a single resistance measurement in the range of  $1\text{ k}\Omega$  to  $10\text{ k}\Omega$  is  $0.5\text{ m}\Omega$  and in the range of  $10\text{ k}\Omega$  to  $100\text{ k}\Omega$  is  $5\text{ m}\Omega$ . Now, according to Equation 4.1 and the formula of the combined standard uncertainty [15] the DMM related temperature error  $\delta T_{DMM}$  can be calculated as follows:

$$\delta T_{DMM} = \frac{\partial T}{\partial R} \delta R = \left( b/R + \frac{3 \cdot c \cdot (\ln R)^2 / R}{c \cdot \ln R^3 + b \cdot \ln R + a} + a \right)^2 \cdot \delta R \quad \text{Equation 4.2}$$

Figure 4.8 depicts  $\delta_{DMM}$  for a  $10\text{ k}\Omega$  thermistor according to Equation 4.2.





**Figure 4.9:** Total uncertainty in temperature measurement as a function of the measured value.

**Table 4.2:** Resistance accuracy specifications of Agilent 34972A DMM.

Error type	Reading dependent	Range dependent
Resolution at 10 PLC (used in this study)	---	6 ½ (0.5 mΩ from 1 kΩ to 10 kΩ and 5mΩ from 10 kΩ to 100 kΩ)
Accuracy in resistance measurement in the range of 10.0000 kΩ and 100.000 kΩ used in this study	0.010%	0.001%
Temperature coefficient	Does not apply in the temperature range of operation of the DMM in this study	Does not apply in the temperature range of operation of the DMM in this study

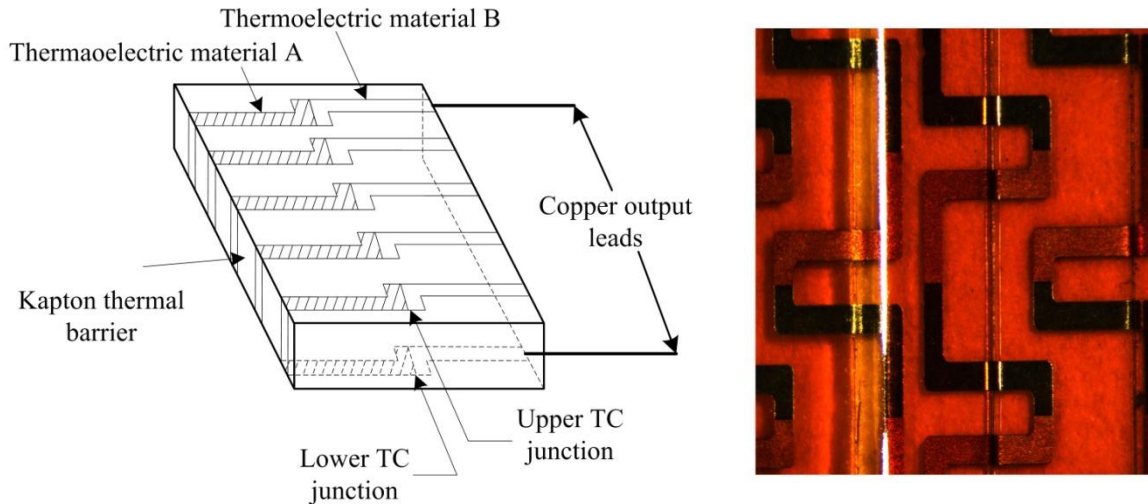
The total uncertainty in temperature measurement is:

$$\delta T = \sqrt{\delta T_{mean}^2 + \delta T_{stab}^2 + \delta T_{DMM}^2} \quad \text{Equation 4.3}$$

Figure 4.9 depicts  $\delta T$  for a 10 kOhm thermistor according to Equation 4.3.

The uncertainty in the temperature difference measurement is:

$$\delta \Delta T = \delta(T_1 - T_2) = \sqrt{\delta T_{1,DMM}^2 + \delta T_{2,DMM}^2} \quad \text{Equation 4.4}$$



**Figure 4.10:** Schematic and picture detail of the heat flux sensor.

### *Heat flux measurement*

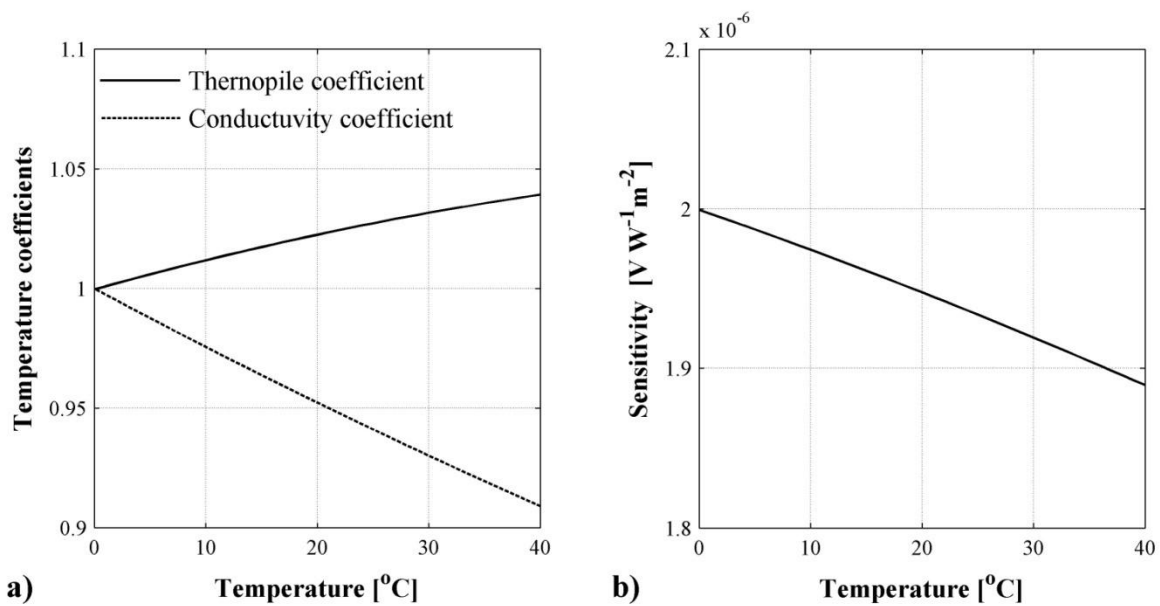
The heat flux measurement is of utmost importance for the reliability of the results of a DHFMA because a major part of the thermal analysis of PCMs is based on the heat absorbed or released during the phase change process. In chapter 3 it was demonstrated that the use of a heat flux sensor with small metering area minimizes the edge losses error. However, a small area compromises the sensitivity of the sensor and consequently the DMM related accuracy. The requirement of dynamic measurements for low thermal mass of the sensor should be also put into consideration.

Taking into account the above parameters, a commercially available thin film heat flux meter by Omega sensors (HFS-4 model) was used. The sensor (Figure 4.10) functions as a self generating thermopile transducer. It requires no special wiring, reference junction or signal conditioning. A read-out is accomplished by connecting its output leads directly to the Agilent plug-in module. The sensor utilizes a multi-junction thermopile construction. The core is a polyimide (Kapton) film which is bonded using a PFA lamination process.

The heart of HFS-4 is a differential thermocouple sensor. A thin foil, 112 junction thermopile is bonded to either side of the Kapton core, providing a 30mm x 30mm metering area. Since the heat transfer rate is directly proportional to the temperature difference across the thermal barrier, the exact rate of transfer can be calculated by measuring this difference. Copper/constantan (T-type) junctions are formed and wired in series on alternating sides of the Kapton core. Copper output leads are then attached, one to the first junction on the upper surface, and one from the last junction of the lower surface (Figure 4.10). As a result, the sensor can be directly interfaced to a standard microvolt meter with no cold-junction compensation required. The output of the sensor is a voltage in the order of microvolts proportional to the one-dimensional heat flux through the surface of the plate. The specifications of the sensor are summarized in Table 4.3.

**Table 4.3:** Specifications of the heat flux sensors

Parameter	Value
Sensitivity	approximately $2.0 \mu\text{V} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{m}^2$
Thermal Capacitance	$63 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
Thermal resistance	$0.0004 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{m}^2$
Response time	0.2 s
Material	Polyamide (Kapton)
Thickness	0.17 mm
Maximum heat flux	$90 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$
Maximum temperature	$150^\circ\text{C}$

**Figure 4.11:** (a) Thermopile and thermal conductivity coefficients of the heat flux sensor and (b) Sensitivity of the heat flux sensor as a function of temperature.

The sensitivity of the sensor changes with temperature due to change in the resistance of the core material (Kapton) as well as due to nonlinear temperature dependence of the thermopile output voltage. According to literature [16] the thermal conductivity of Kapton increases linearly with temperature with a rate approximately  $0.001 \text{ W/mK}^2$ . In the range of  $0^\circ\text{C}$  to  $40^\circ\text{C}$  the total anticipated increase would be  $0.04 \text{ W/mK}$  or approximately 10%. Thus, sensitivity in the same range decreases by the same percentage (Figure 4.11a).

On the other hand, the nonlinear temperature dependence of the thermopile output voltage results approximately to 4% increase of the sensitivity (Figure 4.11a) in the range of  $0^\circ\text{C}$  to  $40^\circ\text{C}$ . The combined effect of the thermal conductivity and the thermopile output on the sensitivity of the sensor is shown in Figure 4.11b. Regarding the uncertainty in the measurement of the voltage signal produced by the thermopile foil, Table 4.4 presents the DC voltage accuracy specifications of Agilent 34972A internal DMM.

**Table 4.4:** DC voltage accuracy specifications of Agilent 34972A DMM.

Error type	Reading dependent	Range dependent
Resolution of the DMM (at 200 PLC)		6 ½ (0.05 µV)
Accuracy in DC voltage measurement in the range of 100.0000 mV used in this study	0.005%	0.004%
Temperature coefficient of the DMM	Does not apply in the temperature range of operation of the DMM in this study since the instrument is at an ambient temperature between 18 and 28°C	Does not apply in the temperature range of operation of the DMM in this study since the instrument is at an ambient temperature between 18 and 28°C
Non linearity	0.0002%	0.0001%
Normal mode noise at 60 Hz (normal mode rejection (NMRR) is 110 dB for integration time 200 PLC used for DC voltage measurements)	---	0.03 µV
Common mode noise (common mode (measurement) noise rejection (CMRR) is 140 dB)	---	0.30 µV

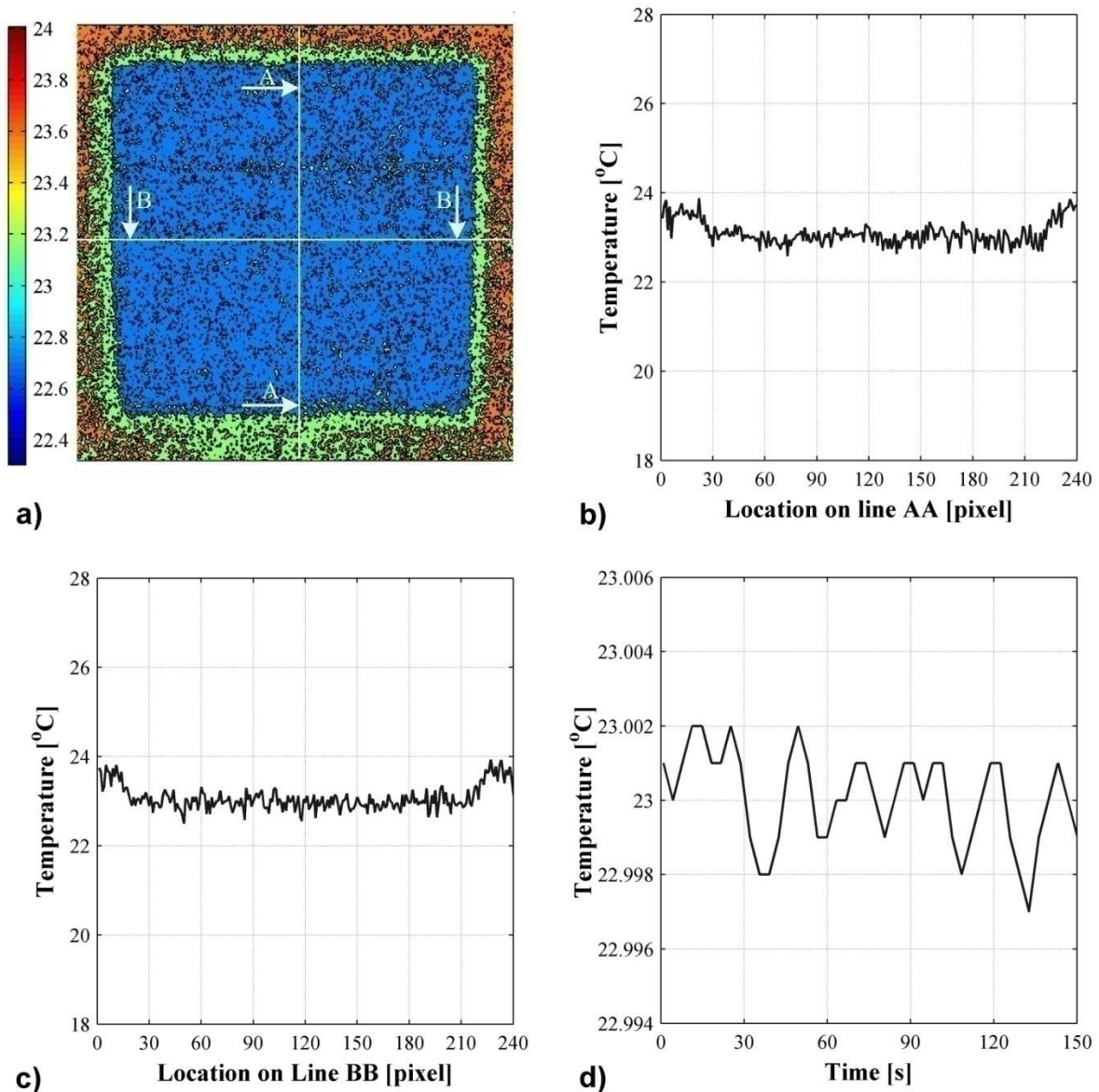
The accuracy of the DMM in the measurement of E is not taken into account because the same digital multimeter (DMM) is used during the calibration procedure and the measuring procedure. Thus only the precision of the DMM is of interest. Using the values given Table 4.4 the precision related relative error in E measurement can be calculated according to:

$$\frac{\delta E}{E} = \sqrt{\left(\frac{0,05}{E}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{100}\right)^2 + \left(\frac{(0.0001/100) \cdot 100000}{E}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{E}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{E}\right)^2} \quad \text{Equation 4.5}$$

This is a random error and can be further decreased (by  $1/N^{1/2}$ , where N is the number of samples in the average) by averaging individual measurements.

### 4.3 Evaluation of the DHFMA

After the design and construction of the new apparatus and before this thesis proceeds with the study and development of experimental methodologies, the operation under steady state and dynamic conditions needs to be examined. The accurate use of the apparatus is mainly influenced by the capability of the apparatus to reproduce unidirectional (and constant in the case steady state measurements) heat flux density in the specimens, and by the accuracy in the measurement of temperature and electromotive force produced by the HFSs.



**Figure 4.12:** Temperature uniformity and stability at 23°C.

Therefore, the evaluation involves a thorough check of temperature uniformity and temperature response (or stability for steady state measurements) of the working surfaces. Additionally, thermal conductivity measurements on several materials and comparisons to measurements made by an absolute measurement method (e.g. guarded hot plate method) are performed.

Afterwards, the sound operation of the DHFMA is demonstrated with measurements of thermal conductivity of a shape stabilized bio-based PCM. The evaluation of the apparatus is completed with dynamic measurements of a gypsum board containing PCM.

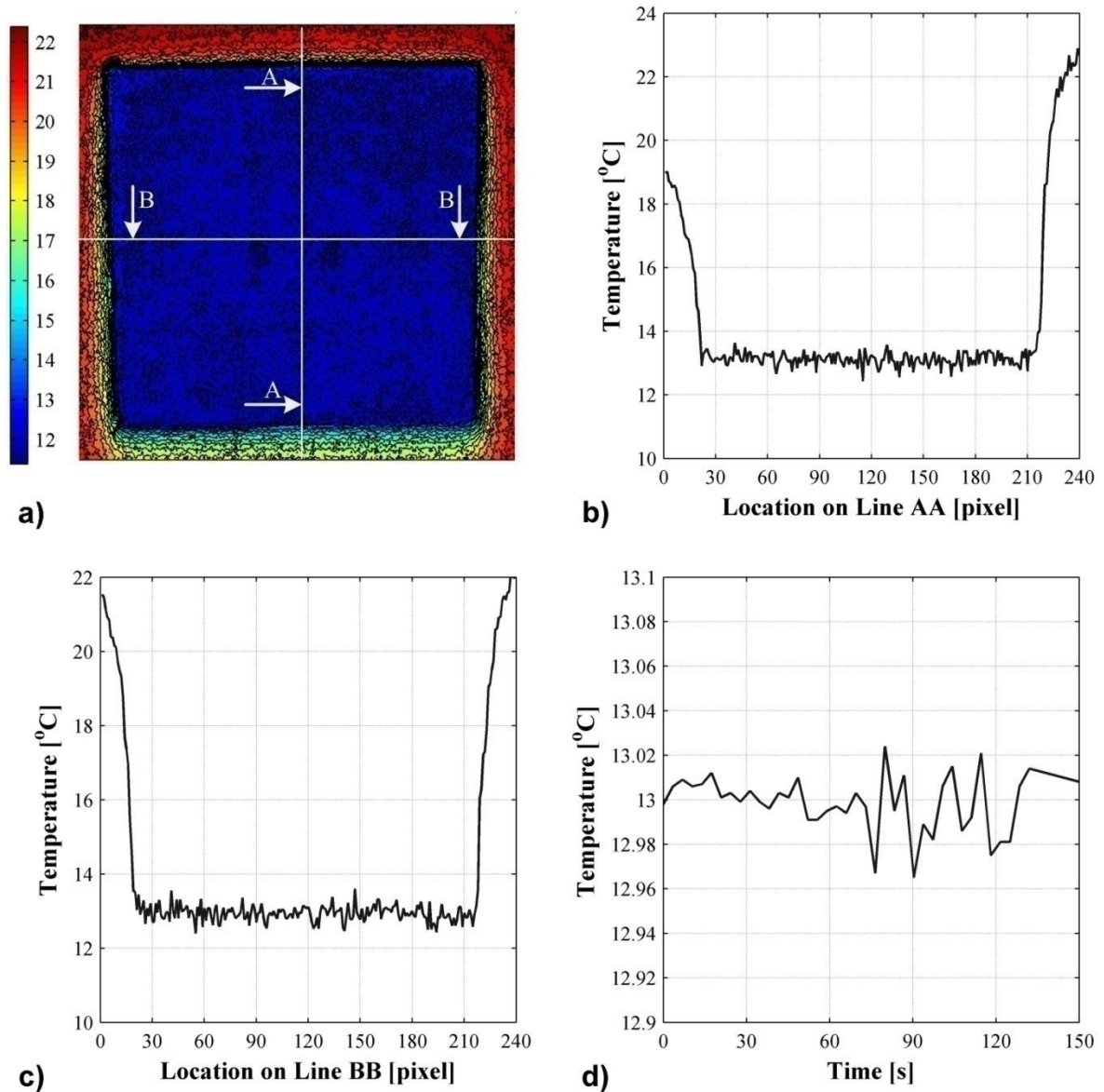


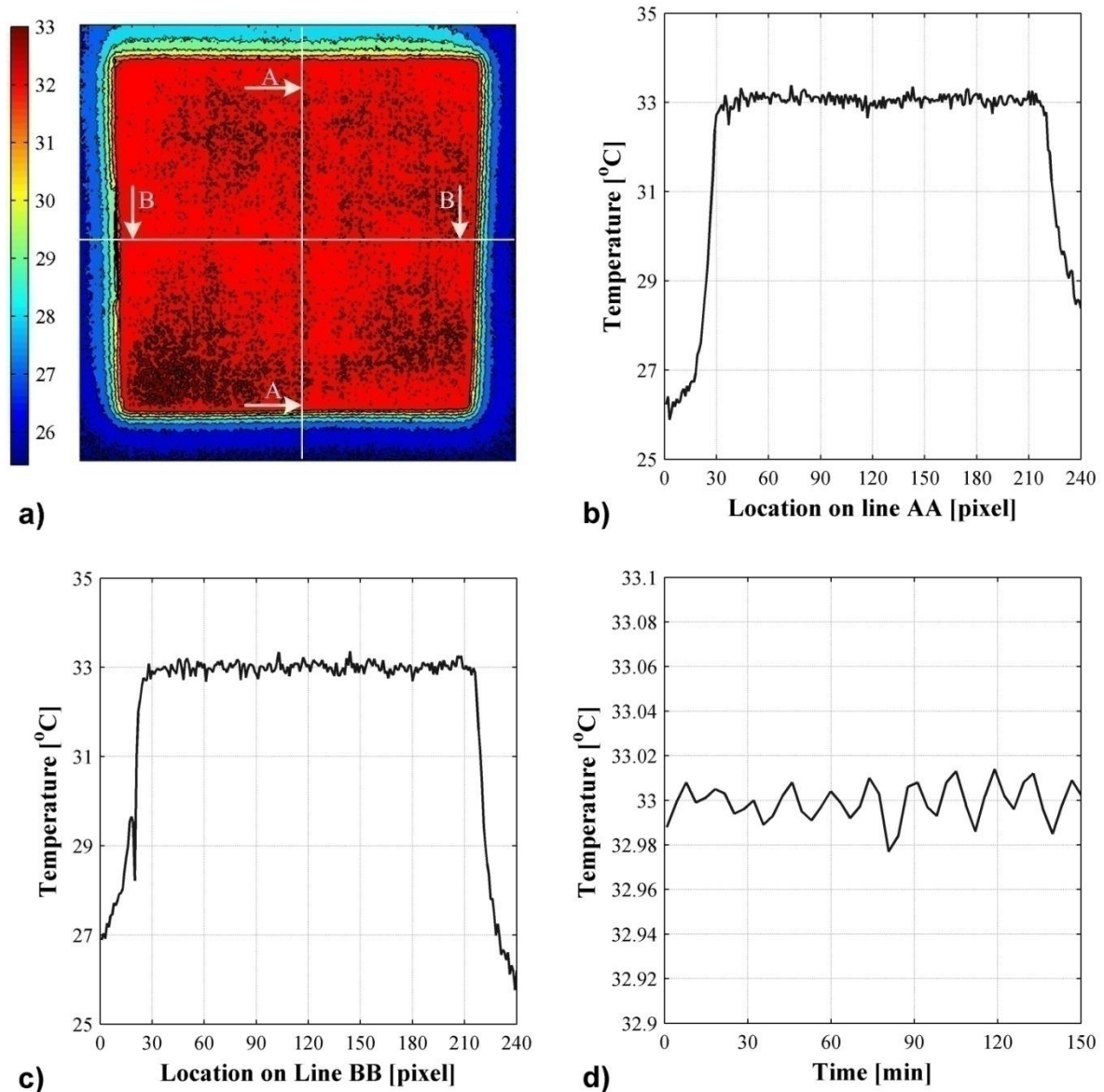
Figure 4.13: Temperature uniformity and stability at 13°C.

### 4.3.1 Steady state evaluation of the DHFMA

#### *Temperature uniformity and stability of the working surfaces*

Temperature stability and uniformity on the working surfaces is evaluated by means of infrared thermography and local temperature measurements with a sensor attached to the center of the working surface of the plates. The temperature of the plate is set at the desired level and until steady state conditions are established. Three temperature levels are examined. Figure 4.12 presents the performance of the working surface when the temperature is set constant at 23°C. The distribution of the temperature on the surface obtained with the IR camera is shown in Figure 4.12a. In a further analysis of the infrared image the temperature profiles on a vertical and a horizontal line at the center of the plate are given in Figure 4.12b and Figure 4.12c respectively. Taking into account the limited performance of the IR camera in terms of stability the trend of the curves indicates a uniform surface temperature.





**Figure 4.14:** Temperature uniformity and stability at 33°C.

The stability performance is checked with the use of a fast response temperature sensor attached on the center of the plate. The results given in Figure 4.12d for a time period of 150s demonstrate stability levels less than  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ .

The previous analysis is repeated two more times for temperature levels well above and below the ambient temperature and thus more demanding from the point of view of temperature control. Infrared images at  $13^{\circ}\text{C}$  (Figure 4.13a) and  $33^{\circ}\text{C}$  (Figure 4.14a) confirm satisfactory levels of uniformity. The stability (Figure 4.13d and Figure 4.14d) is maintained in low values (less than  $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$ ).

#### ***Calibration and uncertainty in steady state operation***

Before this section proceeds with the validation of the steady state operation of the newly developed device, first, the uncertainty of thermal conductivity measurements needs to be addressed. As already mentioned in chapter 3, the HFMA is a secondary (relative) method for

measuring thermal conductivity (and consequently heat flux) since the voltage output of the heat flux sensor is multiplied by a calibration factor,  $S$  ( $\text{W}/(\text{m}^2\text{V})$ ), which is the result of a measurement of a reference specimen. Therefore, the accuracy of a HFMA is in a great extent influenced by the error introduced during the determination of the calibration factor(s).

In this study the calibration factors are calculated according to the procedure described in paragraph 3.2.3. In order to calculate the error introduced when determining the calibration factors it is assumed that during calibration  $E_1 \approx E_2 = E$ ,  $\Lambda_1 \approx \Lambda_2 = \Lambda$  and  $T_{h1} - T_{c1} \approx T_{h2} - T_{c2} = \Delta T$ . This way, Equation 3.4 and Equation 3.5 are simplified as follows:

$$S \approx \Lambda \cdot \frac{\Delta T}{E} \quad \text{Equation 4.6}$$

Now, the relative error of the calibration factor can be easily calculated according to:

$$\frac{\delta S}{S} = \sqrt{\left(\frac{\delta \Lambda}{\Lambda}\right)^2 + \left(\frac{\delta \Delta T}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{\delta E}{E}\right)^2} \quad \text{Equation 4.7}$$

The thermal conductance of the reference specimens is measured in a guarded hot plate (GHP) apparatus with a relative accuracy of  $\delta \Lambda / \Lambda = \pm 2.96\%$ . The errors  $\delta \Delta T$  and  $\delta E/E$  are given by Equation 4.4 and Equation 4.5.

The potential difference,  $E$ , of the heat flux sensor is converted to heat flux according to:

$$q = S \cdot E \quad \text{Equation 4.8}$$

and consequently the equation providing the  $\lambda$  value as a function of the heat flux reads as:

$$\lambda = \frac{S \cdot E \cdot d}{\Delta T} \quad \text{Equation 4.9}$$

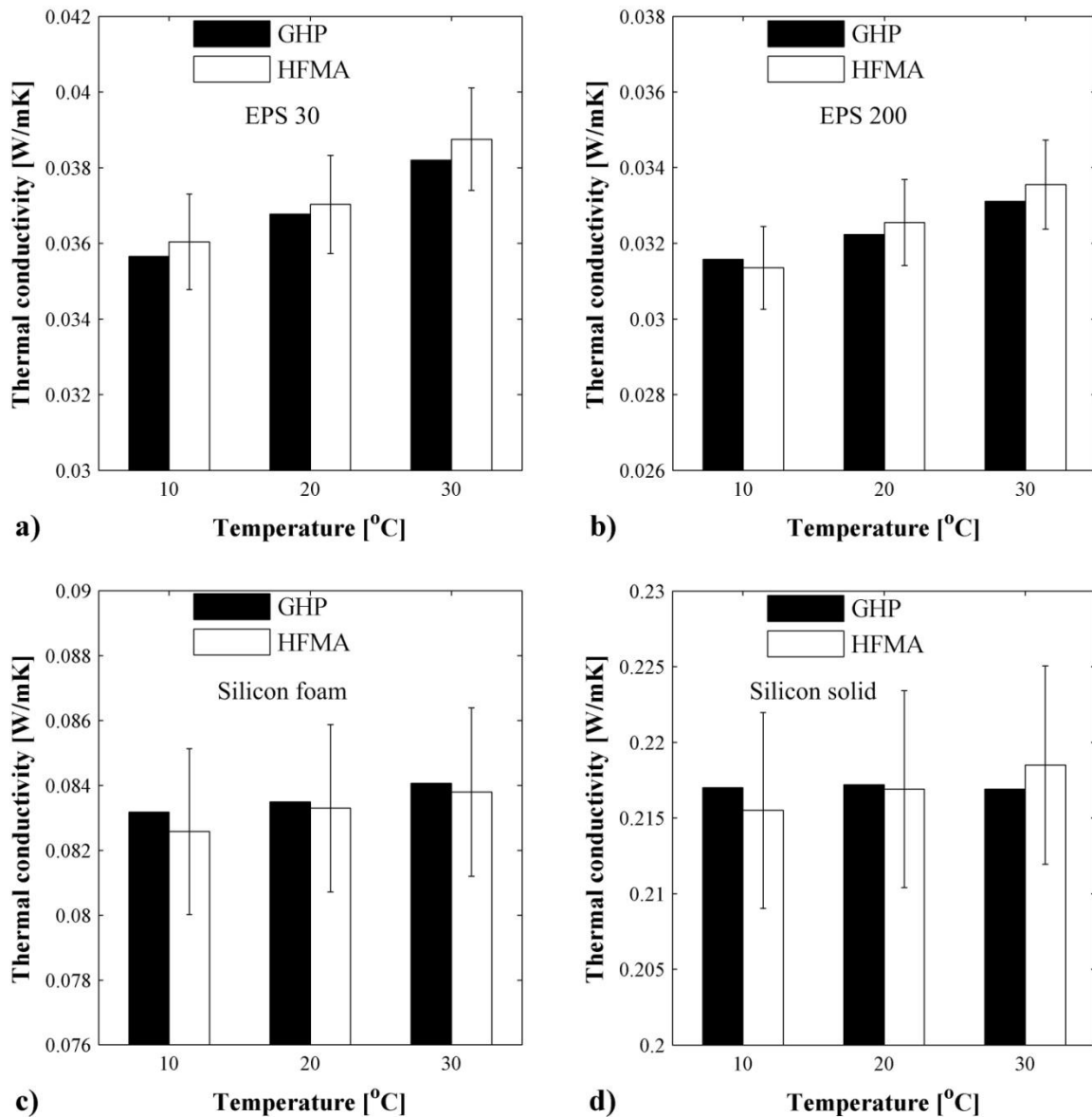
Thus, the relative error in  $\lambda$  measurement is:

$$\frac{\delta \lambda}{\lambda} = \sqrt{\left(\frac{\delta S}{S}\right)^2 + \left(\frac{\delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\delta \Delta T}{\Delta T}\right)^2} \quad \text{Equation 4.10}$$

### ***Thermal conductivity measurements***

The accuracy of the developed apparatus is evaluated with thermal conductivity measurements on materials with  $\lambda$  values ranging from ca. 0.03 to 0.22  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  at temperatures from 10 to 30°C.





**Figure 4.15:** Comparison between HFMA and GHP thermal conductivity measurements of: (a) low density EPS, (b) high density EPS, (c) silicone foam and (d) solid silicon.

These materials include: low and high density expanded polystyrene (EPS), silicone foam and solid silicone. The  $\lambda$  values measured with the DHFMA are compared to those measured on the materials using a commercial guarded hot plate apparatus (model TLP 300 by Taurus instruments). The results are presented in Figure 4.15.

It is observed that the results obtained with the new apparatus are in very good agreement with the reference values measured with the GHP apparatus. The error limits of the HFMA measurements have been calculated according to Equation 4.10 and are equal to 3.6% for the EPS, 3.1% for the silicone foam and 3% for the solid silicone.

### ***Determination of the effective thermal conductivity of a shape stabilized phase change material***

After the validation of the new apparatus with the above presented measurements, the thermal conductivity of a bio-based shape stabilized PCM is measured. It is well known that the thermal conductivity of a PCM changes depending on its phase [17] and [18]. However, few studies have attempted to experimentally quantify the influence of the coexistence of the two phases on the effective thermal conductivity of paraffin based PCM components. Inaba et al. [19] reported (based on measurements of a shape stabilized at three temperature levels) that the effective thermal conductivity varies linearly with temperature inside the phase change range while Yang et al. [20] argued (based on measurements of pure paraffin) that the relation is non-linear, influenced mainly by the relative volume fraction of the liquid (or solid) phase.

In the Yang approach the classical series model for the effective thermal conductivity was adopted. It suggests that the variation of the effective thermal conductivity in the melting temperature range may be expressed as a function of the solid thermal conductivity  $\lambda_s$ , the liquid thermal conductivity  $\lambda_l$  and the solid fraction  $f_s$  as:

$$\lambda_{eff} = \left( \frac{f_s}{\lambda_s} + \frac{1-f_s}{\lambda_l} \right)^{-1} \quad \text{Equation 4.11}$$

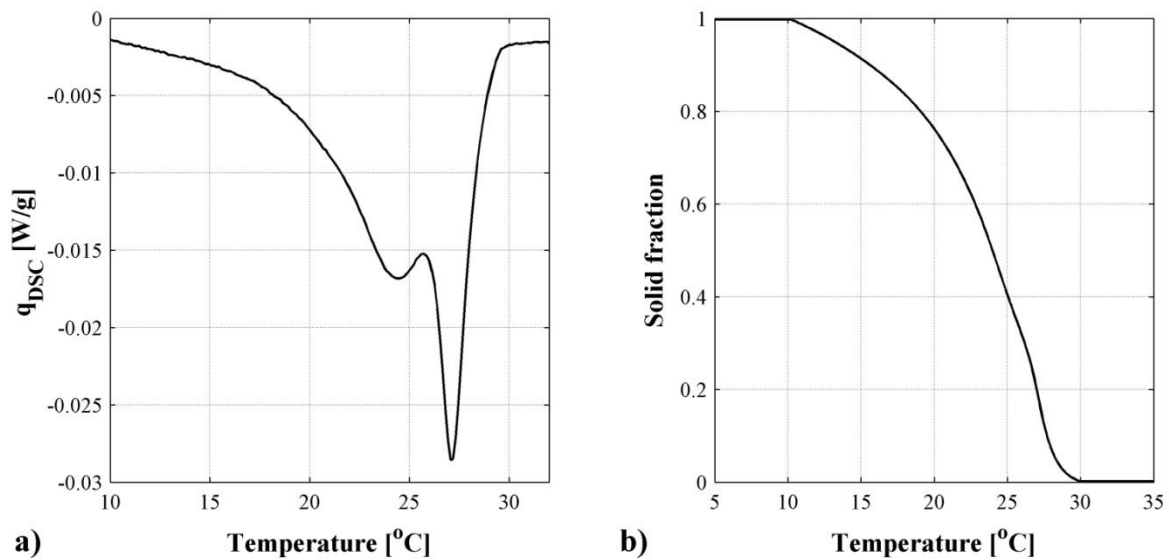
Yang et al. in their study determined optically the solid fraction of a paraffin specimen as a function of its mean temperature using a custom made HFMA. They found a quadratic polynomial relation in the form of:

$$f_s = aT_{mean}^2 + bT_{mean} + c \quad \text{Equation 4.12}$$

By combining Equation 4.11 and Equation 4.12 the effective thermal conductivity was calculated as a function of mean temperature.

The above methodology has two major limitations. First, the optical determination of the liquid fraction as a function of temperature is a difficult task requiring a special designed device. Secondly, the optical determination of the phase change interface is not possible when the phase change occurs in wide mushy regions or in the case of shape stabilized PCMs or other PCM components where the PCM is incorporated in a solid base material.

For these kinds of materials, an alternative for the determination of the solid fraction of a PCM as a function of temperature is the use of differential scanning calorimetry thermographs. As explained in chapter 2, a DSC thermograph of a PCM provides the heat absorbed or released during phase change as a function of temperature. Assuming that the amount of heat is directly proportional to the amount of the melted/solidified material the liquid and solid fraction can be determined. Then, Equation 4.11 can be used for the determination of thermal conductivity as a function of temperature.



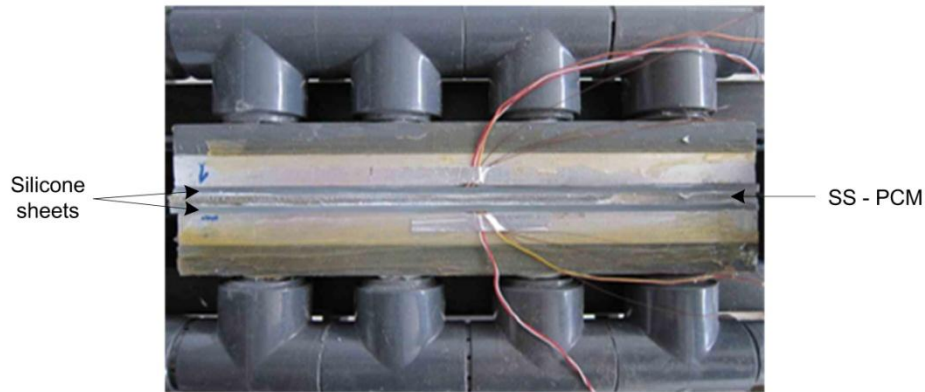
**Figure 4.16:** (a) DSC curve of the SS – PCM at 0.1°C/min and (b) solid fraction derived by integration and normalization of the DSC curve.

Figure 4.16a shows the DSC curve of a shape stabilized PCM panel measured at 0.1°C/min. According to the above assumption, integration and normalization of the DSC curve in the phase change region provides the solid fraction of the PCM as a function of temperature (Figure 4.16b). Now, according to Equation 4.11 the effective thermal conductivity of the panel can be calculated if the solid,  $\lambda_s$ , and liquid,  $\lambda_l$ , thermal conductivities are known.

For the determination of the solid and liquid thermal conductivity of the SS – PCM panel the developed DHFMA is used. Additionally, the thermal conductivity is measured at several temperature regions inside the phase change range.

The investigated material is in the form of a 4.20 mm sheet. The device is calibrated with the use of three solid silicon sheets 2.94 mm thick each as reference material. After calibration, the middle sheet is replaced by the SS – PCM panel and conductivity measurements are conducted at 6 different temperature levels. The specimen configuration inside the sample holder of the device is shown in Figure 4.17.

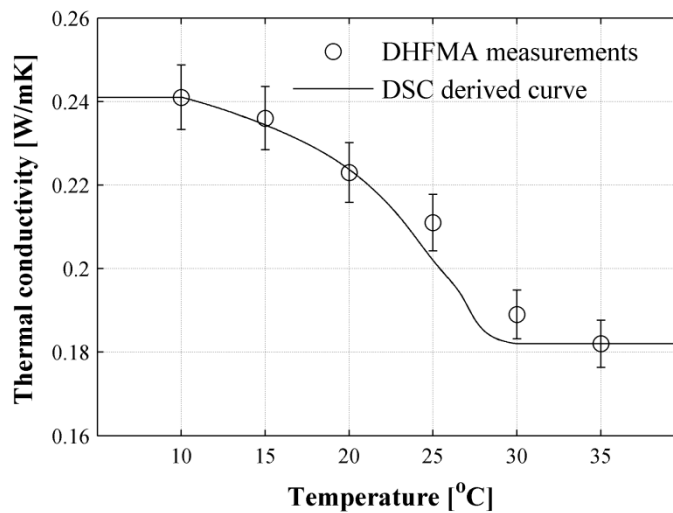
The results of the measurements are presented in Table 4.5 together with the measuring details. It should be emphasized that the HFMA method uses a temperature difference on the two sides of the sample in order to measure the thermal conductivity and thus, the resulting value can be considered as a mean value inside this temperature difference. Figure 4.18 shows that there is a good agreement between the measured values and the values calculated by Equation 4.11 with the use of the DSC derived solid fraction.



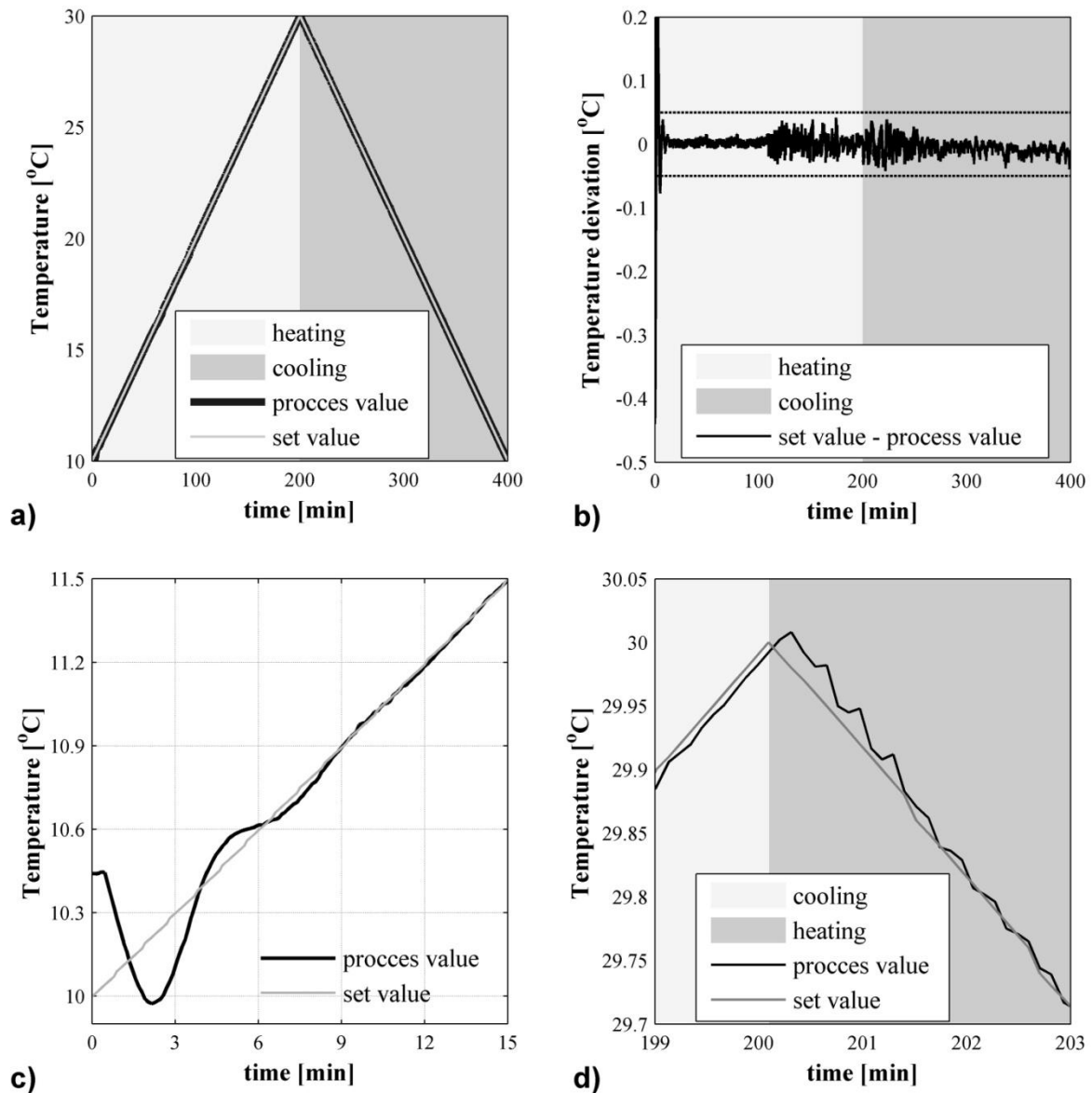
**Figure 4.17:** Configuration for the thermal conductivity measurement of the SS – PCM.

**Table 4.5:** Measurement details of the shape stabilized PCM.

Measuring No	Heat Flow [W/m <sup>2</sup> ]	Warm Side Temperature [°C]	Cold Side Temperature [°C]	Temperature Difference [°C]	Sample Mean Temperature [°C]	Thermal Conductivity [W/mK]
1	224,8	11,96	8,04	3,92	10,00	0,241
2	216,9	16,93	13,07	3,86	15,00	0,236
3	218,1	22,05	17,95	4,10	20,00	0,223
4	212,7	27,11	22,87	4,24	24,99	0,211
5	203,0	32,25	27,74	4,51	30,00	0,189
6	199,3	37,30	32,69	4,61	34,99	0,182



**Figure 4.18:** Comparison of experimental thermal conductivity with values calculated by Equation 4.11 with the use of DSC measurements.



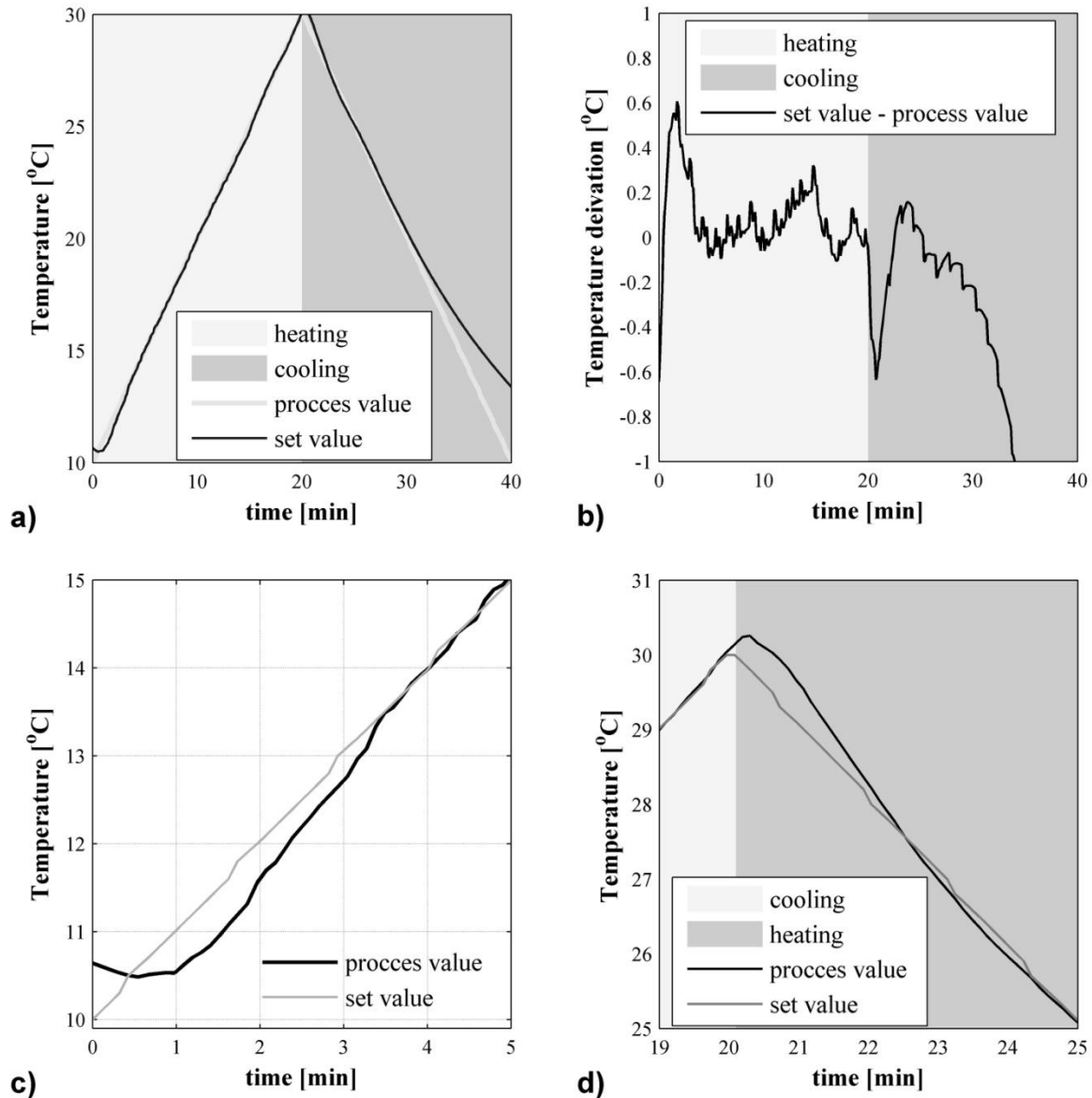
**Figure 4.19:** Temperature response of the working surface at 0.1°C/min.

### 4.3.2 Dynamic evaluation of the DHFMA

#### *Dynamic performance of the working surfaces*

The dynamic performance of the working surfaces is evaluated in terms of their response to temperature ramp dynamic profiles. Two heating/cooling rates were tested: 0.1°C/min and 1°C/min. In both cases the temperature range from 10°C to 30°C was examined.

In the case of 0.1°C/min the duration of the heating/cooling cycle is 400 min (Figure 4.19a). The temperature stabilization at the center of the working surface (Figure 4.19b) is below  $\pm 0.05$  °C during both heating and cooling process. The settling time at the initial part of heating curve is approximately 9 minutes (Figure 4.19c) and during the transition phase from heating to cooling less than 2 minutes (Figure 4.19d).



**Figure 4.20:** Temperature response of the working surface at 0.1°C/min.

In the extreme case of heating/cooling at 1°C/min the performance of the device is shown in Figure 4.20. Now, the duration of the heating/cooling cycle is only 40 min (Figure 4.20a). The initial settling time (Figure 4.20c) is high compared to the total duration of the cycle. The same applies for the settling time from the heating to the cooling process (Figure 4.20d). Furthermore, the temperature difference between the set and the process value is high during the cycle and the system fails to follow the assigned temperature profile during the cooling process for temperatures lower than 20°C. Overall, the performance of the device is not acceptable at such a high heating rates.

### ***Calibration and uncertainty of the DHFMA in dynamic operation***

The main issues of calibration and uncertainty of the DHFMA in dynamic operation have already been theoretically addressed in chapter 3. Now that a new experimental setup, equipped with the appropriate measuring systems, is available the same issues are discussed in a practical way. The equations derived in the previous paragraphs, describing the errors related to equipment and calibration will be used in order to quantify the anticipated uncertainty of heat flux and temperature measurements during the dynamic operation of the device. The dynamic protocol considered in the following will be used in the next paragraph and again, in chapters 5 and 6.

In chapter 3 it was shown that for dynamic protocols based on sinusoidal temperature variation on the one plate and constant temperature on the other, the best practice is to calibrate the HFMA by setting the temperature of the one plate equal to the ambient temperature. Then, if the constant temperature of the dynamic protocols is equal to the ambient temperature, the difference between the edge losses error of the dynamic and the steady state operation will be minimized. There is not a restriction for the temperature difference between the hot and the cold plate during calibration due to the fact that the ratio  $DT/dT$  (Equation 3.9) remains constant. However the selection of a high  $dT$  (i.e.  $T_h - T_c$ ) value during calibration will drastically reduce the relative error,  $\delta S/S$  (Equation 4.7) of the calculated calibration factor.

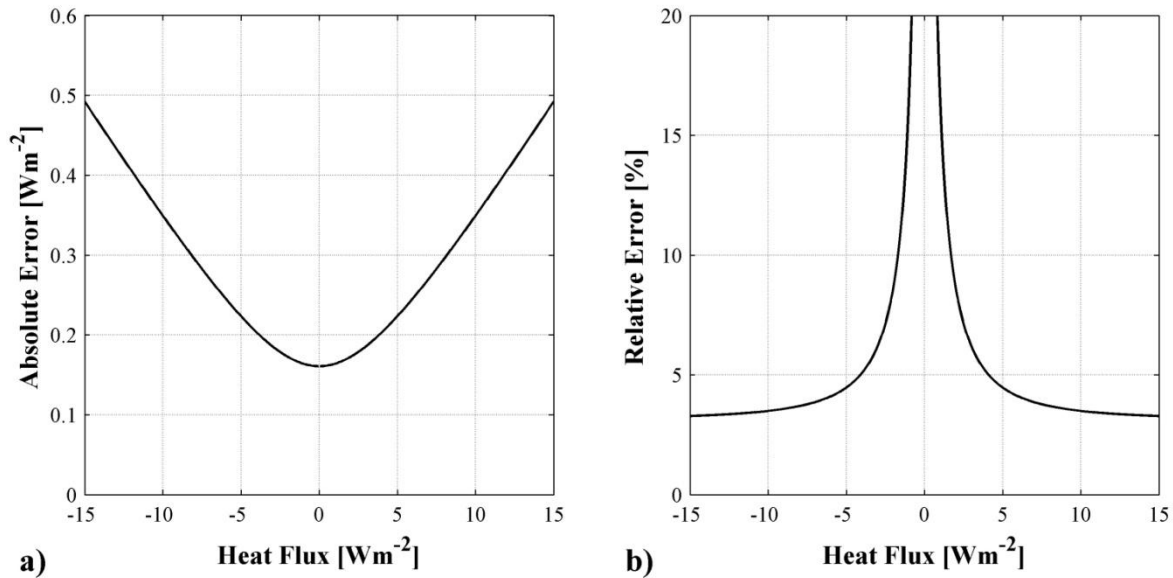
The calibration of the heat flux sensors required for the dynamic measurements of the next paragraph is performed at an ambient temperature of 23°C with the hot plate at 23°C and the cold plate at 13°C. The configuration of the specimen and the heat flux meters inside the device is the same as will be in the measurements of the next paragraph (Figure 4.23). Prior to the calibration, the thermal conductance of the configuration has been measured by means of GHP.

The calibration factor of each of the four heat flux meters reads as:

$$S_i = \Lambda \cdot \frac{T_h - T_c}{E_i} \quad \text{Equation 4.13}$$

where index  $i$ , with values from 1 to 4, stands for the four different sensors. Note that Equation 4.13 is a simplified version of Equation 3.4 used when only one reference specimen is available or when the reference specimen is measured in a symmetrical GHP using a non – symmetrical configuration (i.e. when the second specimen needed for the measurement is a reference material).

The potential difference of the heat flux sensors,  $E_i$ , during calibration is ca. 70μV. Consequently, the error  $\delta E/E$  according to Equation 4.5 is equal to ±0.46%. The error  $\delta(T_h - T_c)/(T_h - T_c)$  according to Equation 4.2 and Equation 4.4 is equal to ±0.03%. The error  $\delta \Lambda/\Lambda$  is ±2.96%. Thus, the total relative error of the calibration factor,  $\delta S_i/S_i$  (Equation 5.13) is ±3.0%.



**Figure 4.21:** (a) Absolute error and (b) relative error of heat flux measurements as a function of the measured value.

After the calibration procedure and during the dynamic testing the heat flux at each measuring location is the product of the measured voltage and the calibration constant of each sensor. The relative error then reads:

$$\frac{\delta q}{q} = \sqrt{\left(\frac{\delta S}{S}\right)^2 + \left(\frac{\delta E}{E}\right)^2} \quad \text{Equation 4.14}$$

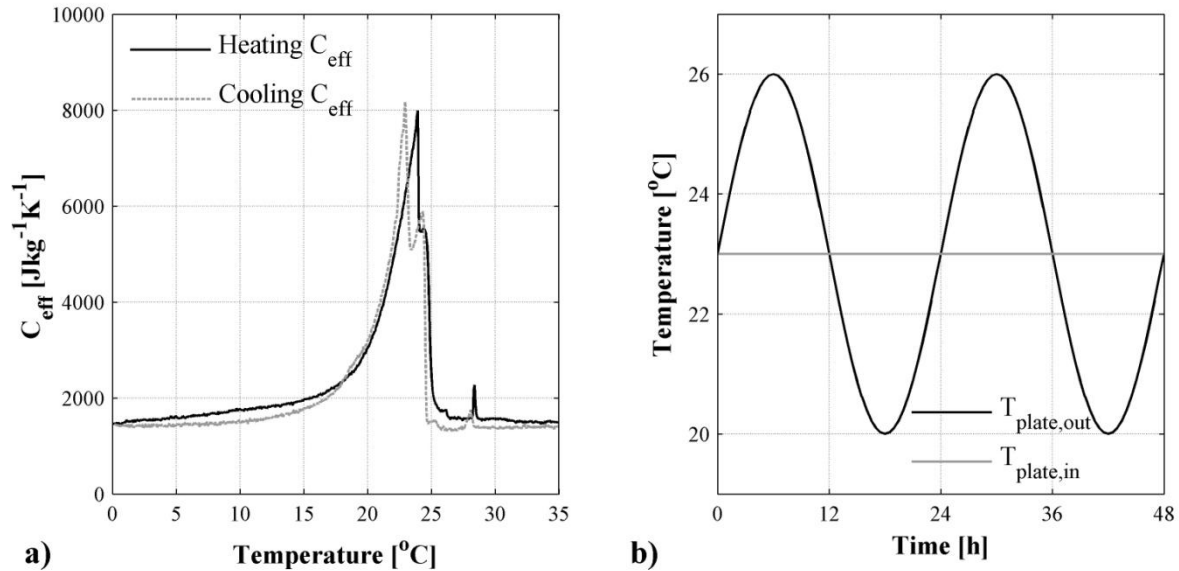
Since  $\delta E/E$  is specified with Equation 4.5 as a function of  $E$  and  $E$  itself is a function of  $q$ , the relative error of the heat flux measurements can be calculated as a function of the measured value. The same applies for the absolute error too. Assuming a constant value of  $S$  (this assumption was extensively discussed in chapter 3), the resulting error curve is given in Figure 4.21.

The main issue to be considered in the above analysis is the assumption that the calibration factor ( $S$ ) remains constant during the dynamic measurements and equal to the value determined under steady-state conditions.

### ***Dynamic measurements***

For the purpose of assessing the dynamic performance of the developed DHFMA a commercial gypsum board containing micro-encapsulated PCMs is tested. The board is 15 mm thick and contains a micro-encapsulated PCM produced by BASF. The apparent density of the board is  $786.7 \text{ kg/m}^3$  and the thermal conductivity is  $0.190 \pm 0.004 \text{ W/mK}$ . Guarded hot plate measurements in the range of 10 to  $30^\circ\text{C}$  revealed that in this range the influence of temperature on the thermal conductivity value is negligible. The effective specific heat ( $C_{eff}$ ) is measured by means of DSC measurements at  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$  with the procedure described in paragraph 2.4.2. The results are presented in Figure 4.22a where two curves are plotted corresponding to the specific heat during heating and cooling process.





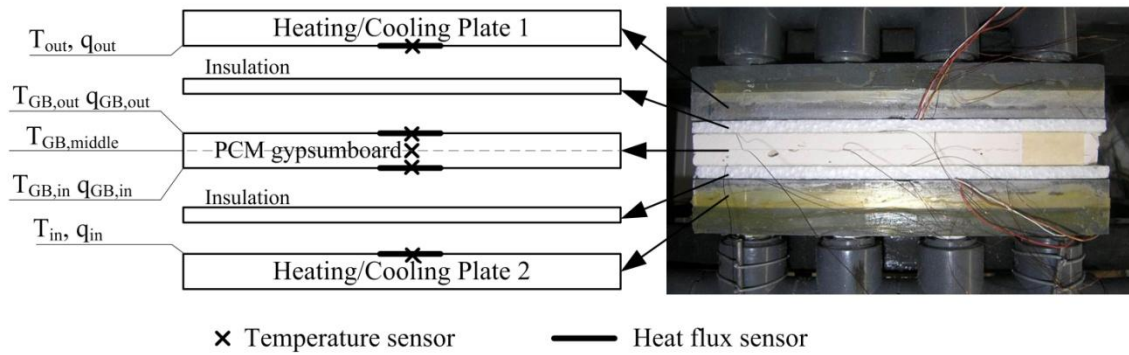
**Figure 4.22:** (a) Effective specific heat of the gypsum board as a function of temperature, (b) Dynamic boundary conditions.

It can be seen that  $C_{eff}$  is a strong function of temperature inside the melting/solidification range. The constant specific heat capacity when the PCM is completely melted or solidified is approximately 1450 J/kgK. A small phase change hysteresis is present resulting to a shift of the phase change peak from heating to cooling of ca. 1 $^{\circ}\text{C}$ .

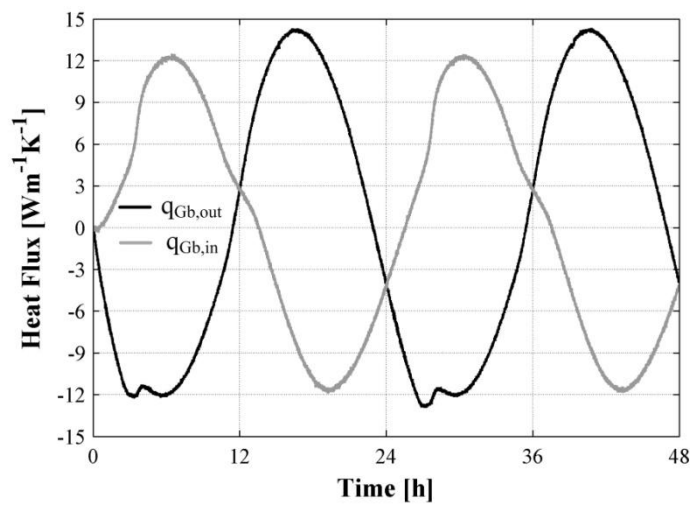
The measured  $C_{eff}$  suggests dynamic testing of the material in the range from 15 to 30 $^{\circ}\text{C}$ . According to this, DHFMA measurements are performed with the boundary conditions shown in figure Figure 4.22b. The temperature of the one plate ( $T_{in}$ ) is kept constant at 23 $^{\circ}\text{C}$  (near the melting and solidification peaks) while the temperature of the other ( $T_{out}$ ) varies sinusoidal from 20 to 26 $^{\circ}\text{C}$ . A daily measuring period is considered and the duration of the measurements is two days.

The specimen configuration inside the sample holder of the device and the locations of the main sensors are shown Figure 4.23. As it can be seen the sample is pressed between two sheets of a lightweight insulation material for two reasons. First, this flexible material ensures good contact between all interfaces in the measuring configuration. Second, it attenuates the heat flux levels during the measurement providing boundary conditions that correspond better to real applications.

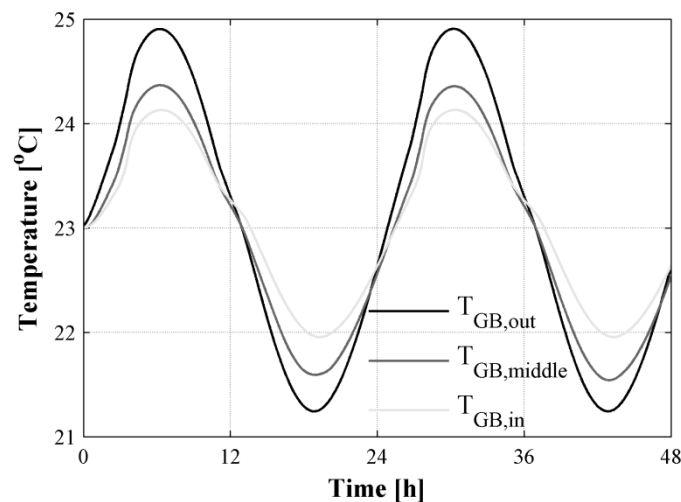
The results of the measurements are presented in Figure 4.24 and Figure 4.25. Heat flux curves (Figure 4.24) are smooth (noise levels are minimized) and the effect phase change is clearly shown. The same stands for temperature results (Figure 4.25).



**Figure 4.23:** Schematic and picture of the specimen configuration inside the sample holder of the device and the locations of the sensors.

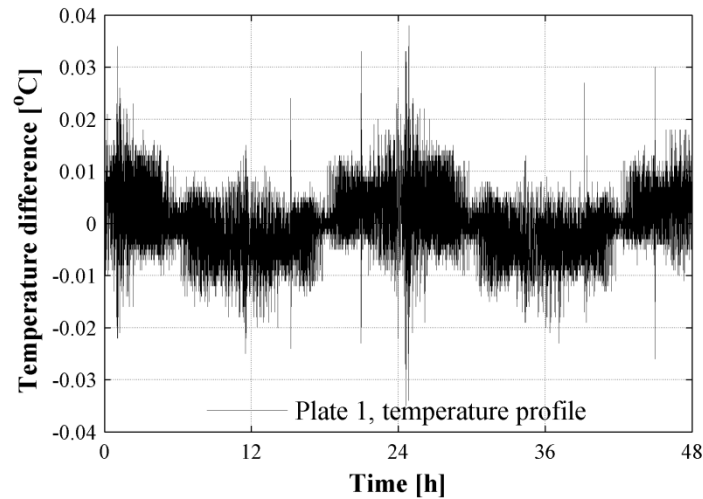


**Figure 4.24:** Heat flux response on the surfaces of the specimen.

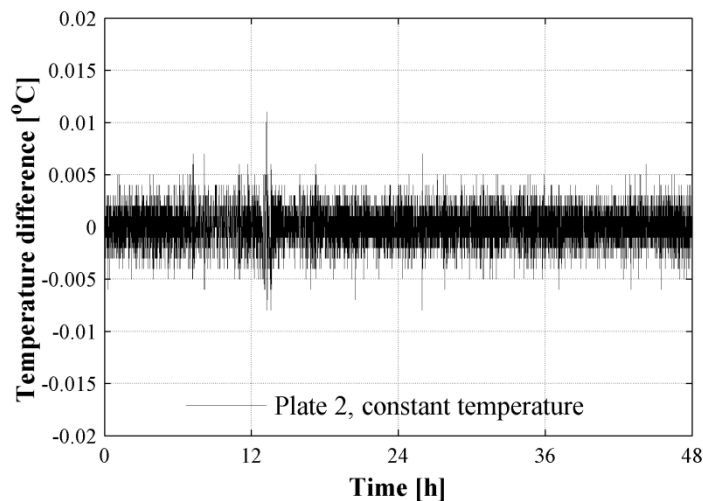


**Figure 4.25:** Temperature response on the surfaces and the middle of the specimen.

The performance of the control system regarding the ability of the surface temperature to accurately follow the user defined temperature profile is presented in Figure 4.26 and Figure 4.27.



**Figure 4.26:** Temperature control precision of plate 1.

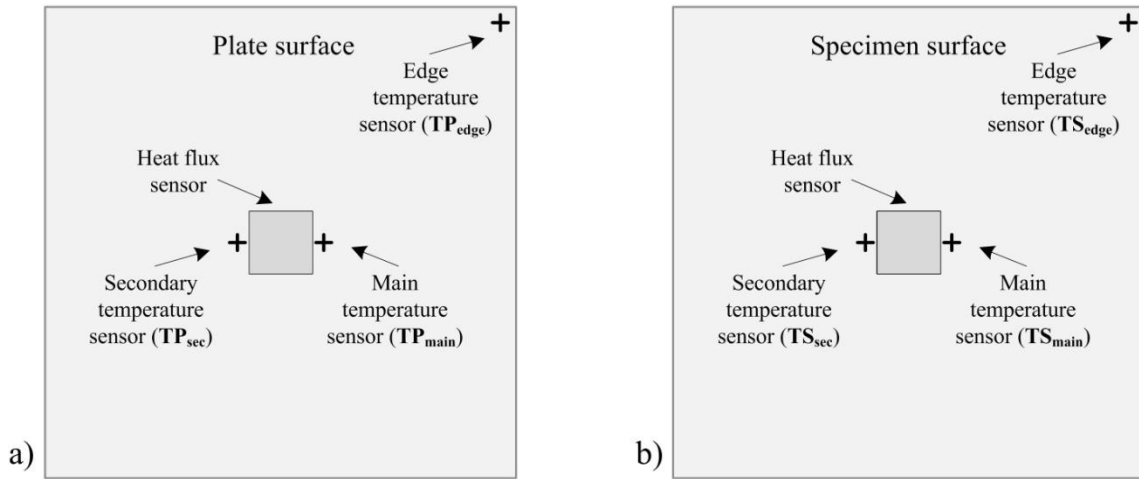


**Figure 4.27:** Temperature control precision of plate 2.

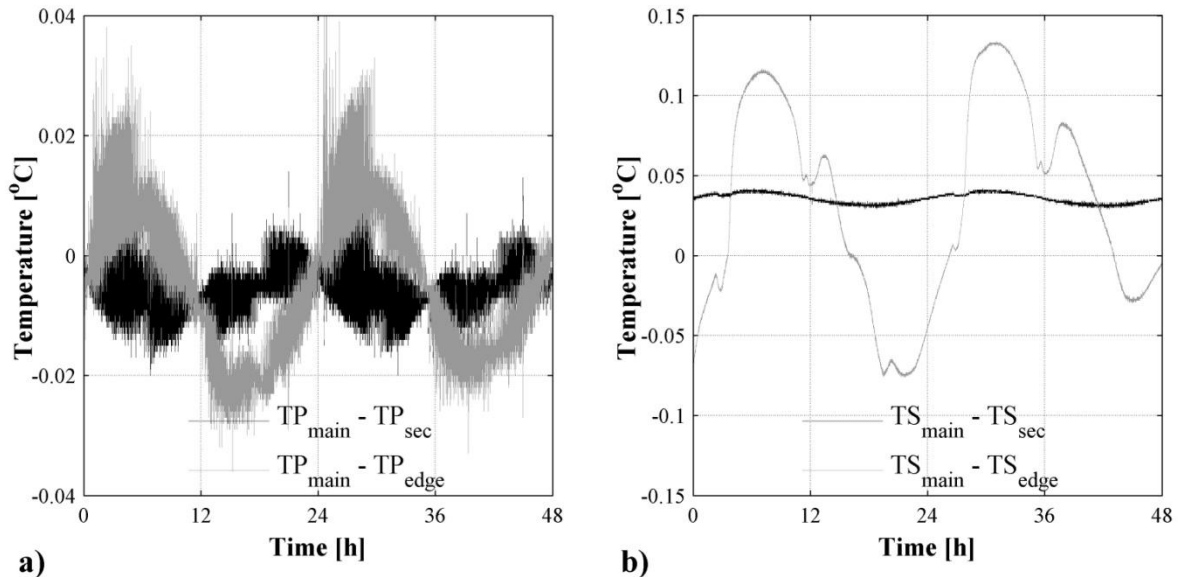
In these figures, the temperature difference between the user-defined value and the actually achieved value is plotted.

The precision of the control system in case of temperature profile input (Figure 4.26) is mainly within a  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  range with some minor parts reaching  $\pm 0.02^\circ\text{C}$  range. Only few peaks approach a  $\pm 0.04^\circ\text{C}$  precision level. The constant temperature assigned by the control system to the other plate results in better stability behavior. The precision remains inside a  $\pm 0.005^\circ\text{C}$  range (Figure 4.27).

The assumption of uniform temperature at steady state has been already addressed in paragraph 4.3.1. Now, with the use of some auxiliary temperature sensors placed near the edges of the plate and the sample, the uniformity of the temperature field on the working and sample surfaces under transient thermal conditions will be evaluated. Only the “plate 1” and “surface 1” locations will be examined as they present the worst cases in terms temperature uniformity.



**Figure 4.28:** Location of temperature sensors used for the evaluation of the temperature uniformity of a) the plate's surface and b) the specimen's surface.



**Figure 4.29:** Temperature difference between the main, the secondary and the edge temperature sensors on (a) the plate surface and (b) the specimen surface.

Figure 4.28 depicts the different main and auxiliary sensor locations and their denomination. The uniformity is evaluated by comparing the temperature measurements between the different sensors (Figure 4.29). As expected, the difference between the main and the secondary plate sensors (both located on the central part of the surface) is negligible and within the error  $\pm\delta\Delta T$  as given by Equation 4.4 (Figure 4.29a). The deviation of the edge temperature is higher ranging from -0.02 to +0.02. Also, the trend of the deviation follows the trend of the sinusoidal boundary temperature profile. This can be solely attributed to edge losses/gains from the lateral surfaces of the plate to the environment. In particular, the ambient temperature during the measurements was almost equal to 23°C. When the temperature of the plate was above 23°C, heat losses from the lateral surfaces of the plate

resulted in a lower edge temperature. In the opposite case of plate temperatures lower than 23°C, the lateral heat gains resulted in higher edge temperatures.

This phenomenon is more pronounced in the case of the specimen surface (Figure 4.29b). The difference between the central and the edge part of the specimen is mainly within the range of  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . This is, of course, anticipated because of the distance between the specimen's and the plate's surface. In chapter 3 (Figure 3.3) it was demonstrated that as this distance increases, the deviation of the edge temperature from the one-dimensional temperature near the central part of the plate also increases. On the other hand, the temperature difference of the two central sensors was expected to lie within the  $\pm\delta\Delta T$  error of the measurement system. It appears that a low heterogeneity of the gypsum board and/or a small inaccuracy in the positioning of the sensors tips on the surface of the specimen add an additional error of ca.  $\pm 0.03^\circ\text{C}$ .

## 4.4 Conclusions

The present chapter addresses the construction and evaluation of a novel dynamic heat flow meter apparatus for the characterization of PCM enhanced building components. Current research studies in this field use custom made open apparatuses with large metering area and conventional heating cooling systems. These kinds of devices are hard to construct and expensive. In an effort to improve the current practice, this work introduces a new design concept based on the combination of relatively small plate assemblies with the thermoelectric heating/cooling technology. Based on this concept a novel apparatus is developed and evaluated. The following can be summarized as the most important achievements and observations from this chapter:

- A dynamic heat flow meter apparatus for the assessment of the dynamic thermal characteristics of PCM enhanced building components is developed and deployed.
- The main elements of the apparatus and the requirements for accurate dynamic measurements were identified and explained.
- Aluminum appears to be the most suitable and convenient solution of the construction of the working surfaces.
- The thermoelectric technology provides a low cost compact solution for the temperature control of the working surfaces.
- Due to the low COP of the thermoelectric cooling at low control temperatures, a secondary conventional cooling system is necessary in order to increase the efficiency of the system and the range of operation in relation to the minimum temperature and the maximum cooling range.
- Coupling of the primary thermoelectric temperature control with a secondary conventional cooling system and a low thermal mass aluminum plate provided excellent temperature stability and low response time of the working surface temperature.
- The use of relatively small (200 mm x 200 mm) heating/cooling plates combines easiness of construction and low cost. Additionally it enhances the robustness of the control system and the required temperature uniformity. On the other hand, the small area increases the effect of edge losses and thus it should be accompanied with the use of small heat flux sensors.

- The design of the plate assembly based on a “several paths” fluid flow provides excellent temperature uniformity in steady state and transient operation.
- A data acquisition system with high accuracy and fast response time was realized. The total uncertainty in temperature measurement was found to be less than  $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ . The calculated relative error in thermal conductivity measurement was less than 4%. These values were experimentally confirmed.
- Using the developed setup, the influence of phase change on the thermal conductivity of a paraffin based shape stabilized PCM has been investigated.
- The achieved measuring accuracy was high enough to reveal the trend of thermal conductivity when temperature increases. The experimental results were compared with a theoretical curve obtained with the use of the series model and DSC measurements, showing good agreement.
- Dynamic measurements of a PCM containing gypsum board revealed a sound performance of the device under dynamic operation.

## 4.5 References

- [1] Schossig, P., Henning, H., Gschwander, S., Haussmann, T., 2005. Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 89, 297–306.
- [2] Ahmad, M., Bontemps, A., Sallée, H., Quenard, D., Experimental investigation and computer simulation of thermal behaviour of wallboards containing a phase change material, (2006), *Energy and Buildings*, 38 (4), pp. 357-366.
- [3] Younsi, Z., Zalewski, L., Rouse, D., Joulin, A., Lassue, S., 2008. Thermophysical characterization of phase change materials with heat flux sensors. *Proceedings of Eurotherm*, The Netherlands.
- [4] Leclercq, D., They, P., Apparatus for simultaneous temperature and heat-flow measurements under transient conditions, (1983) *Review of Scientific Instruments*, 54 (3), pp. 374-380.
- [5] Joulin, A., Younsi, Z., Zalewski, L., Lassue, S., Rouse, D.R., Cavrot, J.-P., 2011. Experimental and numerical investigation of a phase change material: Thermal-energy storage and release. *Applied Energy* 88, 2454–2462.
- [6] Joulin, A., Zalewski, L., Lassue, S., Naji, H., 2014. Experimental investigation of thermal characteristics of a mortar with or without a micro-encapsulated phase change material. *Applied Thermal Engineering* 66, 171–180.
- [7] Trigui, A., Karkri, M., Krupa, I., 2014. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage properties of LDPE/wax as a shape-stabilized composite phase change material. *Energy Conversion and Management* 77, 586–596.
- [8] Kosny, J., Yarbrough, D.W., Petrie, T., Mohiuddin, S.A., Performance of thermal insulation containing microencapsulated phase change material (2008), *Proceedings of the 29th International Thermal Conductivity Conference, ITCC29 and the Proceedings of the 17th International Thermal Expansion Symposium, ITES17*, pp. 109-119.
- [9] Kosny, J., Stovall, T., Yarbrough, D., Dynamic heat flow measurements to study the distribution of phase-change material in an insulation matrix, (2010) *Proceedings of the 30th International Thermal Conductivity Conference and the 18th International Thermal Expansion Symposium, Thermal Conductivity 30/Thermal Expansion 18*, pp. 622-631.
- [10] Kosny, J., Kossecka, E., Brzezinski, A., Tleoubaev, A., Yarbrough, D., Dynamic thermal performance analysis of fiber insulations containing bio-based phase change materials (PCMs), (2012) *Energy and Buildings*, 52, pp. 122-131.
- [11] Shukla, N., Cao, P., Abhari, R., Kosny, J., Lab-scale dynamic thermal testing of PCM-enhanced building materials, (2014) *ASTM Special Technical Publication*, 1574 STP, pp. 142-154.
- [12] ASTM C1784 – 13, Standard Test Method for Using a Heat Flow Meter Apparatus for Measuring Thermal Storage Properties of Phase Change Materials and Products, 2013.
- [13] Shukla, N., Fallahi, A., Kosny, J., Performance characterization of PCM impregnated gypsum board for building applications (2012), *Energy Procedia*, 30, pp. 370-379.

- [14] Steinhart, J.S., Hart, S.R., 1968. Calibration curves for thermistors, in: *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. Elsevier, pp. 497–503.
- [15] JCGM 100:2008, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, Document produced by Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology.
- [16] Yokoyama, Hirokazu. “Thermal Conductivity of Polyimide Film at Cryogenic Temperature.” *Cryogenics* 35, no. 11 (1995): 799–800.
- [17] Zalba, B., Marín, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H., 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied thermal engineering* 23, 251–283.
- [18] Felix Regin, A., Solanki, S.C., Saini, J.S., 2009. An analysis of a packed bed latent heat thermal energy storage system using PCM capsules: Numerical investigation. *Renewable Energy* 34, 1765–1773. doi:10.1016/j.renene.2008.12.012
- [19] Inaba, H, P. Tu. 1997. Evaluation of thermophysical characteristics on shape-stabilized paraffin as a solid-liquid phase change material. *Heat and Mass Transfer*, 1997, Volume 32, Number 4, Page 307
- [20] Yang, X.H., Lu, T.J., Kim, T., 2011. Temperature effects on the effective thermal conductivity of phase change materials with two distinctive phases. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 38, 1344–1348.



## Dynamic thermal assessment of PCM enhanced building components

### 5.1 Introduction

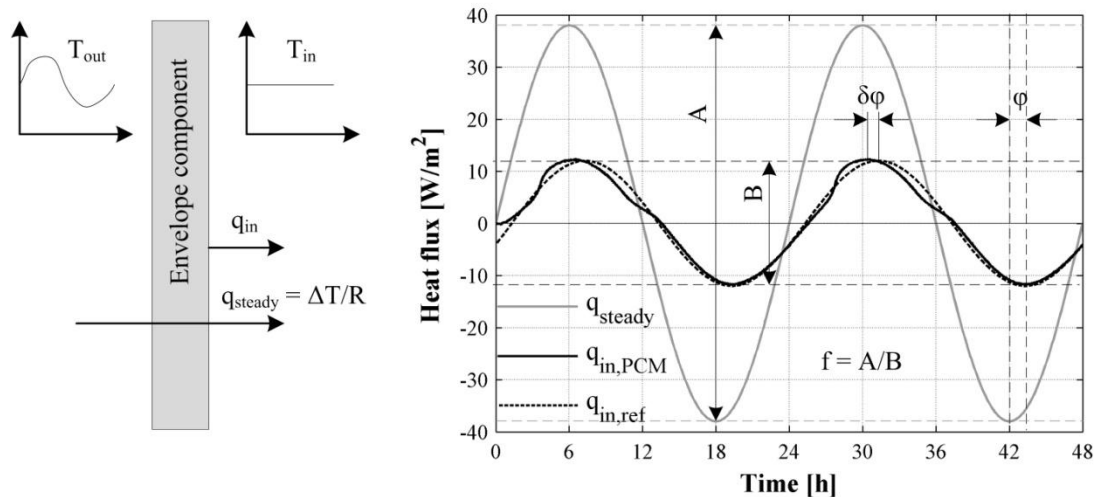
This chapter completes the development of the dynamic heat flow meter apparatus by investigating and proposing new approaches and methods for the dynamic assessment of PCM enhanced building components. With this device the PCM can now be treated in component level, whereby component stands for the combination of the PCM with a supporting material forming a single or a multilayer element that can be part of an envelope.

As already discussed in Chapter 2, investigation of the thermal behavior of PCMs in the material level mainly deals with the determination of the specific heat capacity and the thermal conductivity. In the component or wall level, additional more complex dynamic parameters are needed. For conventional materials, such parameters were introduced in the Sixties and Seventies based on the analytical solution of the equation describing the one-dimensional conductive transient heat transfer through a homogenous, isotropic layer of a material with constant thermal properties.

Mitalas [1] developed the response factor method based on the solution of the conductive transfer equation in the time domain. According to this method, the periodic and non periodic heat transfer through envelope elements and walls can be predicted with the use of the so called response factors of each element. In a similar approach Stephenson and Mitalas [2] introduced the conduction transfer function method based on the z-transform theory where the heat transfer scheme is predicted by the determination of the conduction transfer coefficients of the wall.

At about the same time, Loudon [3] in order to describe the thermal response of building components to periodic temperature excitation introduced the admittance method. In contrast to the response factor and conductive transfer function methods, it is based on the solution of the conductive transfer equation in the frequency domain. The fundamental assumption behind this method is that weather time series can be represented by a series of periodic cycles. If so, the dynamic thermal behavior of a wall can be fully described with the use of three separate response factors: (i) the decrement factor, (ii) the admittance factor and (iii) the surface factor. Each of these factors is characterized by a corresponding phase angle between cause and effect namely the time lag.

From the brief review presented above it can be concluded that the dynamic behavior of conventional walls and wall components can be adequately described by sets of parameters either in the time or the frequency domain.



**Figure 5.1:** Decrement factor,  $f$  and time lag,  $\phi$ , of a PCM and a reference component.

These sets of parameters can either be calculated using the basic material properties and the geometry of the component or directly measured with appropriate experimental setups. However, their applicability requires that the heat transfer through the component or the wall can be described by a system of equations which is both linear and invariable [5]. When Mitalas [6] about five decades ago stated that such a requirement would not impose severe restrictions in a building design context, he did not take into consideration the complexity of contemporary envelope systems. In our case, the strong nonlinearity introduced to the heat transfer equation by the inclusion of PCMs in a wall component, severely limits the applicability of the above methods.

Figure 5.1 gives a graphical explanation of the problem faced when the frequency domain response method is utilized for the description of the dynamic behavior of a wall component containing PCM. The decrement factor ( $df$ ) and the time lag ( $\phi$ ) of a PCM and a reference component appears to be the same but their dynamic response is different. For example the total heat flux toward the indoor environment (integral of positive part of the heat flux curve) of the PCM component is lower than the respective heat flux of the reference component. Moreover, the time lag of the PCM component cannot be clearly identified from the graph because the maximum and the minimum heat flux values do not have the same phase difference with the excitation ( $q_{\text{steady}}$ ).

In an effort to overcome the limitations of the time domain methods Barbour and Hittle [6] proposed an extension of the CTF method. In the extended method, the phase change energy was represented by an elevated heat capacity over the temperature range where the phase change occurred. By calculating an extra set of CTFs for the phase change properties, the CTF method was extended to include the energy of phase transitions by switching between the two (or more) sets of CTFs. Despite the claim of the authors that the method could accurately predict the internal and external temperatures of PCM-containing building elements during transient heat conduction, their work did not receive any attention and no further development or use appeared since then in the literature.

Another study addressing the same issue but in the frequency domain method was the theory of Zhang et al. [7]. In order to analyze the energy efficiency aspects of a PCM

wallboard they suggested the use two new parameters based on the admittance method called the modifying factor of the inner surface heat flux and the ratio of the thermal storage. The first addresses the performance of external walls and is defined as the ratio of the inner surface heat flux to the steady state heat flux calculated by neglecting the thermal mass of the component. The second deals with internal walls and is defined by the ratio of the charged or discharged heat of the wall to its total thermal capacity per area. Both of them are well defined parameters and can accurately describe the thermal performance of a wall either internal or external. However, they cannot be calculated using the thermal properties of the wall materials. The only way that they can be determined is by numerical simulations or appropriate experimental procedures.

The present chapter addresses the above problem by investigating alternatives for the dynamic characterization of PCM components with the use of the DHFMA. In this context, after a brief overview on the current developments and based on the available literature, two methods are put forward. In the first, the PCM component is treated as part of an envelope separating indoor space from the external environment. It is based on the measurement of the inner surface heat flux. The second is based on the lumped capacitance method for the determination of the effective specific heat capacity of PCM components with relatively high thermal conductivity. The two methods are employed for the dynamic characterization of two different wall components. Thus the scope of this chapter is twofold. On the one hand, we investigate some methods for the dynamic characterization of PCMs with the use of the DHFMA. On the other hand we examine the effect of PCMs on the dynamic thermal performance of two different wall components.

## 5.2 Experimental approaches and methods

The lack of appropriate measures capable of theoretically describing the dynamic thermal performance of PCM building components has led many researchers to develop experimental methodologies based on the HFMA. Shcossig et al. [8] was one of the first to introduce dynamic experimental approaches for the investigation of PCMs with the use of a custom made HFMA. He proposed either the use of temperature or heat flux as a forcing variable (boundary condition) on the surfaces of the PCM specimen. In the first case the same temperature ramp was imposed on both plates while the heat flux response was measured. In the latter, a constant heat flux was applied on both sides of the specimen and the resulting temperature in the middle of the specimen was measured. However, no particular details on how these procedures could provide some quantitative information about the performance PCM component were given. The experiments described by Shcossig [8] mainly served for validation of numerical models.

From the literature it seems that Ahmad et al. [9] were the first to characterize PCM panels by performing DHFMA experiments. Several PCM building components were subjected to sinusoidal temperature profiles simulating outdoor temperature conditions to the one side while the temperature of the other was kept constant. The dynamic performance was evaluated by means of the integral of the difference between the external and the internal heat flux. The value of the integral over a certain period of time gives the amount of heat stored or

released from the component. The same concept was later utilized by Trigui et al. [10] for the characterization of a novel shape stabilized PCM. However, the amount of heat determined with this approach cannot tell if the influence of the component on the indoor thermal comfort is positive or negative.

Another experimental approach for the dynamic thermal characterization of PCM components by means of the DHFMA is the controlled heating and/or cooling of the component in order to study the evolution of the enthalpy, and the total energy absorbed or released by the material during the phase change. This approach has been studied by several researches with the most important studies being that of Kosny et al. [11] and Pomianowski et al. [12]. Kosny, proposed heating (or cooling) of the specimen by a series of small increasing (or decreasing) temperature step changes on both plates of the DHFMA. According to the proposed methodology each temperature step progresses until thermal equilibrium is reached. Then, the enthalpy change during the step is calculated by integrating the recorded heat flux values. As already mentioned, this procedure has been recently adopted by ASTM in the first PCM related standard [13]. The main drawback of the method is the considerably large amount of time required to reach the thermal equilibrium at each temperature step resulting to a total measurement time that can be as high as some days.

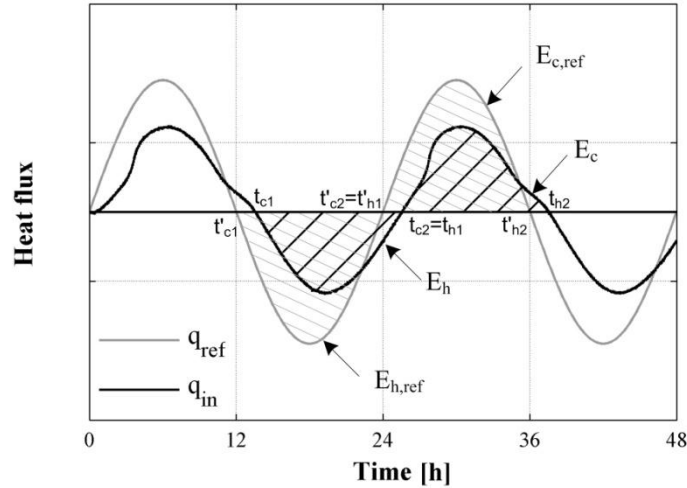
In contrast to the “multiple steps” method, Pomianowski proposed slow, gradual heating of the specimen and an inverse technique for the calculation of the effective specific heat of the PCM. He successfully employed the technique for the determination of the effective specific heat capacity ( $C_{eff}$ ) of concrete PCM samples containing aggregate particles of size up to 8 mm. The main shortcoming of this technique is the requirement of temperature measurements at several locations inside the specimen making the preparation of the specimen complicated and time consuming.

### 5.2.1 Inner surface heat flux method

In this study, the “inner surface heat flux” method is proposed. It is based on the admittance method meaning that the PCM component is treated as a wall separating the indoor from the external environment. The external temperature profile is assumed to be a sinusoidal temperature variation whereas the internal is considered constant. As discussed earlier, Zhang et al. [7] in order to characterize the dynamic behavior of the component proposed a the modifying factor (MF), defined as the ratio of the dynamic inner surface heat flux to the steady state heat flux calculated by neglecting the thermal mass of the component. This expression reads as:

$$MF = \frac{q_{in}}{q_{steady}} \quad \text{Equation 5.1}$$

with  $q_{in}$  being the dynamic inner surface heat flux and  $q_{steady}$  the hypothetical steady state heat flux when the thermal mass of the wall is neglected. This parameter looks similar to the decrement factor with the difference that  $q_{in}$  and  $q_{steady}$  are not complex numbers.



**Figure 5.2** Calculation of heating and cooling energies.

From the energy efficiency point of view it seems logical to consider the total heat from the inner wall surface toward the indoor space as the cooling energy ( $E_c$ ), required to keep the indoor temperature constant. Similarly, the total heat from the indoor space to the wall surface can be seen as the heating energy ( $E_h$ ) required for the stabilization of the indoor temperature. Additionally, instead of neglecting the thermal mass of the wall it is reasonable to consider the heat flux,  $q_{ref}$ , through a reference wall similar to the PCM wall but without the additional phase change enthalpy. Then,  $E_c$  and  $E_h$  can be compared with the respective energies  $E_{c,ref}$  and  $E_{h,ref}$  of the reference wall. These energies are given by the integral of the appropriate parts of  $q_{in}$  and  $q_{ref}$  for the PCM and the reference component respectively (Figure 5.2). They are expressed as:

$$E_h = \int_{t_{h1}}^{t_{h2}} q_{in} dt \quad \text{Equation 5.2}$$

$$E_c = \int_{t_{c1}}^{t_{c2}} |q_{in}| dt \quad \text{Equation 5.3}$$

$$E_{h,ref} = \int_{t'_{h1}}^{t'_{h2}} q_{in,ref} dt \quad \text{Equation 5.4}$$

$$E_{c,ref} = \int_{t'_{c1}}^{t'_{c2}} |q_{in,ref}| dt \quad \text{Equation 5.5}$$

where the integration periods  $t_{h2} - t_{h1}$ ,  $t_{c2} - t_{c1}$ ,  $t'_{h2} - t'_{h1}$  and  $t'_{c2} - t'_{c1}$  are shown in Figure 5.2.

With the use of Equation 5.2, Equation 5.3, Equation 5.4 and Equation 5.5 the cooling, the heating and total PCM coefficients of performance (PCM-CPs) of the wall component are defined as:

$$CP_h = 1 - \frac{E_h}{E_{h,ref}} \quad \text{Equation 5.6}$$

$$CP_c = 1 - \frac{E_c}{E_{c,ref}} \quad \text{Equation 5.7}$$

$$CP_{tot} = 1 - \frac{E_h + E_c}{E_{h,ref} + E_{c,ref}} \quad \text{Equation 5.8}$$

### 5.2.2 Lumped capacitance method

This method involves heating of the PCM component in the DHFMA while both plates are maintained at a constant temperature above the melting range. It is based on the lumped capacitance method in which the transient temperature response of a solid is determined by formulating an overall energy balance [14]. This balance relates the rate of heat loss at the surface to the rate of change of the internal energy. The method requires the absence of temperature gradient inside the solid which implies the existence of infinite thermal conductivity. In practice, the requirement is closely approximated if the resistance to conduction within the solid is small compared to the resistance to heat transfer between the solid and its surroundings. The ratio of convective to conductive heat transfer is expressed with the dimensionless Biot number (Bi) given by the following expression:

$$Bi = \frac{h \cdot L_c}{k_s} \quad \text{Equation 5.9}$$

with  $L_c$  (m) being the characteristic length which is commonly defined as the volume of the solid divided by the surface area of the solid,  $h$  ( $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ ) the convection transfer coefficient and  $k_s$  ( $\text{K}/\text{mK}$ ) the thermal conductivity of the solid. The temperature variation within the solid with position and time is a strong function of Bi. In particular, for  $Bi \ll 1$  the temperature gradient in the solid is negligible. Practically, if  $Bi < 0.1$  the error associated with using the lumped capacitance method is small.

Considering the measurement of the effective specific heat capacity ( $C_{eff}$ ) with a DHFMA, the PCM component is initially at a uniform temperature and experiences heating, when inserted inside the sample holder of the heat flow meter apparatus. In this problem Equation 5.9 is not applicable since the DHFMA is not able to provide convective heat transfer from the sample holder to the specimen. Thus, instead of convection, a low density insulation layer

acts as thermal resistance between each plate and the specimen. The resistance to conduction within the specimen should be compared to the resistance to heat transfer between the specimen and the plate surface. This can be expressed by a modified Biot number,  $Bi_{mod}$ , as:

$$Bi_{mod} = \frac{k_{ins} \cdot \frac{L_{con}}{2}}{k_{con} \cdot L_{ins}} \quad \text{Equation 5.10}$$

where  $k_{ins}$  is the thermal conductivity of the insulation layer,  $L_{ins}$  is the thickness of the insulation layer,  $k_{con}$  is the thermal conductivity of the specimen and  $L_{con}$  is the thickness of the specimen.

Using the temperature and heat flux measurements on the surfaces of the specimen the calculation of the effective specific heat capacity ( $c_{eff}$ ) and thermal mass ( $m_{th}$ ) reads as:

$$c_{eff} = \frac{A \cdot q}{m \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right)} \quad \text{Equation 5.11}$$

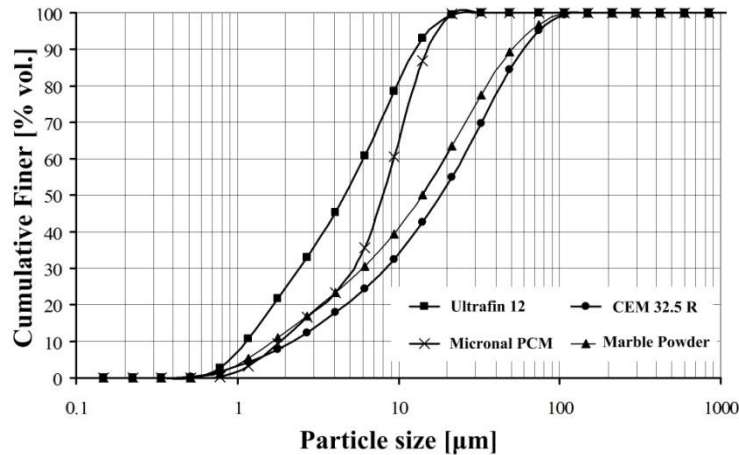
$$m_{th} = m \cdot c_p \quad \text{Equation 5.12}$$

where A is the total heat exchange area of the sample, q the total heat flux per square meter, m the mass of the sample, T the temperature of the sample and t the time.

### 5.3 Self compacting concrete containing micro-encapsulated PCM

With the help of the previously introduced methods, this section addresses the dynamic thermal characterization of self compacting concrete containing micro-encapsulated PCM. As already discussed in chapter 2, the heat capacity and high density of concrete combined with the use of the latent heat storage of PCM can provide new energy saving concepts, for example in combination with solar energy [15] and [16]. In fresh concrete mixes PCM could additionally prevent high hydration temperature peaks, which can result in higher compressive strength and better durability.

Because the direct use of a micro-encapsulated mixture of paraffins in fresh concrete has not received much attention yet, a mixture of paraffins will be used in this research. In particular, the Micronal DS 5008 X product, commercially available to the construction industry and characterized by a 23°C melting point, was used. According to the product specifications, it is described as a mixture of paraffin waxes in powder form, encapsulated in polymethyl methacrylate microcapsules.



**Figure 5.3:** Particle size distribution of the applied powder types [18].

The technique of micro-encapsulation is used here in order to surround the liquid/solid paraffin phase with a hard shell. This way the liquid paraffin ( $< 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) is transformed into a powder and prevented from entering the surrounding matrix. Due to the encapsulation, it should be theoretically possible to disperse the paraffin in the fresh concrete mix and to melt it without any interaction between the PCM and the concrete constituents.

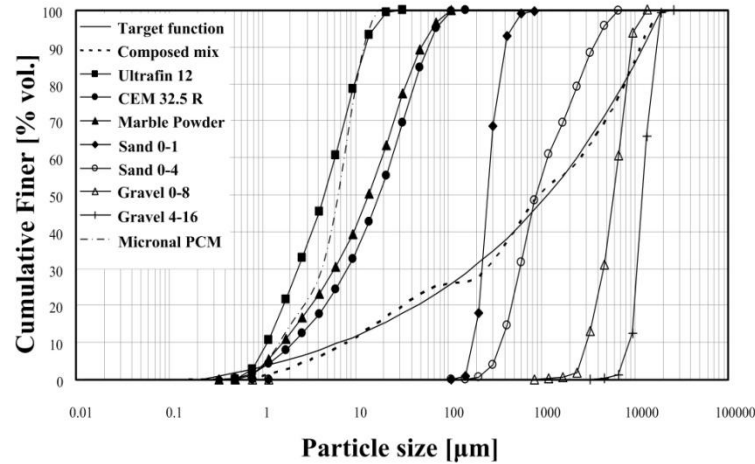
This research aims to demonstrate how the dynamic heat flow meter apparatus can be effectively used in order to contribute to the existing knowledge on the use of micro-encapsulated PCM in self-compacting concrete (SCC) by conducting experiments regarding its thermal behavior. The properties of three recipes containing 1% PCM, 3% PCM and 5% PCM (by mass of concrete) were compared with one reference mix. These additions correspond to 2.5-12.4% of volume in the mix.

### 5.3.1 Selection of components – Mix design

In order to account for the varying PCM amounts in the mixes, a non reactive material with comparable particle size distribution is necessary to substitute the respective PCM volume. This way it is assured that all mixes are comparable from the granulometric point of view. Accordingly, all respective variations compared to the (PCM-free) reference mix can be assigned to the influence of the PCM. For this test a dolomitic marble powder is selected, which in previous studies was successfully applied for SCC production [17]. PCM and marble powder were substituted on volumetric base and are of similar particle size distribution regarding the powders at our disposal. The 5% mix is an exception since the PCM volume in this case is higher than the available marble volume. Therefore, slightly higher fines content is present in this mix. The particle size distributions of all used powder types are given in Figure 5.3.

Moreover, the concrete is designed with common aggregates including a fine sand 0-1, another 0-4 sand fraction, an intermediate gravel fraction 2-8 and a gravel fraction 4-16. All sand and gravel fractions were river aggregates and therefore show smooth and round shape. Finally, a third generation superplasticizer of the polycarboxylate ether (PCE) type was used to adapt the workability and to adjust the mixes to about the same slump-flow class.



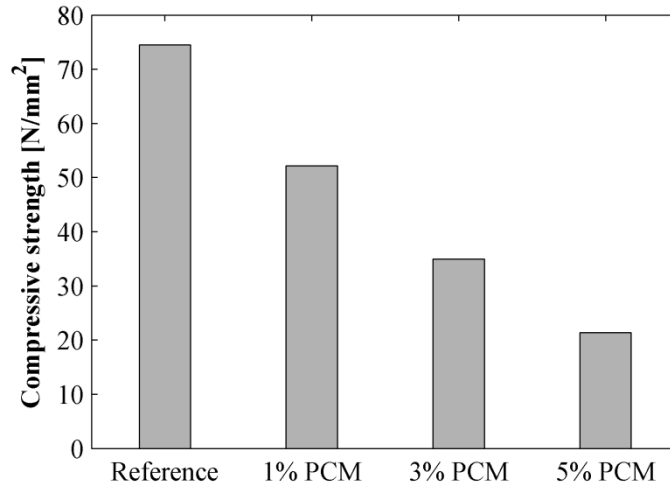


**Figure 5.4:** Plot of the total grading of the PCM reference mix, showing target grading (Equation 5.13) and achieved grading as well as all individual constituents. The PCM capsules are not constituent of the reference mix, but for the sake of completeness they are depicted by the dot-and-dashed line as shown in the legend [18].

**Table 5.1:** Mix composition of the PCM reference mix (without PCM) and the three comparative mixes containing PCM in increasing content.

Mix ingredient	Reference mix		1% mix		3% mix		5% mix	
	Volume [dm <sup>3</sup> ]	Mass [kg]	Volume [dm <sup>3</sup> ]	Mass [kg]	Volume [dm <sup>3</sup> ]	Mass [kg]	Volume [dm <sup>3</sup> ]	Mass [kg]
Micro cement	47.6	149.9	47.6	149.9	47.6	149.9	47.6	149.9
CEM I 32.5 R	95.5	299.7	95.5	299.7	95.5	299.7	95.5	299.7
Marble powder a	60.8	170.2	35.8	98.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PCM	0.0	0.0	24.9	23.3	76.6	70.0	124.3	113.7
Sand 0-1	53.0	139.6	53.0	139.6	53.0	139.6	53.0	139.6
Sand 0-4	248.1	655.3	248.1	655.3	248.1	655.3	248.1	655.3
Gravel 2-8	147.7	387.1	147.7	387.3	147.7	387.1	147.7	387.1
Gravel 4-16	122.7	319.6	122.7	319.6	122.7	319.6	122.7	319.6
SP Glenium 51	2.9	3.1	2.9	3.1	2.29	2.4	2.8	2.9
Water	203.2	203.2	207.4	207.4	211.5	211.5	248.4	248.4
Air	13.0	-	13	-	13.0	-	13.0	-

The above described materials have been used to design self-compacting mixes with increasing amounts of PCM. The mixes that were finally used were a reference mix with 0% PCM and three more mixes containing 1%, 3%, and 5% of PCM. A summary of all four mixes is given in Table 5.1. The applied design method is similar to the SCC mix design described in [17]. The method basically focuses on the optimization of the solid granular skeleton. With the help of detailed particle size distributions of all used materials a tailor-graded mix is generated based on an optimized target size distribution including the entire size range of all involved solids. This method has been proven to successfully produce stable SCC mixes as well as other types of concrete like Earth-Moist Concrete with comparable low binder dosages [17], [19].



**Figure 5.5:** Compressive strength of the PCM mixes after 28 days.

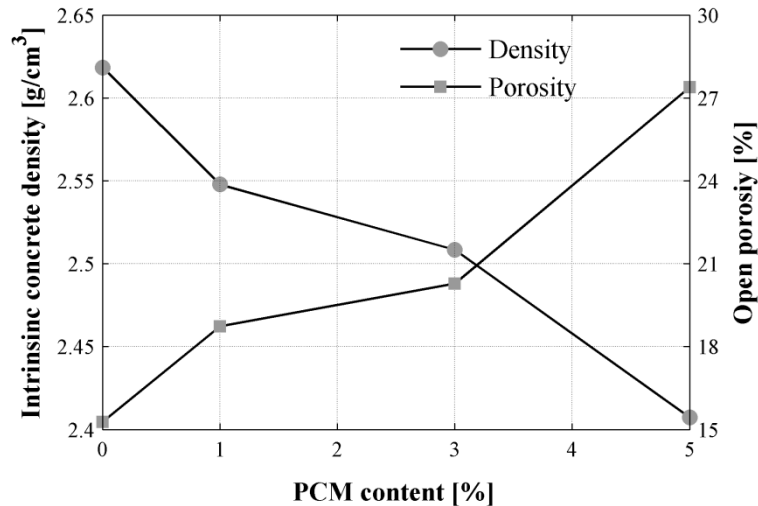
A further benefit of this method is the simple integration of mineral waste materials into concrete mix design. Figure 5.4 presents the entire particle size distribution of the reference mix including the target grading and all individual materials, based on the design method elaborated in [19]. The micro-encapsulated PCM material is considered as a particle and therefore part of the optimization. It is not part of the reference mix but for the sake of completeness it is depicted in Figure 5.4 as well. The so-called target line follows the grading line of Plum [20], previously referred to as modified Andreasen and Andersen method [17] and [19]:

$$P(d) = \frac{d^q - d_{\min}^q}{d_{\max}^q - d_{\min}^q} \quad \text{for } q \neq 0 \quad \text{Equation 5.13}$$

The  $d_{\min}$ ,  $d_{\max}$  and  $q$  of the target line were 0.224  $\mu\text{m}$ , 16 mm and 0.22, respectively.

### 5.3.2 Compressive strength and porosity/density

In order to evaluate the effect of PCMs on the mechanical properties of concrete, compressive strength measurements were executed. Therefore, five standard cubes per mixture with an edge length of 150 mm according to EN 12390-1 were tested at the 28<sup>th</sup> day after production. The test procedure for compressive strength is conforming to EN 12390-3. The results are presented in Figure 5.5. From this figure it can be clearly observed that increasing PCM dosages lead to significantly lower compressive strengths. It can furthermore be concluded that the compressive strength of this specific mixture decreases by 13% for each additional percentage of PCM. This linear relation holds for the range of PCM contents examined in the present study.



**Figure 5.6:** Plot of density and open porosity versus the PCM dosage in % [m/m].

In addition to the strength measurements the evolution of intrinsic density ( $\rho_{int}$ ) has been measured as a function of the PCM quantity. The density measurement was executed according to EN 12390-7. Deviating from this standard the total water absorption was initiated after evacuating the air from the specimens using a vacuum desiccator. Based on the values of the density a measure for the open porosity was calculated. This value represents the part of the void fraction which is open to the surface and therefore can be penetrated during the underwater storage. The open porosity (% , v/v),  $oP$ , reads as:

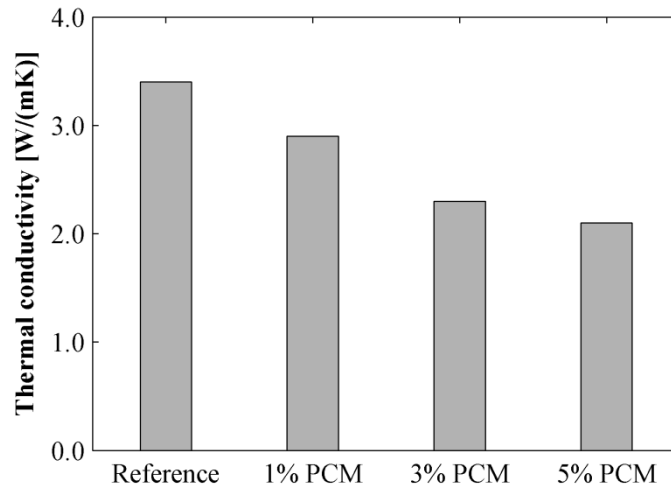
$$oP = WA \frac{\rho_{int}}{\rho_{water}} \quad \text{Equation 5.14}$$

with  $WA$  being the water absorption [% , m/m]. The water absorption is the ratio of the mass difference between saturated and dried specimen to the mass of the oven dry specimen. Values for intrinsic density and porosity are presented in Figure 5.6.

Figure 5.6 shows that the concrete density is decreasing with growing PCM content. This can firstly be explained by the low density of the PCM ( $0.915 \text{ g/cm}^3$ ) and secondly by a structural change of concrete packing density, which is revealed by its increasing porosity.

### 5.3.3 Thermal conductivity

A commercial instrument (CT-METRE by CSTB) was used for the conductivity measurements. The device uses the transient hot wire method conforming to ISO 8894-1:1987, DIN 51046 and ASTM D2326. The operating principle is based on the association of a heating device with a temperature sensor (both connected inside the same probe) intended to measure the temperature increase undergone by the sensor during a predetermined heating time. The method is not applicable when a phase change occurs in the material, as might be the case of the PCM containing mixes. To overcome the problem, the samples have been heated to  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  and the measurements have been performed at this temperature, which is well above the melting range of the PCM.



**Figure 5.7:** Thermal conductivity of the PCM mixes.

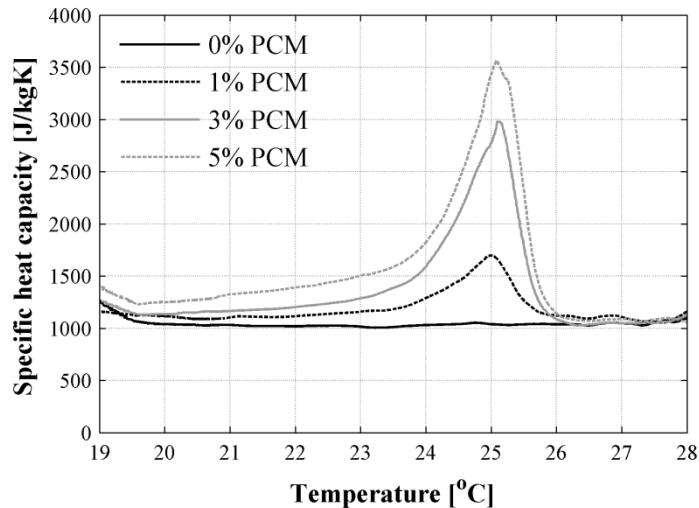


**Figure 5.8:** The configuration of the concrete specimen inside the sample holder of the DHMA. The insulation layers are placed between the plates and the specimen.

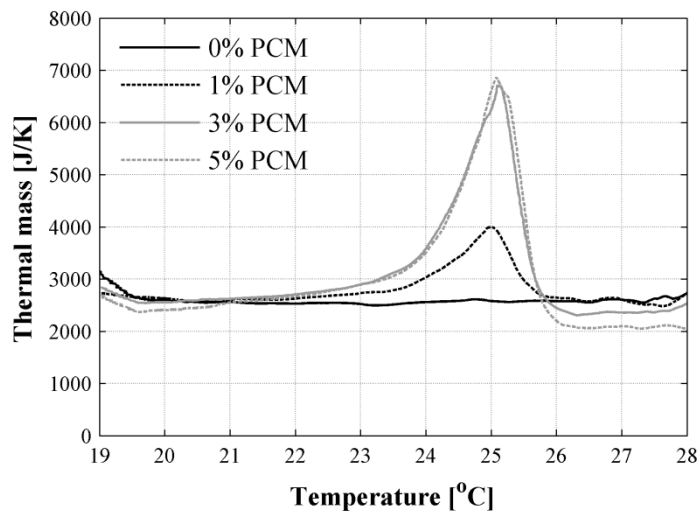
In order to evaluate the effect of PCM on the thermal conductivity of concrete three mixes containing 1% PCM, 3% PCM and 5% PCM per weight, and a reference material were tested. According to the standards, two samples of 100 mm x 100 mm x 50 mm of every mixture were prepared for the measurements. Thermal conductivity measurements are presented in Figure 5.7. It is clearly indicated that the addition of PCM particles into the mass of the concrete results in a reduction of thermal conductivity. This can be explained by the enhanced air content and by the lower thermal conductivity of paraffin.

### 5.3.4 Specific heat capacity/thermal mass

In this section the DHMA is used in order to quantify the effect of PCM on the developed material in terms of specific heat capacity and thermal mass. In doing so the lumped capacitance method described in paragraph 5.2.2 is employed.



**Figure 5.9:** Specific heat capacity of the PCM mixes versus temperature.



**Figure 5.10:** Thermal mass of the PCM mixes versus temperature.

In order to achieve the low modified Biot number required by the method, an insulation layer of low density polymer foam, 5.5 mm thick with a thermal conductivity of ca. 0.055 W/(mK) was used.

For the tests four samples of the four different mixes described in section 5.3.1 were prepared at the appropriate dimensions, 200 mm x 200 mm x 30 mm ( $l \times w \times h$ ). The samples were inserted in the sample holder of the DHFMA at a temperature of 19°C and were heated up to 28°C. The temperature of the device during the heating process was maintained constant at 32°C. The temperature of the samples and the heat flux from the device to the samples were recorded. Using Equation 5.10 and the values of the thermal conductivity of the concrete specimens given in Figure 5.7 the modified Biot numbers were calculated and found ranging between 0.044 and 0.079. These values allow the safe use of the lumped capacitance method.

Using the temperature and heat flux measurements on the surfaces of the specimen the heat capacity and thermal mass of the samples were calculated according to Equation 5.11 and Equation 5.12.

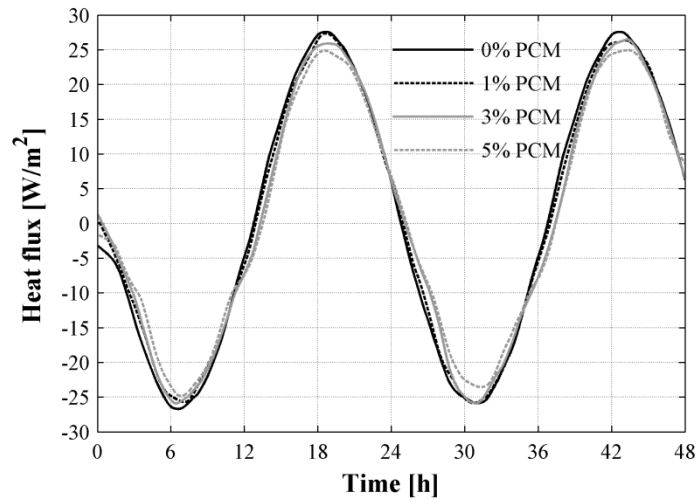
Figure 5.9 and Figure 5.10 present the measured specific heat capacity and thermal mass for the four samples versus temperature. In both Figures, the effect of increasing the percentage of PCM in the mixture is apparent in the melting temperature range of the PCM (23°C – 26°C). Comparison of Figure 5.9 with Figure 5.10 indicates that, as expected, increasing the amount of PCM in the mixture leads to a significant increase in its specific heat capacity (up to 3.5 times for the 5% PCM content). However, there seems to be an upper limit to the increase of the thermal mass. The 5% PCM mixture has slightly more thermal mass than the 3% mixture inside the melting range of the PCM but less outside of this region. This can be the consequence of decreasing concrete density with increasing PCM content. As a result, a percentage more than ca. 5% (or 4%) of PCM in the mixture does not increase the thermal mass of the material.

### 5.3.5 Energy performance assessment

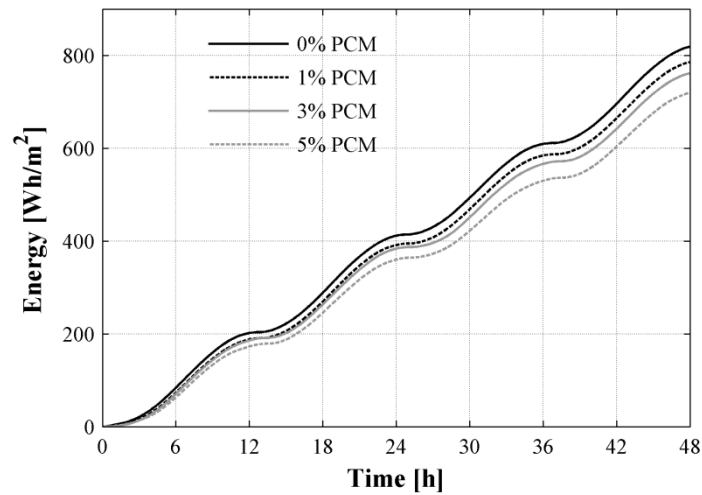
According to the method described in paragraph 5.2.1, the DHFMA is used to simulate indoor and outdoor temperatures and the corresponding temperature profiles are imposed at the two sides of the sample. The outdoor temperature is assumed to have a sinusoidal variation from 18.5°C to 28.5°C for 48 hours (for instance resembling temperature variations in a South European country), while the indoor temperature is set stable at the level of 23.5°C. Temperatures and heat fluxes on both surfaces of the tested specimens were recorded. The tested specimens were identical to the ones used during the specific heat capacity assessment described in section 5.3.4.

Integration of the measured heat fluxes (Figure 5.11) on the inner side of the sample according to Equation 5.2, Equation 5.3, Equation 5.4 and Equation 5.5 provide a measure of the total heat loss/gain towards the indoor environment (Figure 5.12). The heat flux measurements of Figure 5.11 demonstrate an up to 11% variation in the measured maximum and minimum peak values for the sample with 5% PCM content. The calculated total energy,  $E_h + E_c$  (Figure 5.12), as a function of time corresponds to the energy required by an air-conditioning system to maintain the indoor temperature constant at 23.5 °C. Savings up to 12% can be expected as a result of the inclusion of 5% PCM in the mix.

The measured total energy consumption under the above conditions per day, (calculated by Equation 5.2, Equation 5.3, Equation 5.4 and Equation 5.5) and the total PCM coefficient of performance (Equation 5.8) for the 0%, 1%, 3% and 5% mixtures is shown in Table 5.2. As it can be seen, PCM mixes significantly improve the thermal performance of concrete in terms of energy saving. This is not only due to the increased thermal mass (the 3% and 5% mixes have similar thermal masses) but also due to the improvement in thermal insulation (thermal conductivity reduction).



**Figure 5.11:** Heat flux on the side of the sample corresponding to the indoor wall surface.



**Figure 5.12:** Energy required for maintaining indoor temperature stable at 23.5°C.

**Table 5.2:** Total energy consumption and coefficient of performance of the four mixes.

Mix	Reference mix	1% mix	3% mix	5% mix
Total energy consumption per day [Wh/m <sup>2</sup> ]	410	393	381	360
CP <sub>tot</sub> (Equation 5.8) [%]	-	4.1	7.1	12.2

**Table 5.3:** Thickness and thermophysical properties of the materials.

Material	Thickness [mm]	Apparent density [kg m <sup>-3</sup> ]	Specific heat capacity [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Thermal conductivity [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
EPS type I	31.4 <sup>a</sup>	31 <sup>a</sup>	1450 <sup>b</sup>	0.032 <sup>a</sup> (10°C) 0.033 <sup>a</sup> (20°C) 0.034 <sup>a</sup> (30°C)
EPS type II	5.7 <sup>a</sup>	19 <sup>a</sup>	1450 <sup>b</sup>	0.034 <sup>a</sup> (10°C) 0.035 <sup>a</sup> (20°C) 0.036 <sup>a</sup> (30°C)
SS - PCM	4.8 <sup>a</sup>	792 <sup>a</sup>	2600 <sup>a</sup> Solid 2200 <sup>a</sup> liquid	0.182 <sup>a</sup> solid 0.141 <sup>a</sup> liquid

<sup>a</sup> Measured values<sup>b</sup> Values provided by the producer

#### 5.4 Lightweight envelope component containing shape stabilized PCM

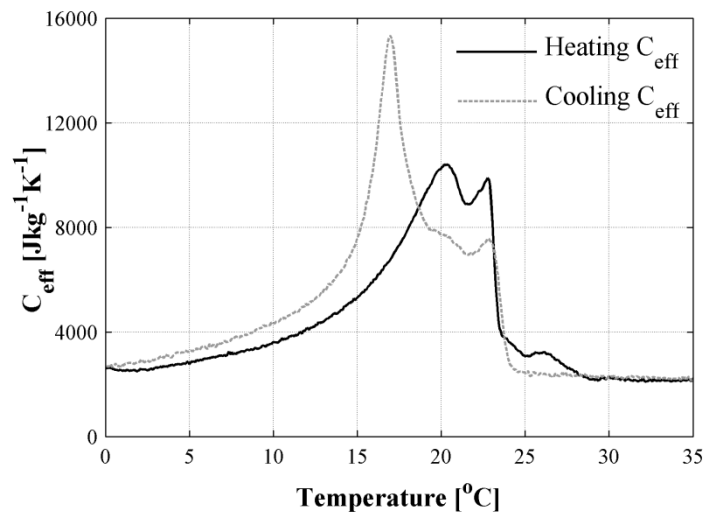
As already discussed in paragraph 2.2.1, the high thermal mass of envelope components can have a positive effect on the indoor thermal comfort and energy demands during summer and winter periods. On the other hand, the need for less consumption of raw materials and for faster construction times, shifts current construction practice toward lightweight building shells. Following these trends, thermal mass enhancement of lightweight envelopes has come into the focus of research [21]. Due to their high storage capacity, phase change materials form an attractive solution to compensate for the small heat storage capacity of lightweight building components [22], [23] and [24]. Nevertheless, the development of a wall configuration incorporating PCMs requires extensive analysis to enable the researcher to deal with aspects regarding energy performance assessment and determination of the potential benefits.

This section of the thesis demonstrates how the DHFMA can contribute in this direction. A lightweight component consisting of an expanded polystyrene (EPS) insulation layer and a commercial heat storage panel made of a shape stabilized PCM (SS-PCM) is tested under various realistic boundary conditions in different configurations. The obtained results are used to experimentally evaluate the thermal performance of the component.

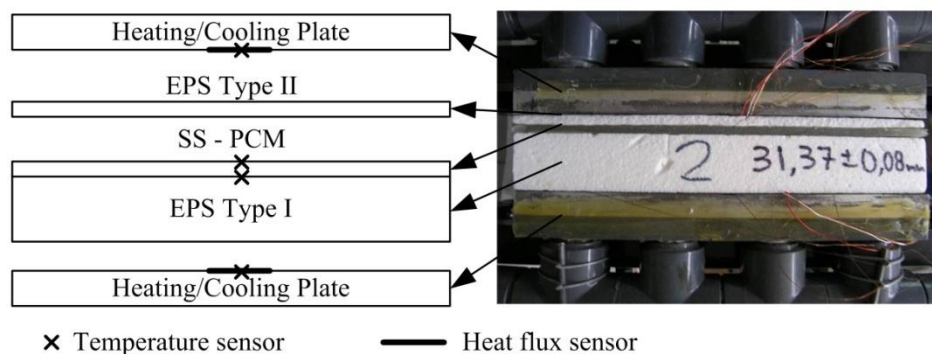
##### 5.4.1 Materials

The lightweight component consists of a ca. 5 mm thick layer SS - PCM attached on the one side of a ca. 30 mm EPS (EPS type I) panel. An additional thin layer of EPS (EPS type II) is used as an interface material between the SS – PCM and the plates of the DHFMA during the measurements. The area of the tested specimens is 200 x 200 m<sup>2</sup>. The properties of the materials are presented in Table 5.3. The effective specific heat capacity ( $C_{eff}$ ) of the PCM shown in Figure 6.6 is determined according to the dynamic procedure described in paragraph 2.4.2.





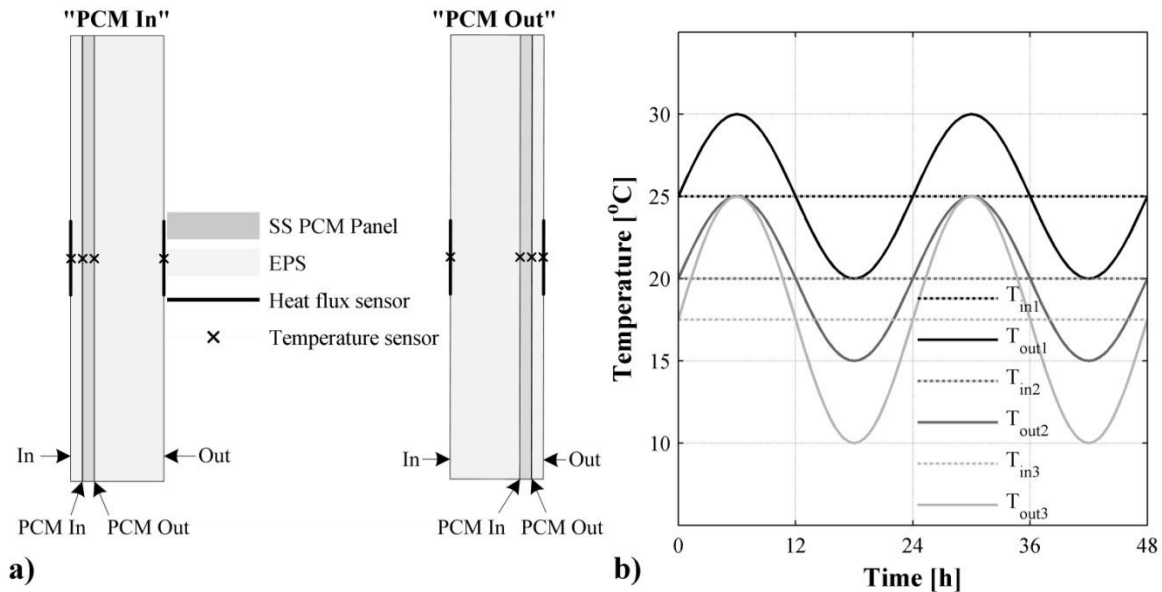
**Figure 5.13:** Effective heat capacity ( $C_{eff}$ ) curves for heating and cooling processes obtained by DSC measurements at  $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figure 5.14:** Schematic diagram and photograph of the DHFMA showing the location of temperature and heat flux sensors.

#### 5.4.2 Experimental configuration – Boundary conditions

The configuration of the component inside the sample holder and the measuring locations of temperature and heat flux are shown in Figure 5.14. Since the DHFMA cannot provide convective boundary conditions, a thin insulation interface (EPS Type II) is introduced between the heating/cooling plate of the device and the surface of the SS – PCM, in order to simulate the convective heat transfer that the PCM panel would face when directly exposed to air. The thickness of the insulation is equal to 5.7 mm that corresponds to a convection coefficient value equal to approximately  $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ . For the convection boundary condition on the other side of the configuration the first 5.4mm of the existing EPS panel are assumed to serve as an interface between the plate surface and the rest of the component corresponding to a convection coefficient value equal to approximately  $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ . This means that the studied configuration corresponds to a test case consisting of 5 mm SS PCM panel coupled with a 26mm EPS exposed to air on both sides.



**Figure 5.15:** (a) Configurations of the lightweight component inside the DHFMA, (b) Boundary conditions.

Two different configurations (Figure 5.15a) with different position of the SS-PCM in the measuring configuration were tested against a reference one. The reference configuration uses the previously described component but excluding the SS – PCM panel. It serves for calibration purposes and additionally allows the experimental assessment of potential energy savings according to the methodology presented in paragraph 5.2.1.

In the first configuration (“PCM In”) the SS – PCM panel is assumed to be exposed at an indoor environment of constant temperature. In the second configuration (“PCM Out”) the EPS panel is at the internal side exposed at a constant temperature while the SS – PCM panel is exposed at the outdoor environmental conditions. In both configurations the outdoor environmental conditions are approximated by a sinusoidal temperature profile. The two configurations and the locations of the sensors are shown in Figure 5.15a.

Three different test cases related to different boundary conditions (BCs) were studied for each configuration resulting in a total of 6 test cases including the SS – PCM panel and three additional reference cases. The different BCs are shown in Figure 5.15b. The selection of the boundary conditions is based on the effective specific heat capacity of the PCM (Figure 5.13). In BC1 ( $T_{in1}$ ,  $T_{out1}$ ) the active PCM range is placed 5°C lower than the constant indoor temperature at the lower limit of the external temperature profile. In BC2 ( $T_{in2}$ ,  $T_{out2}$ ) the indoor temperature is kept constant, close to the melting peak near the centre of the active phase change range. Outdoor temperature span covers most of the phase change range. In the third case (BC3) ( $T_{in3}$ ,  $T_{out3}$ ) the indoor temperature lies close to the solidification peak and the outdoor diurnal temperature range is wider by 5°C than the first two cases reaching a lowest temperature of 10°C. Table 5.4 summarizes the selected boundary conditions.

**Table 5.4:** Boundary conditions corresponding to three different weather conditions.

Boundary condition	Constant indoor temperature [°C]	Outdoor	Time period of
		temperature range [°C]	outdoor variation [h]
BC1	25	20 - 30	24
BC2	20	15 - 25	24
BC3	17.5	10 - 25	24

**Table 5.5:** Location and denomination of the sensors.

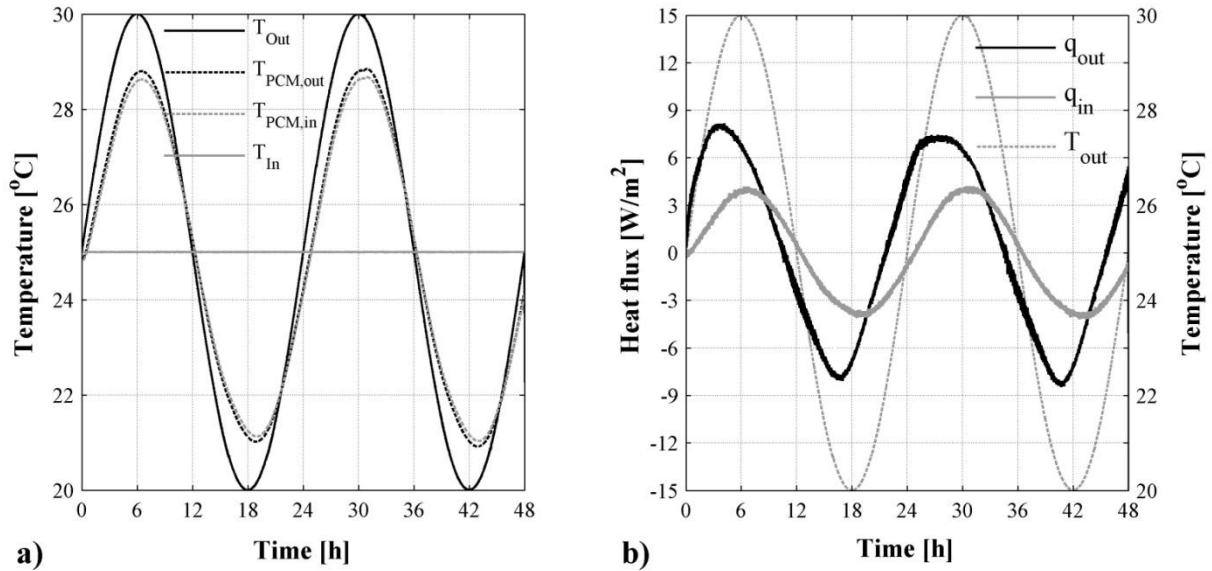
Location of sensor	‘PCM In’ configuration		‘PCM Out’ configuration	
	Temperature	Heat flux	Temperature	Heat flux
Plate 1: ‘Indoor’	$T_{in}$	$q_{in}$	$T_{in}$	$q_{in}$
SS PCM exposed surface	$T_{PCM,in}$	--	$T_{PCM,out}$	--
PCM – EPS Interface	$T_{PCM,out}$	--	$T_{PCM,in}$	--
Plate 2: ‘Outdoor’	$T_{out}$	$q_{out}$	$T_{out}$	$q_{out}$

Temperatures are measured at the two surfaces of the SS-PCM as indicated in Figure 5.2a. Also the temperature and heat flux on the plates of the apparatus corresponding to the indoor ( $T_{in}$ ,  $q_{in}$ ) and outdoor ( $T_{out}$ ,  $q_{out}$ ) temperature and heat flux is measured. The naming of the sensors used in the following analysis for the two configurations (‘PCM Out’ and ‘PCM In’) is summarized in Table 5.5. It should be reminded, that in the configuration “PCM In”  $T_{in}$  temperature is different than  $T_{pcm,in}$  temperature since an insulation layer is interposed between the device plate and the SS – PCM panel to simulate a convective boundary condition. The same stands for  $T_{out}$  and  $T_{PCM,out}$  for the “PCM Out” configuration.

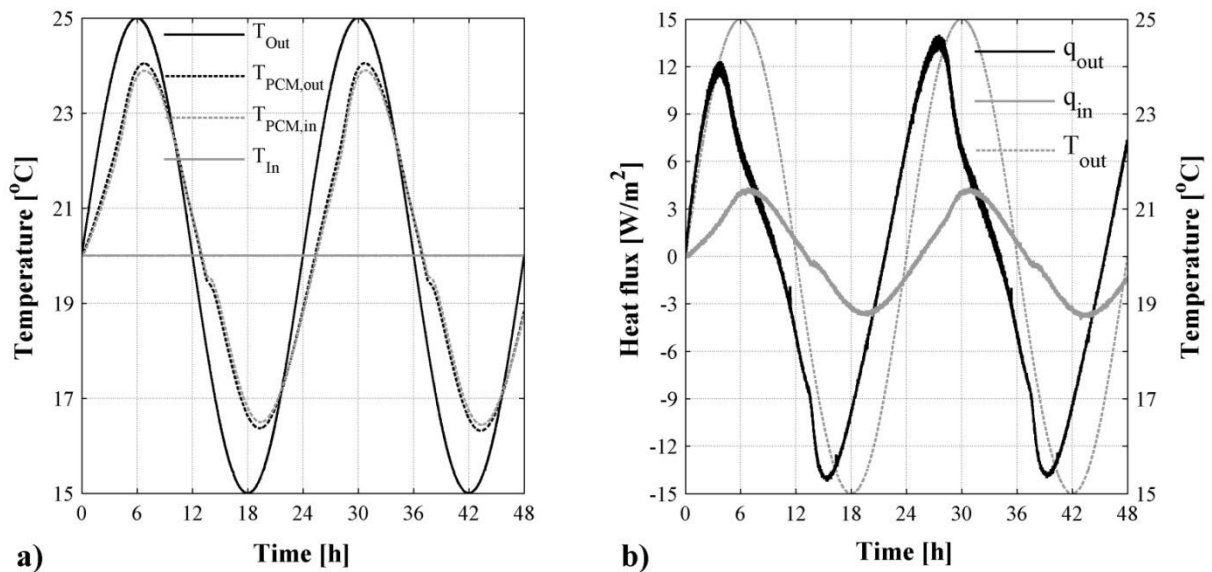
### 5.4.3 Results of dynamic measurements

The results of the DHFMA measurements of the lightweight component for the two different configurations are presented in Figure 5.16 to Figure 5.21. For each test case two figures are presented: one showing the temperature evolution at the two sides of the SS-PCM against the boundary conditions imposed to the specimen and one showing the evolution of heat flux on the two plates of the device. It should be reminded that plate temperatures of the DHFMA simulate realistic indoor and outdoor climate conditions so that the experimental setup approximates a building envelope element separating the outdoor from the indoor environment.

In all cases, the relatively high thermal conductivity of the SS-PCM panel results in almost uniform temperature within its mass (i.e.  $T_{PCM,in}$  and  $T_{PCM,out}$  are close). Regarding the heat flux, the measured curves do not follow the sinusoidal trend of the outside temperature which is typical for massive walls. Apart from these common features the specimen shows different behavior for each boundary condition (BC1, BC2, and BC3) and configuration (“PCM In”, “PCM Out”).



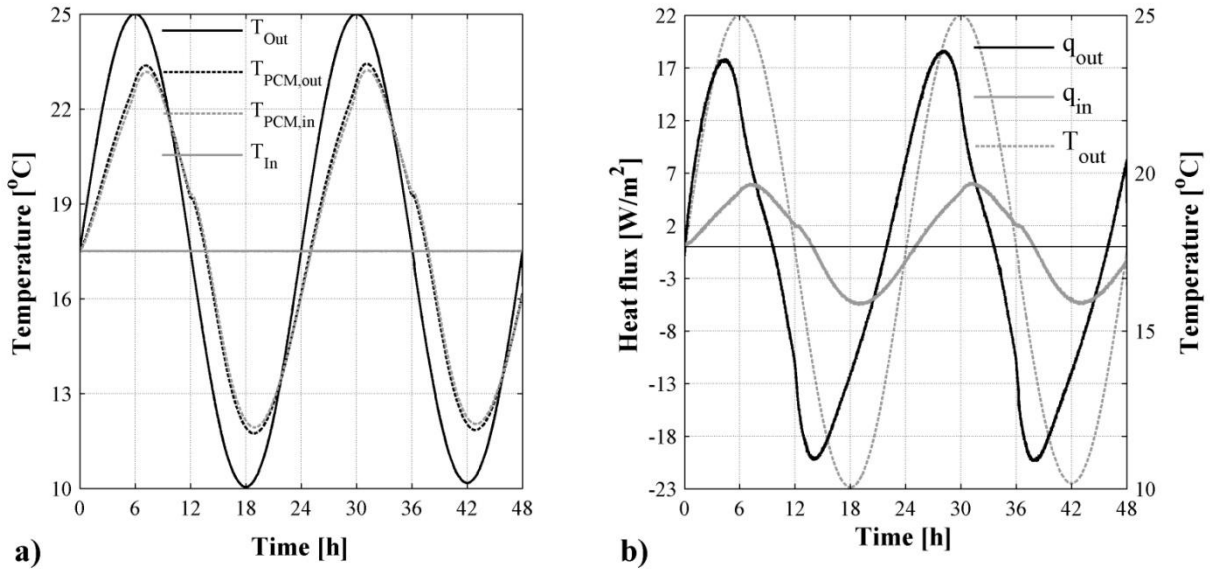
**Figure 5.16:** DHFMA results for the “PCM Out” configuration in the case of BC1. (a) Temperatures and (b) Heat flux curves at the measuring locations are shown in Figure 5.15.



**Figure 5.17:** DHFMA results for the “PCM Out” configuration in the case of BC2. (a) Temperatures and (b) Heat flux curves at the measuring locations shown in Figure 5.15.

Examining the “PCM Out” configuration, in case of BC2 and BC3, the high differences between the heat flux values on the two sides of the SS – PCM specimen show that the PCM is active. In contrary, this difference is lower for BC1 (Figure 5.16) indicating that the material is only partially charged and discharged in the temperature range from 20°C to 30°C. Besides, this is expected considering the phase change range of the PCM as shown in Figure 6.6.

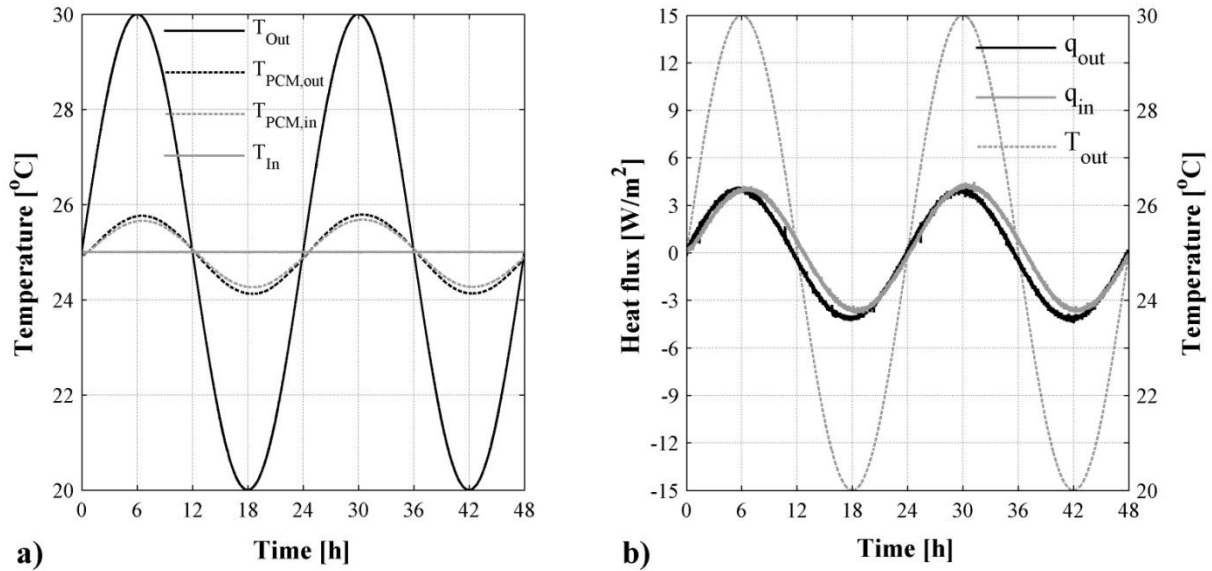
In case of BC2 the phase range of the PCM is almost the same as the boundary temperature range thus, the shape of the temperature and heat flux curves (Figure 5.17) indicates a strong PCM effect.



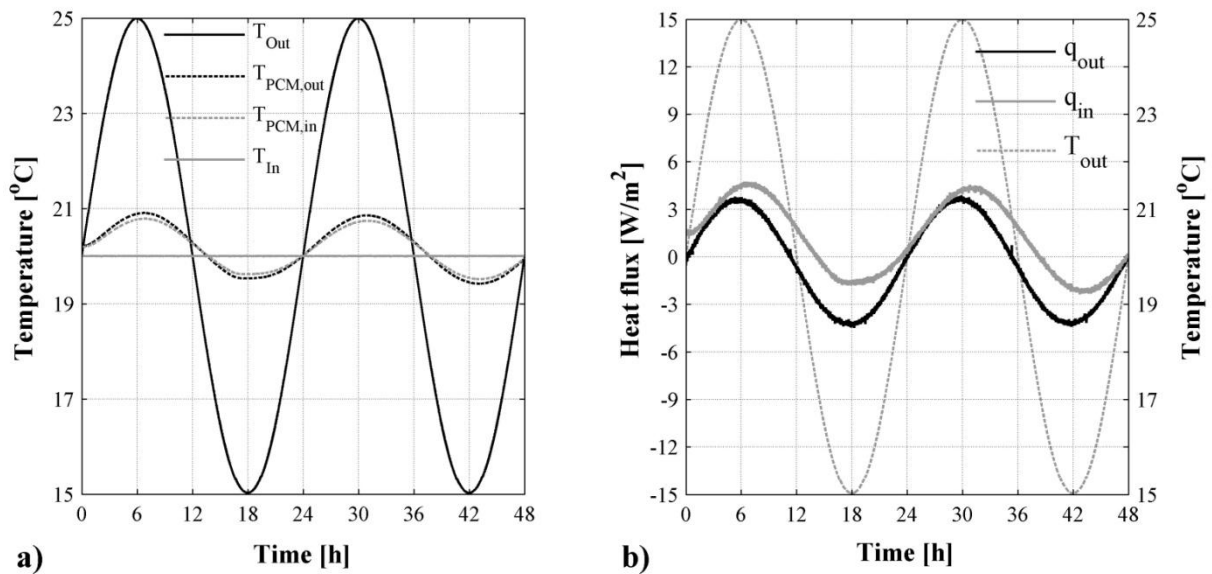
**Figure 5.18:** DHFMA results for the “PCM Out” configuration in the case of BC3. (a) Temperatures and (b) Heat flux curves at the measuring locations shown in Figure 5.15.

The stabilization of  $q_{in}$  at ca.  $-0,5$  W/mK for approximately 1 hour is due to the high rate of discharge of the PCM at that time. At the same time the temperature of the panel is stabilized at approximately  $19,5^{\circ}\text{C}$ . On the other hand, the crystallization peak shown in the  $C_{eff}$  diagram (Figure 6.6) obtained by means of DSC appears to be at a different temperature ( $17^{\circ}\text{C}$ ). Similar conclusions can be drawn from the BC2 measurement.

The results of the “PCM In” configuration are significantly different. In this second case, the SS-PCM panel is placed at the inner side of the hypothetical wall facing a constant temperature. Therefore, the diurnal temperature variation of the panel is relatively low (less than  $3^{\circ}\text{C}$  in all cases). Moreover, the high differences in the heat flux values at the two sides of the wall appearing in the “PCM Out” configuration are not apparent any more. In particular, in the BC1 case (Figure 5.19) where the outdoor temperature varies from  $20$  to  $30^{\circ}\text{C}$  the heat flux profiles at the two sides are almost equal. Nevertheless, a small asymmetry of the heat flux values is observed at the internal side. The curve ( $q_{in}$ ) appears to be slightly shifted toward the positive direction of the y axis compared to the almost symmetrical in this respect  $q_{out}$ . This behavior is stronger in the case of BC2 and BC3 (Figure 5.20 and Figure 5.21). In particular, while the external boundary conditions in all cases are symmetrical in respect to the indoor constant temperature, the resulting heat fluxes toward the indoor environment are not. This asymmetry, as it will be shown in the next paragraph, is very interesting from the indoor heat balance point of view as it can be utilized for the reduction of heating or cooling demands.



**Figure 5.19:** DHFMA results for the “PCM In” configuration in the case of BC1. (a) Temperatures and (b) Heat flux curves at the measuring locations shown in Figure 5.15.

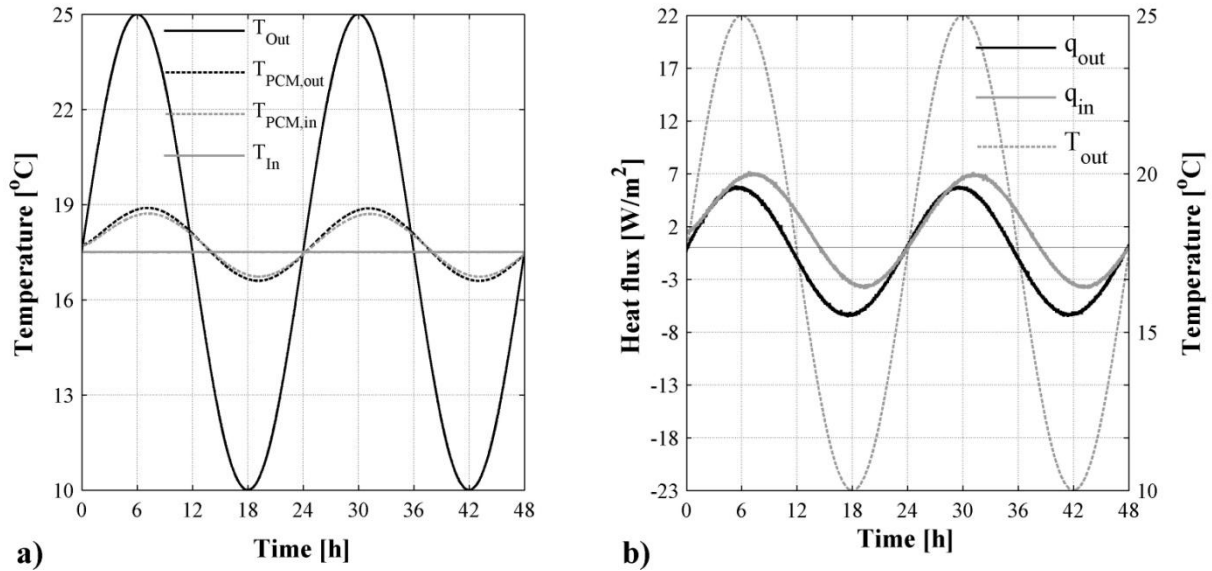


**Figure 5.20:** DHFMA results for the “PCM In” configuration in the case of BC2. (a) Temperatures and (b) Heat flux curves at the measuring locations shown in Figure 5.15.

#### 5.4.4 Energy performance assessment

Based on the results presented in the previous paragraph, the absolute values of the diurnal heating and cooling demands (Equation 5.2 and Equation 5.3), as well as the respective PCM coefficients of performance (Equation 5.6, Equation 5.7 and Equation 5.8), concerning the reference and the SS-PCM wall concepts were calculated according to the methodology described in 5.2.1. The results are summarized in Table 5.6 (cooling),

Table 5.7 (heating) and Table 5.8 (total).



**Figure 5.21:** DHFMA results for the “PCM In” configuration in the case of BC3. (a) Temperatures and (b) Heat flux curves at the measuring locations shown in Figure 5.15.

**Table 5.6:** Cooling demands ( $E_c$ ) and the respective coefficient of performance ( $CP_h$ ).

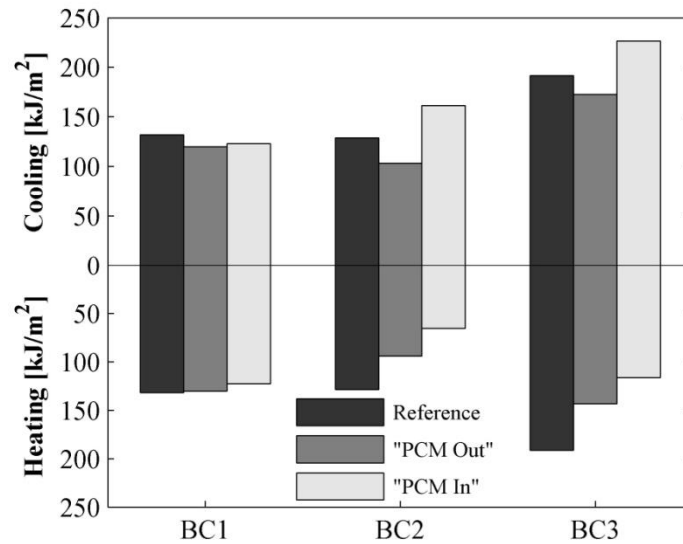
Boundary conditionss	$E_c$ [kJ/m <sup>2</sup> ]			$CP_c$ [%]	
	Reference Wall	“PCM Out”	“PCM In”	Energain Wall (Out)	Energain Wall (In)
BC1 (20°C-30°C)	131.84	119.57	122.78	9.3	6.9
BC2 (15°C-25°C)	128.71	103.14	161.30	19.9	-25.3
BC3 (10°C-25°C)	191.43	172.60	226.65	9.8	-18.4

**Table 5.7:** Heating demands ( $E_h$ ) and the respective coefficient of performance ( $CP_c$ ).

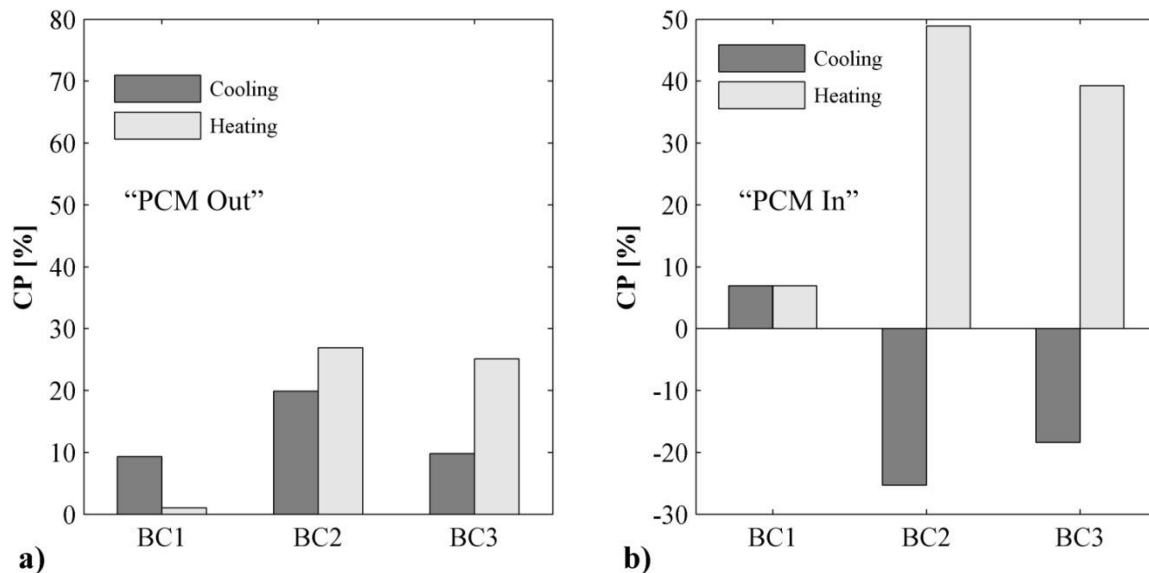
Temperature Range	$E_h$ [kJ/m <sup>2</sup> ]			$CP_h$ [%]	
	Reference Wall	PCM Out	PCM In	PCM Out	PCM In
BC1 (20°C-30°C)	131.84	130.46	122.77	1.0	6.9
BC2 (15°C-25°C)	128.71	94.10	65.78	26.9	48.9
BC3 (10°C-25°C)	191.43	143.38	116.27	25.1	39.3

**Table 5.8:** Total energy demands ( $E_h+E_c$ ) and the respective coefficient of performance ( $CP_{tot}$ ).

Temperature Range	$E_{h+E_c}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]			$CP_{tot}$ [%]	
	Reference Wall	PCM Out	PCM In	PCM Out	PCM In
BC1 (20°C-30°C)	263.7	250.0	245.55	5.2	6.9
BC2 (15°C-25°C)	257.4	197.2	227.1	23.4	11.8
BC3 (10°C-25°C)	384.9	316.0	342.9	17.9	10.9



**Figure 5.22:** Heating and cooling demands of all the test cases.



**Figure 5.23:** Heating and cooling coefficients of performance of the three different boundary conditions for (a) "PCM Out" configuration and (b) "PCM In" configuration.

As expected, in the case where the external temperature varies from 20 to 30°C (BC1) the benefit from the SS-PCM is low (less than 10%) regardless of the position of the panel. For BC2 (15 to 25°C) and BC3 (10 to 25°C) the PCM panel strongly influences the energy required for the stabilization of the indoor temperature. As shown in Figure 5.23b when the panel is placed at the inner side of the wall and the external temperature varies from 15 to 25°C the heating demands are reduced by ca. 50%.

Regarding the position of the PCM panel, for the "PCM In" configuration in cases of BC2 and BC3, it is observed that the panel has a negative influence on the performance of the wall regarding the cooling loads. On the other hand, it has a positive contribution as far as the heating loads are concerned. In the case of "PCM Out" configuration the contribution is positive on both heating and cooling loads.



## 5.5 Conclusions

The dynamic heat flow meter apparatus developed in this thesis was successfully employed for the investigation of two different building components incorporating PCMs. In doing so, after a literature review on the use of the DHFMA for PCM measurements two new methodologies were put forward. Regarding the DHFMA operation and the introduced methods the following can be concluded:

- The lumped capacitance method can be utilized for the determination of the effective specific heat capacity of PCM components as long as the boundary conditions applied by the DHFMA on the specimen satisfy a limitation related to the Biot number.
- In order to overcome this limitation the insertion of an insulation layer between the device and specimen is needed.
- The inner surface heat flux method proposed in this study can successfully quantify the positive or negative effect of the PCM on a building component with the use of the so called PCM coefficient of performance.

With the help of the DHFMA and the introduced methods first a PCM concrete material was developed and examined. The following conclusions are drawn:

- An increase in the PCM quantity reduced the thermal conductivity of the concrete samples.
- With increasing PCM content the true porosity of the sample is increased and, while its density decreases.
- Increasing porosity theoretically leads to lower thermal mass values, but due to the presence of the PCM the opposite behavior occurs in the phase change region. Namely, with increasing PCM content the thermal mass of the sample significantly increases.
- Although the specific heat capacity increases with increasing amount of PCM in the considered temperature range (24 - 26 °C), the thermal mass seems to be bound by a maximum of approximately 6800 J/K at 4% to 5% PCM, which seems to be an optimum dosage for the present case.
- Increasing PCM content reduced the thermal conductivity of the PCM samples.
- The overall improvement of the thermal behavior is the combined effect of the increase in the thermal mass and the decrease in the thermal conductivity.
- The increase in thermal mass significantly improves the thermal performance of concrete in terms of energy saving.
- Even though the loss of compressive strength was significant, the compressive strength with 3% PCM was 35 N/mm<sup>2</sup>, which is acceptable for most constructional purposes

Regarding the second material examined which was a lightweight building component with a shape stabilized PCM, the following can be concluded:

- Differential scanning calorimetry measurements revealed a phase change range between 10 and 25°C. A light hysteresis between melting and solidification of the PCM was observed.
- The temperature of the PCM layer during the dynamic measurements remained almost uniform.

- The crystallization peak in the dynamic measurements was observed at 19.5°C which is 2.5°C higher than the DSC measurements indicated.
- The influence of the SS-PCM is stronger when the panel is placed at the inner side of the wall. Nevertheless, this influence can be negative leading to an increase in the energy demands.
- When the panel is exposed to the external environment the PCM effect is less prominent but it yields benefits for both heating and cooling scenarios.

From the thorough analysis of the above two building components the benefits of using the DHFMA with appropriate methodologies are summarized as follows:

- The DHFMA allows the evaluation of the dynamic thermal behavior of PCMs in component level overcoming the limitations of the other methods regarding the size of the sample.
- The use of realistic boundary conditions provides reliable results considering that the phase change behavior depends on the heating rate of the process.
- The lumped capacitance approach is a fast method that allows the analysis of specimens containing coarse particles but it requires relatively high thermal conductivity.

## 5.6 References

- [1] Mitalas, G.P., Calculation of transient heat flow through walls and roofs, ASHRAE Transactions, Vol. 74, Part II, pp. 182-188.
- [2] Stephenson, D.G., Mitalas, G.P., 1971. Calculation of heat conduction transfer functions for multilayer slabs, ASHRAE Transactions, 77 (2) (), pp. 117–126.
- [3] Loudon, A.G., Summertime temperatures in buildings without air conditioning, Journal of the insulation of heating and ventilation engineers, vol. 37, pp. 280-292.
- [4] Clarke, J., 2001. Preface, In Energy Simulation in Building Design (Second Edition), edited by JA Clarke, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- [5] Ahmad, M., Bontemps, A., Sallée, H., Quenard, D., Experimental investigation and computer simulation of thermal behaviour of wallboards containing a phase change material, (2006), Energy and Buildings, 38 (4), pp. 357-366.
- [6] Jason P. Barbour and Douglas C. Hittle, Modeling Phase Change Materials With Conduction Transfer Functions for Passive Solar Applications, J. Sol. Energy Eng. 128(1), 58-68 (Mar 16, 2005) (11 pages)
- [7] Zhang, Y., Lin, K., Jiang, Y., Zhou, G., 2008. Thermal storage and nonlinear heat-transfer characteristics of PCM wallboard. Energy and Buildings 40, 1771–1779.
- [8] Schossig, P., Henning, H.-M., Gschwander, S., Haussmann, T., Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials, (2005) Solar Energy Materials and Solar Cells, 89 (2-3), pp. 297-306.
- [9] Ahmad, M., Bontemps, A., Sallée, H., Quenard, D., 2006. Experimental investigation and computer simulation of thermal behaviour of wallboards containing a phase change material. Energy and Buildings 38, 357 - 366.
- [10] Trigui, A., Karkri, M., Krupa, I., 2014. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage properties of LDPE/wax as a shape-stabilized composite phase change material. Energy Conversion and Management 77, 586–596.
- [11] Kosny, J., Kossecka, E., Brzezinski, A., Tleoubaev, A., Yarbrough, D., 2012. Dynamic thermal performance analysis of fiber insulations containing bio-based phase change materials (PCMs). Energy and Buildings 52, 122–131.
- [12] Pomianowski, M., Heiselberg, P., Jensen, R.L., Cheng, R., Zhang, Y., 2014. A new experimental method to determine specific heat capacity of inhomogeneous concrete material with incorporated microencapsulated-PCM. Cement and Concrete Research 55, 22–34.
- [13] ASTM C1784 – 13, Standard Test Method for Using a Heat Flow Meter Apparatus for Measuring Thermal Storage Properties of Phase Change Materials and Products, 2013.
- [14] Incropera, F.P., DeWitt, D.P., 1981 Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 2nd Edition, Wiley.

- [15] Khudhair, A.M., Farid, M.M., 2008. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials, *Energy Conversion and Management* 45, 263-275.
- [16] Bentz, D., Turpin, R., 2007. Potential applications of phase change materials in concrete technology, *Cement and Concrete Composites* 29 (7) (2007) 527-532.
- [17] Hunger, M., Brouwers, H.J.H., 2008. Natural Stone Waste Powders Applied to SCC Mix Design, *Restoration of Buildings and Monuments* 14 (2) (2008) 131-140.
- [18] Hunger M. and Brouwers H.J.H, 2009. Private communications.
- [19] Hüskén, G., Brouwers, H.J.H., A new mix design concept for earth-moist concrete: A theoretical and experimental study, *Cement and Concrete Research* 38, 1246-1259.
- [20] Plum, N.M., 1950. The predetermination of water requirement and optimum grading of concrete: Under various conditions. Studie Nr. 3. Copenhagen, The Danish National Institute of Building Research - Statens Byggeforskningsinstitut: 96.
- [21] Mandilaras, I., Stamatiadou, M., Katsourinis, D., Zannis, G., Founti, M., 2013. Experimental thermal characterization of a Mediterranean residential building with PCM gypsum board walls, *Building and Environment*, Volume 61, Pages 93-103.
- [22] Kuznik, F., David, D., Johannes, K. Roux, J.J., 2011. A review on phase change materials integrated in building walls, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 15, Issue 1, Pages 379-39.
- [23] Kuznik, F., Virgone, J., Johannes, K., 2011. In-situ study of thermal comfort enhancement in a renovated building equipped with phase change material wallboard, *Renewable Energy*, Volume 36, Issue 5, Pages 1458-1462.
- [24] Castellón, C., Medrano, M., Roca, J. Cabeza, L.F., Navarro, M.E., Fernández, A.I., Lázaro, A., Zalba, B., 2010. Effect of microencapsulated phase change material in sandwich panels, *Renewable Energy*, Volume 35, Issue 10, Pages 2370-2374.

## An integral modeling concept for PCM enhanced building components

### 6.1 Introduction

The present chapter continues the scope of this thesis to address the main problems of the PCM technology from the point of view of modeling and simulation of PCM enhanced building components. The previous chapters provided the experimental tools and methods for improved PCM characterization which now can be combined with an appropriate numerical model in an integral modeling concept for PCM building components incorporating PCMs.

Numerical modeling of PCMs has been researched for several years and different approaches have been used [1], [2] and [3]. Amongst them, the effective heat capacity method [4] is considered a versatile, convenient, adaptable and easily programmable method and it has been widely used [5], [6] and [7]. The main advantage of this method is that the governing equations and the associated discretized equations have the general form of the heat conduction equation with a nonlinear heat capacity, namely the effective heat capacity ( $C_{eff}$ ). As a result they can be solved with any standard heat transfer code. The key for accurate simulations lies in the appropriate selection of the non-linear  $C_{eff}$  curves.

This chapter discusses the mathematical and numerical modeling of PCMs and explains why current modeling methodologies based on  $C_{eff}$  curves that treat separately PCM characterization and modeling suffer. This is followed by the motivation of choice of the used experimental tools and methods. In order to overcome the shortcomings of current methods in defining appropriate enthalpy-temperature functions of PCM enhanced envelope components for incorporation in numerical models, a new modeling approach is proposed. The main idea is to use a set of artificial  $C_{eff}$  curves obtained by an optimization procedure, based on simple DSC measurements and experimental results obtained with the use of a heat flow meter apparatus (HFMA) operated in a dynamic mode.

In the following it will be explained how the DHFMA demonstrated in chapter 4 and the respective measuring methodology examined in chapter 5 will be combined with a general purpose heat transfer numerical code described in this chapter in order to integrate material characterization, model development and validation in a holistic modeling concept. Furthermore, the introduced methodology will be demonstrated with application on a lightweight envelope component consisting of a shape-stabilized PCM (SS – PCM) applied on the surface of an expanded polystyrene (EPS) insulation.

## 6.2 Numerical modeling of solid-liquid phase change

In order to further proceed with the introduction of the new modeling concept, mathematical and numerical modeling of PCMs needs to be discussed. Analysis of numerical modeling will focus on the effective heat capacity method and its current limitations.

### 6.2.1 General formulation of phase change problems

One-dimensional melting/solidification problem belongs in the general category of Stefan problems [8]. In these problems a static or moving boundary (“free boundary”) distinguishes a liquid from a solid phase [9]. For pure materials where there is a clear distinction between the solid and liquid phase solidification/melting occurs at isothermal temperature. The governing equations can be written for the solid and liquid regions as follows:

In the solid region

$$C_s \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2}, 0 < x < S(t), t > 0 \quad \text{Equation 6.1}$$

In the liquid region

$$C_l \rho_l \frac{\partial T_l}{\partial t} + C_l \rho_l u_x \frac{\partial T_l}{\partial t} = k_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2}, S(t) < x < \infty, t > 0 \quad \text{Equation 6.2}$$

At the solid-liquid interface  $x = S(t)$  the heat balance condition is written as follows:

$$k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - k_l \frac{\partial T_l}{\partial x} = (L \rho_s + (\rho_l C_l - \rho_s C_s) T_m) \frac{dS}{dt} \quad \text{Equation 6.3}$$

In terms of enthalpy Equation 6.1, Equation 6.2 and Equation 6.3 can be reduced to a single equation:

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \text{Equation 6.4}$$

This is a conserved formulation that holds for both the solid and liquid phases and as shown by Shamsundar and Sparrow [10], it implicitly includes the heat balance condition.

The first analytical solution of the problem in case of an isothermal semi-infinite domain and a constant temperature at the boundary (Equation 6.5, Equation 6.6 and Equation 6.7) was found by Neumann [11].

$$T_s(x,t)|_{x=0} = T_b < T_m, \quad t > 0 \quad \text{Equation 6.5}$$

$$T_l(x,t)|_{t=0} = T_0, \quad T_l(x,t)|_{x \rightarrow \infty} = T_0 \quad \text{Equation 6.6}$$

$$S(0) = 0 \quad \text{Equation 6.7}$$

Apart from this, very few analytical solutions are available in the close form [12] and [13].

### 6.2.2 Numerical approaches of the Stefan problem

Due to the lack of analytical solutions of the Stefan problem as mentioned in the previous section, an increasing number of approximate numerical solutions have been published during the last two decades. From the literature it becomes clear that the numerical methods addressing the Stefan problem can be divided into three categories, namely:

- Fixed grid methods: In these methods the heat produced/absorbed by the phase change boundary is taken into account in the energy balance equation at fixed space nodes [14] and [15]. They are considered more versatile, convenient, adaptable and easily programmable as the same mesh is retained throughout computation [16]. Based on the treatment of the evolution of the latent heat at the interface, several broad classes of fixed grid strategies have been developed [17]. The current work will focus on these methods.
- Deforming grid methods: In these methods the computational grid is created for the solid and the liquid domain separately with the solid-liquid interface serving as a common boundary. They are based on the complete Stefan formulations (Equations 6.1, 6.2 and 6.3) and require that the grid nodes deform at each time step in order to follow the moving boundary layer. This method has been widely used for the simulation of melting of pure metals with natural convection in the molten liquid [18] and [19].
- Front tracking methods: These methods utilize the features of both fixed and front tracking grids [20]. They use a background grid and employ local front tracking schemes to follow the movement of the boundary. The interface is represented by a set of marker points connected by curves (in 2D domains) or triangular elements (in 3D domains). These marker particles move on a fixed grid as the material undergoes melting or solidification. The governing equations are solved on the fixed grid. For nodal points that are close to the interface, finite difference stencils which involve nodal points on the same phase and one or more points on the interface are used. The method has been demonstrated by Udaykumar et al [21] and Li et al [22].

### 6.2.3 Enthalpy and heat source methods

The enthalpy method is based on the solution of the conserved formulation of the Stefan problem (Equation 6.4). Numerical discretization of this equation using explicit time integration can provide accurate solutions with appropriate selection of time and space steps

[23]. A remedial scheme was suggested by Price and Slack [24] in order to avoid oscillations of temperature and boundary position solution. Voller and Cross [25] utilized successfully a similar scheme to remove such oscillations.

Although the explicit fixed grid scheme is very easy to be applied, a small time step is required to ensure stability. An alternative approach is to use implicit time integration. Efficient realization of an implicit scheme can be achieved with the separation of specific and latent heat. In doing so, Equation 6.4 is transformed as follows:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho L \frac{\partial f}{\partial t} \quad \text{Equation 6.8}$$

This equation isolates the nonlinear behavior associated with the phase change into a source term. The method is known as heat source method [26] and [27]. Many studies regarding PCMs applied successfully this method [28] [29] and [30].

The most important features of both above schemes are [31]:

- When a node of the grid is undergoing phase change its temperature remains constant and equal to the phase change temperature. This condition can be maintained for several time steps.
- The liquid fraction at a phase change node will have a value  $0 \leq f \leq 1$  even if the volume liquid fraction is a step function of temperature.
- In one dimensional phase change problems melting or solidification can occur in one control volume at a time.

The above stated features suggest that enthalpy and heat source methods are more appropriate for pure substances and eutectics with a distinct phase change temperature. This sharply defined phase change temperature results to an enthalpy that is not a unique function of temperature. In this respect, these methods can deal with the discontinuity of enthalpy because it is directly calculated from the discretized equations and then temperature is derived from enthalpy.

#### 6.2.4 Effective heat capacity method

In the effective heat capacity method the non-linearity associated with the absorbed/released latent heat is accounted for using a modified heat capacity term [4]. This term is a function of temperature and simulates the effect of enthalpy change during phase transition by increasing or decreasing the heat capacity value. The method suggests the use of Equation 6.9 for the reformulation of Equation 6.4 as follows:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial h}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = C_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Equation 6.9}$$



$$\rho C_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \text{Equation 6.10}$$

The advantage of this approach is that the governing equation and the associated discretized equation have the general form of a heat conduction equation with a nonlinear specific heat. As a result, with appropriate numerical treatment of the effective heat capacity,  $C_{eff}$ , the Stefan problem can be solved with a standard heat transfer code. The key for accurate simulations lies in the appropriate selection of the heat capacity function.

The effective specific heat capacity in the case of building materials incorporating PCM can be expressed as:

$$C_{eff} = (1 - \alpha)C_{carr} + \alpha \cdot C_{eff,PCM} \quad \text{Equation 6.11}$$

where  $\alpha$  stands for the percentage of PCM,  $C_{carr}$  is specific heat of the carrier material and  $C_{eff,PCM}$  is the effective heat capacity of the PCM.

### 6.2.5 Effective heat capacity of PCMs

Up-to-date research cannot provide a satisfactory answer to the determination of  $C_{eff}$  curves appropriate for incorporation in PCM numerical models. Literature in this field refers to two alternative practices. The first suggests the use of artificial  $C_{eff}$  curves based on the available properties of the PCM (e.g. phase change enthalpy, melting range etc.), while the other proposes the direct use of differential scanning calorimetry (DSC) thermographs. Regarding the artificial  $C_{eff}$  curves, the simplest approximation is the use of a step function, which has been proven to introduce large errors in the simulations [32]. The use of analytic functions can provide better results given that the parameters of these functions are appropriately selected [33] and [34]. Besides, the selection of these parameters should refer to some kind of experimental work regarding the phase change characteristics of the simulated material. On the other hand, the direct incorporation of DSC thermographs in a numerical model is a widely accepted practice and appears to be a more reliable solution [35] and [36]. However, DSC measurements of the effective heat capacity of PCMs show a strong dependence on the heating rate, the sample mass and the direction of the temperature evolution (i.e. heating or cooling) [37] and [38]. Moreover, they require very small sample quantities (in the order of a few milligrams), so they may introduce significant errors when testing inhomogeneous materials with large-size representative volumes [39].

To overcome the above shortcomings of the above practices more sophisticated hybrid methods have been recently proposed that combine experimental and modeling techniques. Franquet et al. [40] proposed an inverse method based on genetic algorithms in order to overcome the major disadvantages of using a raw DSC curve for the  $C_{eff}$  curves estimation. Their approach involves detailed modeling and numerical simulation of the DSC experiment so as to compute the heat flow rate absorbed or released by the sample during a DSC measurement. The simulated heat flow rate is then compared to the experimental and by using

an inverse method in an optimization process, an enthalpy temperature function is determined. This function is irrelevant of the heating rate and sample mass in the DSC measurements. Therefore, it is possible to reproduce any DSC experiment of the sample. This method resolves the problem of sample mass and heating rate but the representativeness problem still remains.

Such a problem could be partially overcome using the T-History method, an inexpensive and easy method for the determination of latent heat and melting range. The improvements proposed by Kravvaritis et al. [41] could be utilized for the enthalpy-temperature function determination. A similar approach that combines the advantages of the T-History method and the inverse method has been proposed by Del Barrio and Dauvergne [42]. The experimental device used in this method was comparable to that of the T-History method but instead of simple energy balances, an inversion of a constant-parameters heat conduction model was used to retrieve the whole set of parameters and functions characterizing the PCM. In both methods, the quantity of the sample is substantially bigger and can be representative of an inhomogeneous material. But still, it is not possible to measure solid PCM enhanced envelope elements such as gypsum boards or energy storage panels.

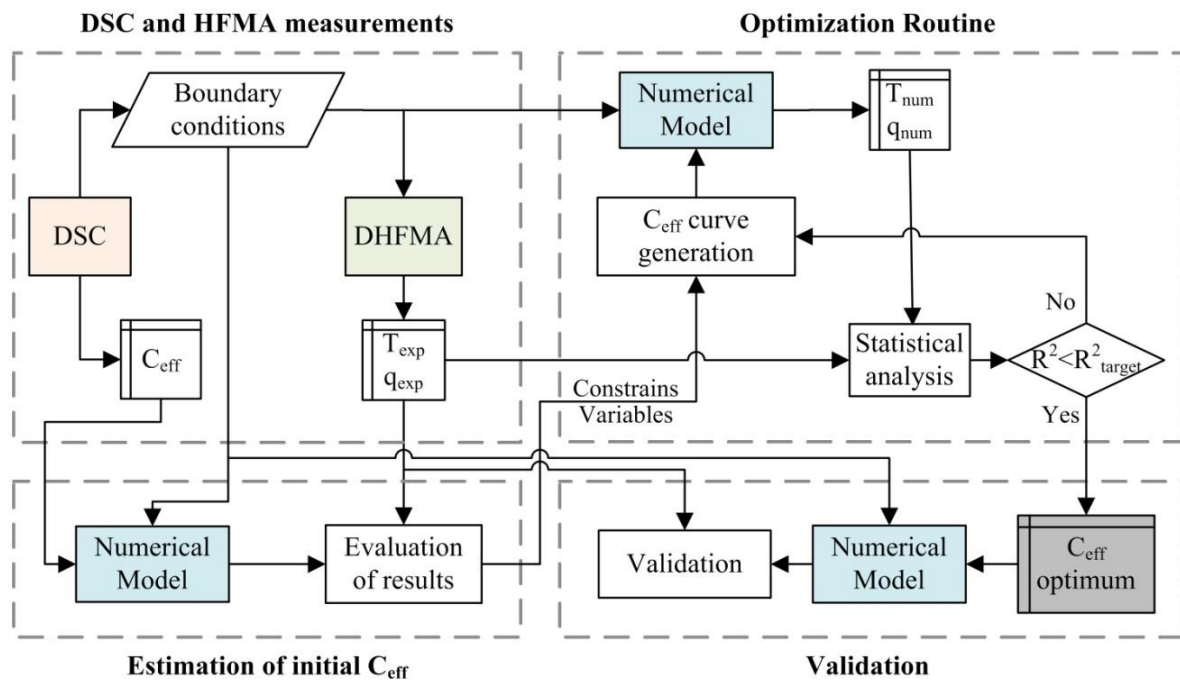
### **6.3 A new modeling approach**

From the literature review on the numerical modeling of phase change presented in sections 6.2.3, 6.2.4 and 6.2.5 it appears that the heat capacity method is generally considered as a convenient and versatile method for PCM modeling. The key issue that remains to be solved is the appropriate selection of the effective heat capacity function.

The methodology proposed herein is based on the use of a heat flow meter apparatus (HFMA) operated in dynamic mode for the laboratory dynamic testing of PCM enhanced building materials and components [43] and [44]. As already mentioned in chapter 4, the main advantage of this device derives from the ability to measure test specimens of building materials in bulk form (e.g. concrete blocks) or in the form of boards (e.g. gypsum boards), thus overcoming the problems associated with the low quantity of the sample mass analyzed in section 6.2.5. Besides, for the same reason the concept of a dynamically operated HFMA (DHFMA) has already been used for the validation of numerical models simulating components incorporating PCMs [45].

#### **6.3.1 Methodology**

The proposed approach can be understood as an optimization problem based on experimental data produced by testing the PCM building component with a HFMA in dynamic mode. Initial DSC measurements of a sample from the PCM are followed by cycling temperature measurements of the PCM building component with an HFMA designed to operate in dynamic conditions. Artificial  $C_{\text{eff}}$  curves based on the DSC results and on observations from preliminary numerical simulations are optimized in order to provide closest fit of simulations to the DHFMA experiments. The obtained curves are validated against different experimental results to ensure the accuracy of the procedure.



**Figure 6.1:** Flowchart of the hybrid methodology.

Heating and cooling processes are treated separately so that the method provides different optimized curves taking into account the subcooling and hysteresis effects. The flowchart shown in Figure 6.1 summarizes the whole procedure of obtaining the  $C_{\text{eff}}$  curves of a PCM enhanced component. The methodology comprises four distinct steps:

- DSC and HFMA measurements
- Estimation of the initial  $C_{\text{eff}}$  curves
- Optimization of the  $C_{\text{eff}}$  curves
- Validation of the results

### *Measurements*

The procedure starts with testing a sample from the building component with a DSC. Measurements are performed with low heating rates in heating and cooling mode. From these measurements, a set of  $C_{\text{eff}}$  curves is defined. Throughout this chapter, the term DSC  $C_{\text{eff}}$  will be used to refer to these curves. Higher heating rates are used for the estimation of the latent heat of fusion. Additional measurements in the pure solid and liquid regions with blank curve correction and sapphire reference define the specific heat capacity in solid and liquid state. Melting and solidification range and other thermal storage characteristics (e.g. melting temperature, solidification peaks etc.) can be studied in various heating rates in order to obtain a deeper understanding of the thermal storage behavior of the PCM.

The cyclic temperature boundary conditions for the DHFMA experiments are selected, using the melting and solidification range obtained from the DSC measurements. Taking into account that the  $C_{\text{eff}}$  curves will be used in order to simulate PCMs in building applications, the span of the cyclic temperature variations of the DHFMA should be in the range from 1°C or 2°C to 10-15°C in a 24 h period. Temperatures and heat fluxes are measured at several

locations inside the measured configuration. A minimum of two different sets of measurements is proposed: one for the optimization and one for the validation procedure.

### ***Artificial $C_{eff}$ curves (Shape, variables and constrains)***

In the next step, observations from the performed DHFMA experiments performed with the DHFMA and the DSC experiments are examined along with initial simulations using the DSC  $C_{eff}$  curves. Evaluation of the simulation results in comparison to the DHFMA results will suggest a proper choice for the shape of the artificial  $C_{eff}$  curves. From the suggested shape and a set of variables and constrains a large number of different artificial  $C_{eff}$  curves can be produced.

### ***Optimization***

In the third step, the experimental results obtained from the DHFMA experiments and the initial artificial  $C_{eff}$  curves serve as input to the optimization procedure. The optimization algorithm generates different artificial  $C_{eff}$  curves according to the shape, variables and constrains of the previous step. Then, an iterative procedure takes place where the numerical model simulates the experimental test cases trying to define the  $C_{eff}$  curves that optimize the fit between the experimental results and the numerical simulations. The fitness is evaluated with standard statistical analysis. This analysis can be considered as an inverse curve fitting problem where the curve is defined by the experimental data (temperature or heat flow) and the algorithm searches for the set of the  $C_{eff}$  curves that when incorporated in the model achieve minimal differences between the target (experimental) and the numerical results. Thereby, the sum of the temperatures and/or heat fluxes residuals ( $RSS$ ) at the measuring locations of the configuration serves as objective function for the optimization algorithm and is minimized as follows:

$$RSS_{temp} = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n ((T_{num}^j(i) - T_{exp}^j(i))^2) \rightarrow \min. \quad \text{Equation 6.12}$$

and/or

$$RSS_q = \sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^n ((q_{num}^j(i) - q_{exp}^j(i))^2) \rightarrow \min. \quad \text{Equation 6.13}$$

where index  $n$  stands for the total time steps of the simulation while  $k$  and  $l$  are the numbers of measuring locations of temperature and heat flux respectively.

With the help of the residual sum of squares the coefficient of determination ( $R^2$ ) can be calculated in order to quantify the quality of the fit of numerical results to the experimental curves for each measuring location. These criteria for temperature and heat flux reads as:

$$R_r^2 = 1 - \frac{RSS}{\sum_{i=1}^n ((T_{num}(i) - \bar{T}_{num})^2)} \quad \text{Equation 6.14}$$

$$R_q^2 = 1 - \frac{RSS}{\sum_{i=1}^n ((q_{num}(i) - \bar{q}_{num})^2)} \quad \text{Equation 6.15}$$

with  $\bar{T}_{num}$  and  $\bar{q}_{num}$  being the arithmetic mean of the temperature and heat flux for a given measuring position inside the measuring configuration.

### **Validation**

Finally, in order to verify the proposed optimum artificial curves and assess the limits of their applicability, additional numerical simulation results are compared to experimental data sets obtained by altering the initially used boundary conditions or the measuring configuration.

### **6.3.2 The utilized model**

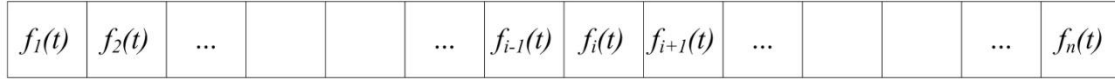
In this section a brief overview of the general purpose heat transfer code used in this study will be given.

#### ***Solving the equations - Discretization***

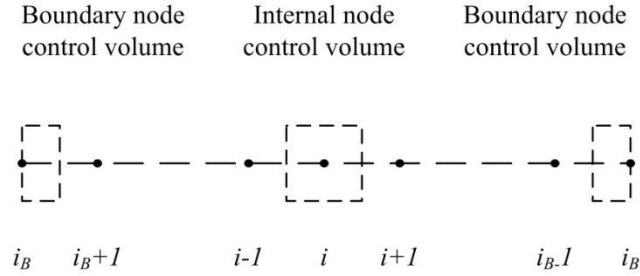
As mentioned in section 6.2.4 the governing equation of the heat capacity method has the form of the heat conduction equation and thus a heat transfer code can be utilized for the application of the method. In this thesis a general purpose heat transfer code will be used based on the discretization of the general form of the transport equation (Equation 6.12). This equation includes terms for storage, convection diffusion and generation and thus is appropriate of simulating heat transfer inside building materials without fluid flow.

$$A_f \frac{\partial f}{\partial t} = \nabla (B_f \nabla f) - \nabla (C_f f) + Q_f \quad \text{Equation 6.16}$$

There are different ways for solving numerically a set of equations of this form. Methods like finite difference and orthogonal collocation have been used and reported quite often in the literature [46], [47] and [48]. In the current study the DIVPAG routine from the International Mathematics and Statistics Library (IMSL) was used. DIVPAG can solve initial value problems for ordinary differential equations using either Adams-Moulton's or Gear's backward differentiation formula (BDF) method [49]. In order to use DIVPAG for solving the set of partial differential equations in the one dimensional domain Equation 6.16 was discretized into a number of nodes ( $n$ ) as shown in Figure 6.2.



**Figure 6.2:** Discretization of the one-dimensional domain.



**Figure 6.3:** Finite volumes of internal and boundary nodes.

Discretization was realized with the finite volume method [50]. Therefore, Equation 6.16 is integrated over a control volume as shown in Figure 6.3. By application of the divergence theorem the discretized system of equations is derived (Equation 6.17) [51]. The coefficients of Equation 6.17 are calculated by Equation 6.18.

$$\frac{df_i}{dt} = \frac{C_{B,i}^f + C_{C,i}^f + C_{Q,i}^f}{C_{A,i}^f} \quad \text{Equation 6.17}$$

$$C_{B,i}^f = \left\{ B_{f,e} \frac{f_{i+1} - f_i}{x_{i+1} - x_i} - B_{f,w} \frac{f_i - f_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \right\}$$

$$C_{C,i}^f = - \left\{ C_{f,e} \frac{f_{i+1} + f_i}{2} - C_{f,w} \frac{f_i + f_{i-1}}{2} \right\} \quad \text{Equation 6.18}$$

$$C_{Q,i}^f = \left\{ Q_{f,e} \frac{x_{i+1} - x_i}{2} + Q_{f,w} \frac{x_i - x_{i-1}}{2} \right\}$$

$$C_{A,i}^f = \left\{ A_{f,e} \frac{x_{i+1} - x_i}{2} + A_{f,w} \frac{x_i - x_{i-1}}{2} \right\}$$

where  $C_{f,x}$  is the component of  $\mathbf{C}_f$  in  $x$  direction.

**Boundary conditions**

In case of temperature boundary condition (Dirichlet condition) [52], the following equation is derived:

$$\begin{aligned} f|_{i_B} &= f(t) \\ \frac{df}{dt}|_{i_B} &= 0 \end{aligned} \quad \text{Equation 6.19}$$

In case of heat flux boundary condition (Neumann condition) [52], the following equation is applied:

$$\frac{df}{dt}|_{i_B} = \frac{C_{B,i_B}^f + C_{C,i_B}^f + C_{Q,i_B}^f + F_f|_{i_B}}{C_{A,i_B}^f} \quad \text{Equation 6.20}$$

The coefficients of the above given equations are different for east and west boundary nodes. For an east node they are computed by Equation 6.21 while for a west node by Equation 6.22:

$$\begin{aligned} C_{B,i_B}^f &= -B_{f,w} \frac{f_{i_B} - f_{i_B-1}}{x_{i_B} - x_{i_B-1}} \\ C_{C,i_B}^f &= C_{f,w} \frac{f_{i_B} + f_{i_B-1}}{2} \\ C_{Q,i_B}^f &= Q_{f,w} \frac{x_{i_B} - x_{i_B-1}}{2} \\ C_{A,i_B}^f &= A_{f,w} \frac{x_{i_B} - x_{i_B-1}}{2} \end{aligned} \quad \text{Equation 6.21}$$

$$\begin{aligned} C_{B,i_B}^f &= B_{f,e} \frac{f_{i_B+1} - f_{i_B}}{x_{i_B+1} - x_{i_B}} \\ C_{C,i_B}^f &= -C_{f,e} \frac{f_{i_B+1} + f_{i_B}}{2} \\ C_{Q,i_B}^f &= Q_{f,e} \frac{x_{i_B+1} - x_{i_B}}{2} \\ C_{A,i_B}^f &= A_{f,e} \frac{x_{i_B+1} - x_{i_B}}{2} \end{aligned} \quad \text{Equation 6.22}$$

**Solver algorithm – HETTRAN code**

The system of ordinary differential equations that is derived after the discretization of Equation 6.16 is summarized in the following equations:

$$\frac{d\mathbf{f}}{dt} = \mathbf{F}(t, \mathbf{f}) \quad \text{Equation 6.23}$$

where matrices  $\mathbf{f}$  and  $\mathbf{F}$  are defined by:

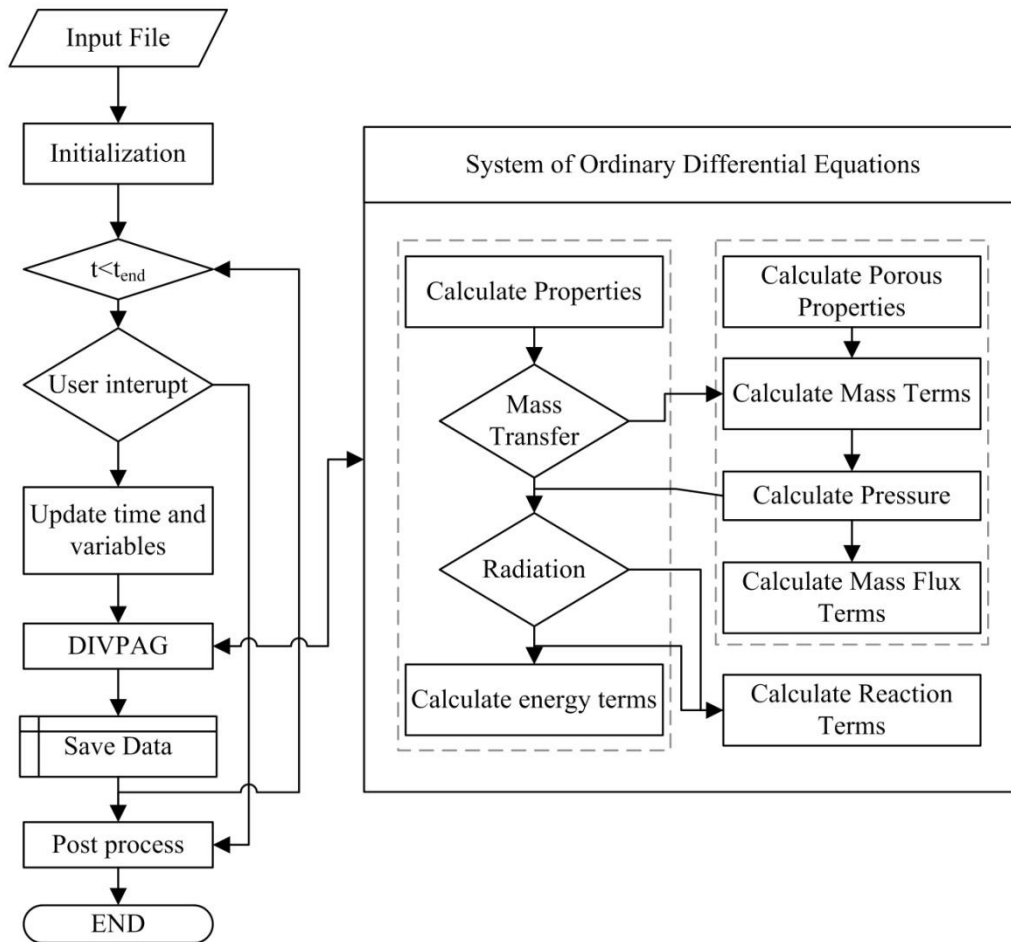
$$\mathbf{f} = \begin{Bmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{C}_g^{(k)} \end{Bmatrix}, \mathbf{F}(t, \mathbf{f}) = \begin{Bmatrix} \mathbf{F}_T \\ \mathbf{F}_M^{(k)} \end{Bmatrix} \quad \text{Equation 6.24}$$

with the vectors  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{F}_T$ ,  $\mathbf{C}_g$  and  $\mathbf{F}_M$  being:

$$\mathbf{T} = \begin{Bmatrix} T_1 \\ \vdots \\ T_i \\ \vdots \\ T_N \end{Bmatrix}, \mathbf{F}_T = \begin{Bmatrix} \frac{C_{B,1}^T + C_{C,1}^T + C_{Q,1}^T}{C_{A,1}^T} \\ \vdots \\ \frac{C_{B,i}^T + C_{C,i}^T + C_{Q,i}^T}{C_{A,1}^T} \\ \vdots \\ \frac{C_{B,N}^T + C_{C,N}^T + C_{Q,N}^T}{C_{A,N}^T} \end{Bmatrix} \quad \text{Equation 6.25}$$

$$\mathbf{C}_g^{(k)} = \begin{Bmatrix} C_{g,1}^{(k)} \\ \vdots \\ C_{g,i}^{(k)} \\ \vdots \\ C_{g,N}^{(k)} \end{Bmatrix}, \mathbf{F}_M^{(k)} = \begin{Bmatrix} \frac{C_{B,1}^{C_g^{(k)}} + C_{C,1}^{C_g^{(k)}} + C_{Q,1}^{C_g^{(k)}}}{C_{A,1}^{C_g^{(k)}}} \\ \vdots \\ \frac{C_{B,i}^{C_g^{(k)}} + C_{C,i}^{C_g^{(k)}} + C_{Q,i}^{C_g^{(k)}}}{C_{A,1}^{C_g^{(k)}}} \\ \vdots \\ \frac{C_{B,N}^{C_g^{(k)}} + C_{C,N}^{C_g^{(k)}} + C_{Q,N}^{C_g^{(k)}}}{C_{A,N}^{C_g^{(k)}}} \end{Bmatrix} \quad \text{Equation 6.26}$$





**Figure 6.4:** Flowchart of the HETRAN algorithm.

In order to solve the set of equations described above, Gear's Backward Differentiation Formula (BDF) method [53], with automatic control of step size and order, is used. The BDF method is incorporated in an in-house developed code (HETRAN). The HETRAN code has been initially developed by Kontogeorgos and Founti [54] for the investigation of simultaneous heat and mass transfer mechanisms occurring in gypsum boards exposed to fire conditions. The general form of the code allows the utilization of the effective heat capacity method to be used for the simulation of phase change processes inside building materials incorporating PCMs. The flow chart diagram of the code is schematically presented in Figure 6.4.

**Table 6.1:** Thickness and thermophysical properties of the materials.

	Thickness [mm]	Apparent density [kg m <sup>-3</sup> ]	Specific heat capacity [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Thermal conductivity [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
EPS type I	31.4 a	31 a	1450 b	0.032 a (10°C) 0.033 a (20°C) 0.034 a (30°C)
EPS type II	5.7 a	19 a	1450 b	0.034 a (10°C) 0.035 a (20°C) 0.036 a (30°C)
SS - PCM	4.8 a	792 a	2600 a Solid 2200 a liquid	0.182 a solid 0.141 a liquid

<sup>a</sup> Measured values

<sup>b</sup> Values provided by the producer

## 6.4 Application of the methodology

In this section it will be described how the new modeling concept introduced in section 6.3 can be applied in the case of a lightweight building component consisting of a shape-stabilized PCM (SS – PCM) applied on the surface of an expanded polystyrene (EPS) insulation. The component has already been presented in chapter 5 (paragraph 0) but, for the sake of completeness, some basic information is reminded in the next paragraphs.

After the analysis of thermal storage properties of the PCM with DSC measurements, the component is tested in the DHFMA presented in the previous chapters. Two different test cases are examined. The results from the first are utilized in the optimization algorithm for the determination of optimum  $C_{\text{eff}}$  curves. The second test case is used for model validation purposes.

### 6.4.1 Materials

A ca. 5 mm thick layer of the SS - PCM is uniformly applied on the one side of a ca. 30 mm EPS (EPS type I) panel resulting to a component that can be added in lightweight wall configurations to enhance insulation and thermal mass of the structure. An additional thin layer of EPS (EPS type II) is used as an interface material between the SS – PCM and the plates of the DHFMA during the measurements. The reason for the use of this additional layer is explained in section 6.4.3. The area of the tested specimens is 200 x 200 m<sup>2</sup>. The properties of the materials are presented in Table 6.1.

### 6.4.2 Differential scanning calorimetry analysis

For measuring the thermal storage properties of the PCM, a Mettler Toledo DSC1 Star<sup>e</sup> system is deployed. The module is fitted with the FRS5 sensor. The measuring principle is based on the well proven Boersma principle [55] (fixed thermocouple differential thermal analyzer) in which the temperature difference between a sample and a reference material is measured and the heat flow is calculated from calibration data. The properties that are addressed in terms of DSC include the estimation of the DSC  $C_{\text{eff}}$  curves, the determination of the specific heat capacity in solid and liquid state, the estimation of phase change enthalpy and the determination of melting and crystallization range.

#### *General observations*

Measurements at four different heating/cooling rates are performed (Figure 6.5). Heating of the sample at  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure 6.5a) reveals three levels of constant heat capacities of the material. The first is prior to  $-25^{\circ}\text{C}$ , the second is between  $-13^{\circ}\text{C}$  and  $-10^{\circ}\text{C}$  and the third is above  $55^{\circ}\text{C}$ . The variation from the first to the second level is associated to the glass transition of the polymer supporting material. The stabilized heat capacity observed in the region between  $-13^{\circ}\text{C}$  and  $-8^{\circ}\text{C}$  corresponds to the SS – PCM panel (in its flexible form) with the PCM in the solid state, while in the temperature region above  $55^{\circ}\text{C}$  the heat capacity stabilizes to the value that corresponds to the SS – PCM panel with the PCM in the liquid state. A dominant melting peak at ca.  $22^{\circ}\text{C}$  is followed by a secondary peak near  $30^{\circ}\text{C}$ . In cooling mode this secondary peak at  $30^{\circ}\text{C}$  disappears and solidification starts at approximately  $23^{\circ}\text{C}$ . The solidification range appears to be wider than the respective melting range. The same behavior with minor changes is observed also at the heating/cooling rates of  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure 6.5b).

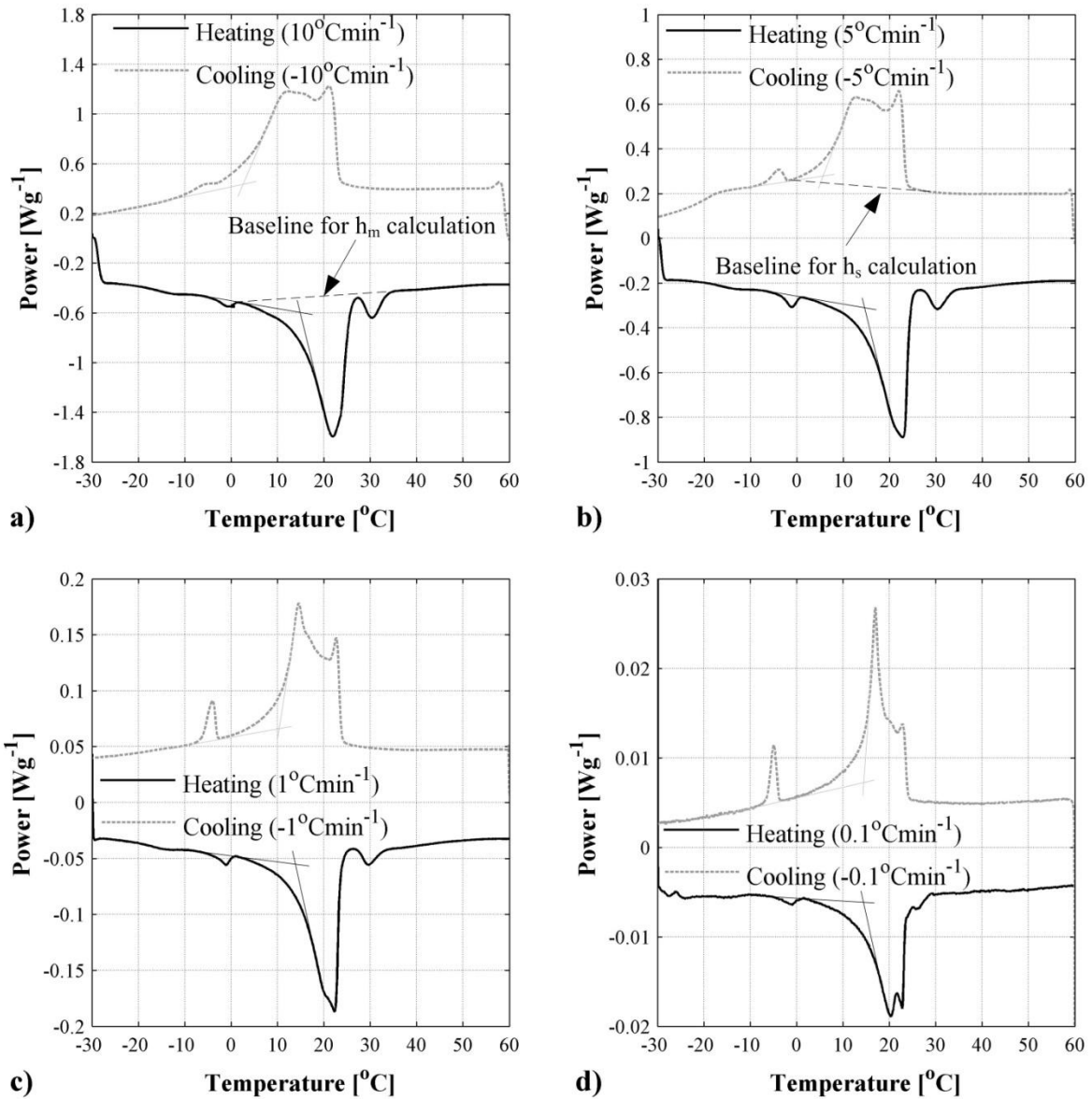
As the cooling rate decreases to  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure 6.5c), the solidification enthalpy is shifted towards lower temperatures and a peak near  $14^{\circ}\text{C}$  is observed. This peak grows further at the lower cooling rate of  $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure 6.5d) and appears to move towards higher temperatures (near  $17^{\circ}\text{C}$ ). In the heating mode a marked change is observed only at the lowest heating rate (Figure 6.5d) where the melting peak splits to form a second peak of the same approximately height. In addition, the low melting peak appearing at  $30^{\circ}\text{C}$  in higher heating rates shifts towards lower temperatures and tends to merge with the dominant melting peak.

#### *Melting/solidification range*

The characteristic temperatures of all the thermographs are summarized in Table 6.2. Melting onset and solidification endset are estimated by the section of appropriate lines shown in Figure 6.5. As expected, lower heating/cooling rates result in lower melting endset and higher solidification onset (lower subcooling degree), respectively. Besides, in line with the literature [56], for lower cooling rates solidification enthalpy is distributed in smaller range. Melting and solidification range (endset minus onset temperature) appear to converge to the same value (ca.  $10^{\circ}\text{C}$ ) at the low heating rate of  $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . On the other hand, melting enthalpy is more evenly distributed in this range than the respective solidification enthalpy, which is mainly concentrated under the dominant solidification peak.

**Table 6.2:** Characteristic temperatures of heating and cooling DSC thermographs.

Heating Rate [°C·min <sup>-1</sup> ]	Melting [°C]			Solidification [°C]		
	Onset	Main peak	Endset	Onset	Main Peak	Endset
10	15	21.9	25.7	23.3	21.1	3.5
5	13.8	22.9	24.4	23.6	22.0	5.6
1	13.7	22.3	23.5	23.9	14.5	10.6
0.1	14.3	20.3	23.4	24.8	17	14.3

**Figure 6.5:** DSC measurements of the SS – PCM at four different heating/cooling rates: a) 10°C·min<sup>-1</sup>, b) 5°C·min<sup>-1</sup>, c) 1°C·min<sup>-1</sup> and d) 0.1°C·min<sup>-1</sup>.

### ***Specific heat capacity***

The determination of the specific heat capacity of the materials is standardized in ISO 11357 - 4:2005 [57] and ASTM E1269 - 11 [58]. According to both standards, measurement is possible only to thermally stable solids and liquids. This means that apart from sensible heating other overlapping thermal events must not occur during the DSC measuring procedure. Therefore, in order to assign values of constant heat capacity for the solid and liquid phase of the SS – PCM panel only the temperature regions outside of the melting range and other phase transformations (such as glass transitions) of the material are considered. The temperature interval between  $-13^{\circ}\text{C}$  and  $-10^{\circ}\text{C}$  is used for the solid – state heat capacity ( $C_s$ ) and the region above  $55^{\circ}\text{C}$  for the liquid – state heat capacity ( $C_l$ ) determination. The measurements involve heating of an empty crucible, of a reference material and of the SS – PCM sample at a controlled rate in a controlled atmosphere through the temperature region of interest. A heating rate of  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  is used.

The reference sample consists of two synthetic sapphire disks (4.8 mm diameter and 24 mg each one). The mass of the SS – PCM samples is approximately 15mg, in order to provide heat capacity that matches the heat capacity of the sapphire standard and at the same time to provide a heat flow signal between 5 and 10 mW. Since small quantities of specimen are used, the measurements are duplicated with a different sample in order to assure homogeneity and representativeness. Each sample is measured three times for accuracy improvement.

Taking into account all possible error sources, the total measurement error of a single specific heat measurement is estimated equal to  $\pm 3\%$ . Table 6.3 shows the values of the specific heat capacity obtained from the two measurement sets (corresponding to the two different samples) for the solid and liquid material.

### ***Phase change enthalpy***

Enthalpy of melting ( $h_m$ ) and solidification ( $h_s$ ) is determined by the standard method described in ASTM E793-06(2012) [59] and ISO 11357-3:2011 [60]. Following the guidelines of these standards, a sample of approximately 8 mg is cooled down to  $-30^{\circ}\text{C}$  and held for 2 min. Afterwards, the specimen is heated using a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  heating rate through the melting range until the baseline is reestablished at  $55^{\circ}\text{C}$ . The specimen is held at this temperature for 2 min and then is cooled down to  $-30^{\circ}\text{C}$ . A cooling rate of  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  is used, as the cooling capability of the available chiller does not allow a cooling rate as high as  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  for temperatures lower than  $0^{\circ}\text{C}$ . Solidification and melting enthalpies are quantitatively estimated by using a linear approximation for the baselines above and below melting and solidification regions, respectively. The energy under the peak located below  $0^{\circ}\text{C}$  is not included in the calculations (this study concerns temperatures well above  $0^{\circ}\text{C}$ ). The temperature ranges and the respective baselines used for the calculation of melting and solidification enthalpies are shown in Figure 6.5a and Figure 6.5b. For accuracy improvement the measurements are repeated two more times. The mean value of the solidification enthalpy is  $66.3 \text{ J/kg}$  in the temperature range between  $-3^{\circ}\text{C}$  and  $30^{\circ}\text{C}$ , while the mean value of the melting enthalpy amounts to  $64.1 \text{ J/kg}$  in the range of  $2^{\circ}\text{C}$  to  $35^{\circ}\text{C}$  (Table 6.4).

**Table 6.3:** Results of the individual measurements and mean values of the specific heat capacity of the SS – PCM in solid and liquid state.

	Cs [J·kg-1K-1]			Cl [J·kg-1K-1]		
	1st scan	2nd scan	3rd scan	1st scan	2nd scan	3rd scan
1st set	2570	2596	2575	2224	2202	2173
2nd set	2606	2640	2636	2215	2195	2201
Mean value	2604 ± 32			2201 ± 27		

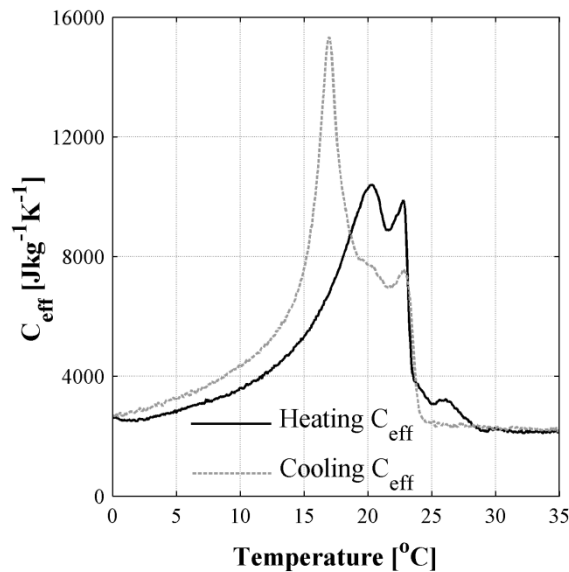
**Table 6.4:** Results of the individual measurements and mean values of the melting and solidification specific phase change enthalpy.

	hs [J·kg-1]			hm [J·kg-1]		
	1st scan	2nd scan	3rd scan	1st scan	2nd scan	3rd scan
1st set	64.9	65.2	67.5	64.5	63.1	65.6
2nd set	67.8	66.9	65.5	63.8	62.9	64.9
Mean value	66.3 ± 0.8			64.1 ± 0.8		

### *Effective heat capacity by DSC*

As already mentioned, the estimation of the  $C_{\text{eff}}$  curves by means of DSC is not standardized but literature suggests the use of heating rates as low as  $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  [61], [62] and [63]. Therefore, based on the measurements presented in Figure 6.5 the DSC  $C_{\text{eff}}$  curves are derived. The normalized DSC measured power (in  $\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$ ) is divided by the heating rate (in  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ) resulting in the curves shown in Figure 6.6. The fact that the phase change energy in the melting process is concentrated in a higher temperature region than in the cooling process reveals a light subcooling tendency of the material, which is generally in-line with the literature for paraffin based PCMs [64], [65] and [66].

DSC measurements in low heating rates cannot provide adequate accuracy for absolute values of heat capacity [59], thus the baseline of both curves is shifted so that the stabilized value above  $30^{\circ}\text{C}$  matches the measured value for the SS – PCM with the PCM in the liquid phase ( $2200 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Integration of the curves in the temperature range of melting and solidification is equal to the melting ( $67.3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) and solidification enthalpies ( $68.1 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). The values deviate slightly from the respective values determined with the standardized procedure in the previous section.



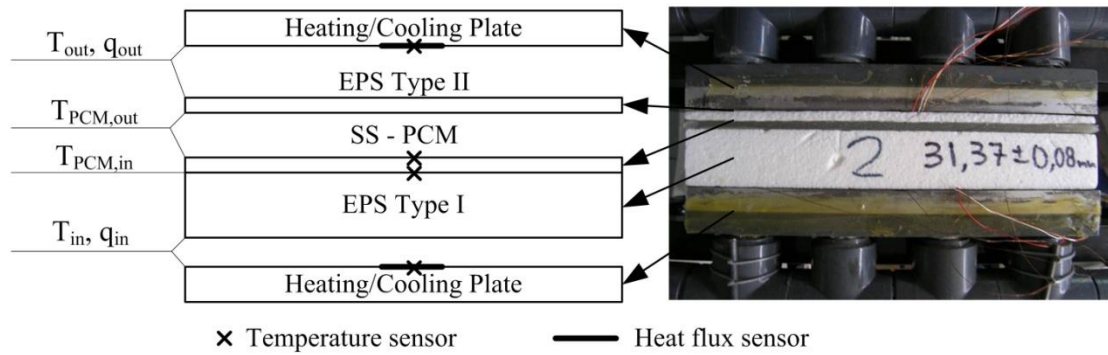
**Figure 6.6:** Effective heat capacity curves for heating and cooling processes obtained by DSC measurements at  $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 6.4.3 Dynamic Heat Flow Meter Apparatus Measurements

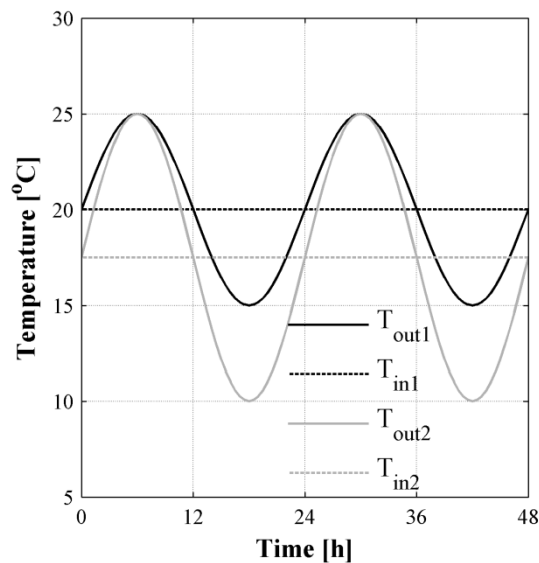
According to the results of the DSC experiments, the prototype PCM – EPS component is tested with the DHFMA in the temperature profiles ranging from  $10^{\circ}\text{C}$  to  $25^{\circ}\text{C}$ . Since the phase change behavior of PCMs depend on the temperature and the heating rate of the application, the tests for this research have been performed using realistic boundary conditions. The tested component is treated as an envelope element exposed to indoor and outdoor temperature conditions. Defining and validating the  $C_{eff}$  curves in such conditions ensures that they are appropriate for use in numerical modeling of building envelopes.

As already explained in chapter 5, since the DHFMA cannot provide convective boundary conditions, a thin insulation interface (EPS Type II) is introduced between the heating/cooling plate of the device and the surface of the SS – PCM, in order to simulate the convection conditions on the exposed side of SS - PCM. The thickness of the insulation is set equal to 5.7 mm that corresponds to a convection coefficient value equal to approximately  $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ . For the convection boundary condition on the other side of the configuration the first 5.4mm of the existing EPS panel are assumed to serve as an interface between the plate surface and the rest of the component corresponding to a convection coefficient value equal to approximately  $6 \text{ W m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ . This means that the studied configuration corresponds to a test case consisting of 5 mm SS PCM panel connected with a 26mm EPS exposed in air on both sides.

In the DHFMA configuration, the surface of the component treated with the SS – PCM is assumed to be exposed to outdoor daily temperature variation approximated by a sinusoidal temperature profile. A constant temperature is assigned to the other heating/cooling plate simulating indoor conditions. Temperature and heat flux is measured at several locations in the configuration as shown in Figure 6.7.



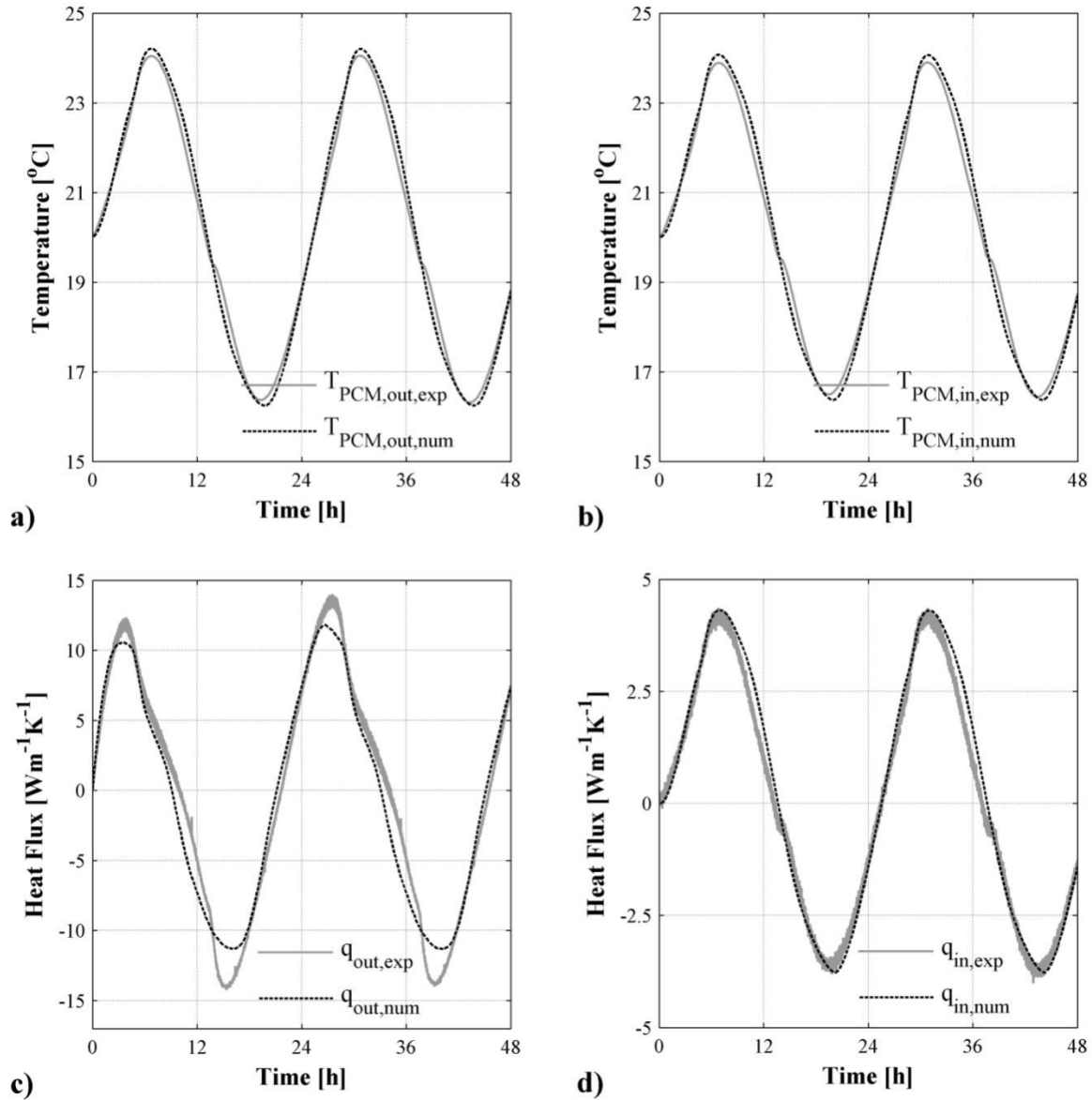
**Figure 6.7:** Schematic diagram and photograph of the DHFMA showing the location of temperature and heat flux sensors.



**Figure 6.8:** Temperatures imposed on the two sides of the PCM – EPS component by the Dynamic operated Heat Flow Meter Apparatus.

Two different test cases related to different boundary conditions were studied (Figure 6.8). In the first case ('test case 1'), the indoor temperature is set equal to 20°C close to the melting peak near the centre of the PCM active range. Outdoor temperature varies from 15°C to 25°C covering almost the entire phase change range. In the second case ('test case 2'), the indoor temperature is kept at 17,5°C lying close to the solidification peak of the PCM (Figure 6.5) and outdoor diurnal temperature range is wider by 5°C than the first case reaching a lowest temperature of 10°C. The initial temperature of both test cases is equal to the indoor stable temperature.

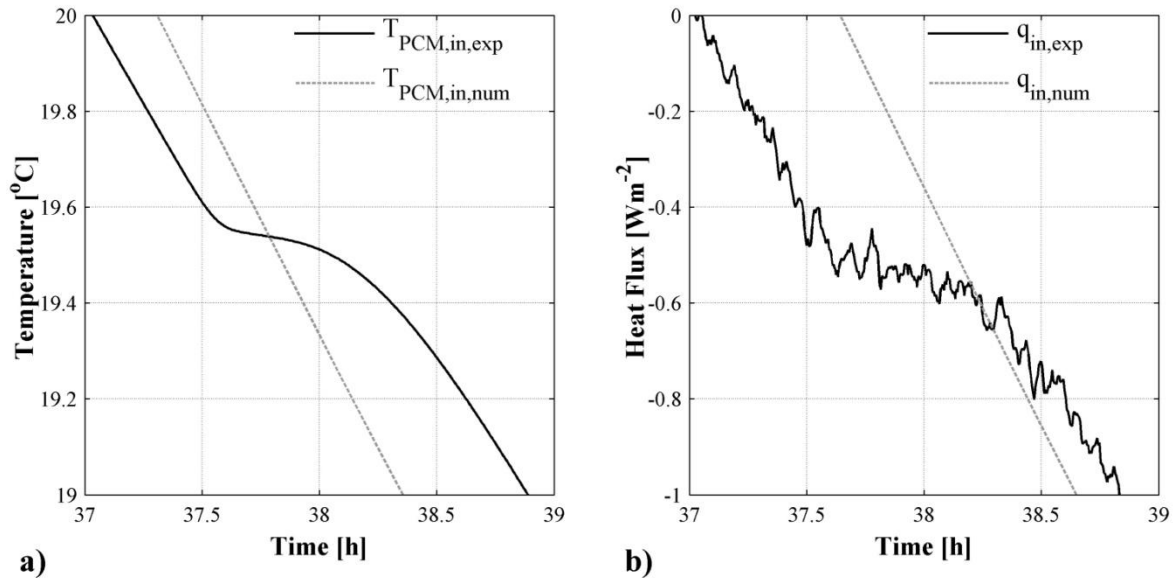




**Figure 6.9:** Comparison between the experimental data and the predictions using the DSC  $C_{eff}$  curves of (a) temperature at the exposed side of the SS – PCM, (b) temperature at the interface of SS – PCM and EPS, (c) heat flux at the heating/cooling plate simulating outdoor conditions and (d) heat flux at the heating/cooling plate simulating indoor constant temperature.

#### 6.4.4 Estimation of initial artificial $C_{eff}$ curves

The DHFMA measurements of “test case 1” are initially simulated with the use of the DSC  $C_{eff}$  curves. The numerical model uses either the heating or the cooling  $C_{eff}$  curve depending on the direction of the process. It also takes into account the thermal conductivity of the materials as a function of temperature (Table 6.1). Particularly for the SS-PCM where the values for solid and liquid PCM are known, the methodology described in paragraph 4.3.1 is used. The density of all the materials is assumed to be constant. The predictions of the temperature and heat flux evolution at the measurement locations are compared with the respective experimental data, as shown in Figure 6.9.



**Figure 6.10:** Comparison between the experimental data and the predictions using the DSC  $C_{eff}$  curves. (a) Detailed view of Figure 6.10a and (b) Detailed view of Figure 6.10d.

The most noticeable difference between the experimental and the numerical temperature evolution on both sides of the SS – PCM (Figure 6.9a and Figure 6.9b) appears during cooling process near  $19,5^{\circ}\text{C}$ . The intense solidification region that is indicated by temperature stabilization cannot be captured by the simulations. This can be clearly seen in Figure 6.10a where the temperature curves near the region of  $19,5^{\circ}\text{C}$  are shown. The discrepancy is related to the solidification peak in the DSC cooling  $C_{eff}$  curve (Figure 6.6). Firstly, the temperature of the peak is approximately  $2^{\circ}\text{C}$  lower than the solidification temperature during the DHFMA measurements. Secondly, the area under the peak that represents the phase change enthalpy during the intense solidification region appears to be low and is unable to reproduce a stabilized temperature.

Further inconsistencies of temperature evolution can be observed in the minimum and maximum temperatures of the cycle and the rate of temperature increase and decrease. The simulated temperature evolution rate is slightly higher than the experimental one, resulting to higher maximum and lower minimum temperatures. This can be attributed to a relatively low thermal mass assigned to the PCM in the temperature range of the cycling variation. Given that the total phase change enthalpy is accurately measured, the low thermal mass can only be the result of a wider phase change range.

In line with the above comments, there are two major discrepancies in the heat flux evolution. The first is the heat flux stabilization near zero levels during the cooling process at the interface between SS – PCM and EPS (Figure 6.9d). A more detailed view of this region is shown in Figure 6.10b. The second is the maximum and minimum heat flux values at the surface of the SS - PCM exposed to the cycling temperature variation (Figure 6.9c). As in the case of the temperature evolution the first issue is associated with the solidification peak, while the second is associated with the temperature range of the phase change during melting and solidification obtained by the DSC measurements.

**Table 6.5.** Constraints of the control points of the cooling and heating curves.

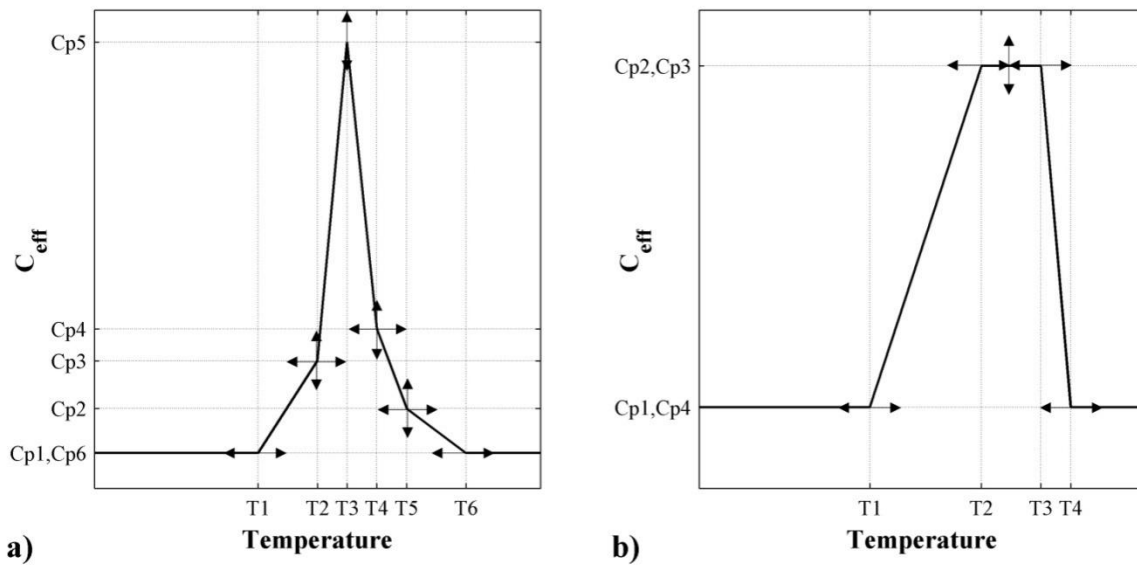
Variable	Cooling curve			Heating curve		
	Range (°C) or [Jkg-1K-1]	Value (°C) or [Jkg-1K-1]	Degree of freedom	Range (°C) or [Jkg-1K-1]	Value (°C) or [Jkg-1K-1]	Degree of freedom
T1	10-15	-	Range	10-14.5	-	Range
T2	19-20	-	Range	16-22	-	Range
T3	19-20	-	Range	21-25	-	Range
T4	19-20	-	Range	22-26	-	Range
T5	19-25	-	Range	-	-	-
T6	21-25	-	Range	-	-	-
C1	-	2200	Fixed	2200	-	Fixed
C2	2200-30000	-	Range	-	Equation 6.28	Calculated
C3	30000-100000	-	Range	-	C3 = C2	Calculated
C4	-	Equation 6.27	Calculated	2200	-	Fixed
C5	2200-30000	-	Range	-	-	-
C6	-	2200	Fixed	-	-	-

According to the suggested methodology and based on the above observations and the DSC  $C_{eff}$  curves a general shape is assigned to an artificial heating and cooling  $C_{eff}$  curve accompanied with variables and constrains for use in the optimization algorithm (Figure 6.11). The previously discussed deviations between the experimental results and the predictions (using the DSC  $C_{eff}$  curves) indicate an appropriate number of control points that define the shape of the artificial  $C_{eff}$  curves. The control points of the curves are shown in Figure 6.11. The arrows in the same figure denote whether the temperature and/or  $C_{eff}$  value of a control point is an optimization variable (ranging between appropriate values) or it is restricted (fixed or calculated value). The area below both curves corresponds to the total phase change enthalpy and it is constrained to the measured value of  $65.2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  (i.e. the mean value of the measured melting and solidification enthalpies). Equation 6.27 and Equation 6.28 are the restrictions derived by setting the calculated area equal to the measured value of the phase change enthalpy for cooling and heating respectively:

$$-(\Delta T_{61} + \Delta T_{52})C_1 + \Delta T_{64}C_2 + \Delta T_{31}C_3 + \Delta T_{53}C_4 + \Delta T_{42}C_5 = 65.2 \cdot 2 \quad \text{Equation 6.27}$$

$$C_2 = C_1 + 2 \cdot 65.2 / (\Delta T_{41} + \Delta T_{32}) \quad \text{Equation 6.28}$$

where  $\Delta T_{ij}$  stands for the difference  $T_j - T_i$ . Table 6.5 presents in detail the constraints of the control points of cooling and heating curves respectively. The specific heat capacity of control point 4 of the cooling curve is calculated by Equation 6.27 whereas the specific heat capacity of control point 2 of the heating curve is calculated by Equation 6.28.



**Figure 6.11:** Shape and variables of the initial artificial a) cooling and b) heating  $C_{eff}$  curves.

The specific heat of the SS – PCM in solid and liquid state is considered constant and equal to that of the liquid phase ( $2200 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). This is suggested by the DSC curves at the heating rate of  $0.1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  showing the same specific heat capacity value before and after the phase change process. This assumption is discussed in paragraph 6.4.6.

### 6.4.5 Optimization procedure

The strategy used in this study was to begin optimization with a course grid within the range of possible values of each variable and then refine the grid near the values appearing to minimize the RSS. This resulted to approximately 4000 different pairs of heating and cooling curves requiring a total computational time of approximately 70 hours in order to obtain the final curves. The minimization of the temperature RSS (Equation 6.14) was selected as optimization criterion. Extensive calibration and accurate positioning of temperature sensors took place in order to ensure the accuracy of the results.

The experimental results of test case 1 and the corresponding boundary conditions are utilized for the procedure. Table 6.6 and Table 6.7 tabulate the optimized values of the control points for the cooling and heating curves, respectively.

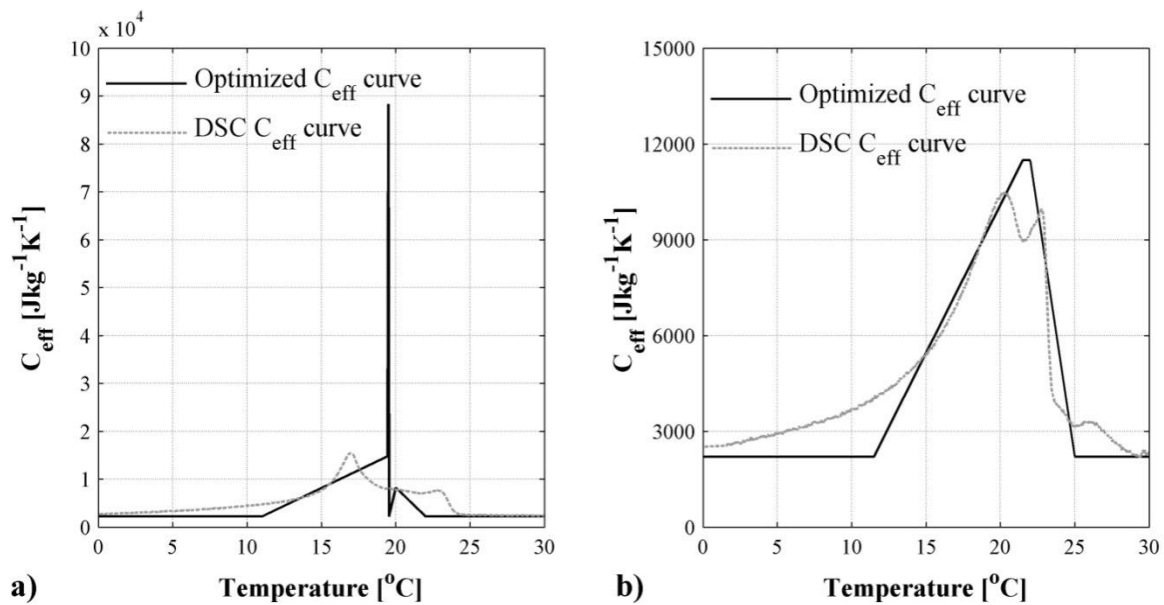
The optimized cooling artificial  $C_{eff}$  curve (Figure 6.12a) follows the trend of the cooling DSC  $C_{eff}$  curve with three major differences regarding the dominant peak, the solidification onset and the separation of the two peaks of the curve. The dominant peak is shifted towards higher temperatures, while its maximum value is elevated at very high levels. Moreover, the span of the peak is also very narrow ( $\Delta T=0.1^\circ\text{C}$ ) in comparison to the respective DSC span. The onset of the solidification reaction is  $2^\circ\text{C}$  lower compared to the DSC results indicating a more intense subcooling effect in the DHFMA measurements. Finally, a clear separation is observed in the two peaks of the curve.

**Table 6.6:** Optimized values of the control points for the cooling curve.

Variables	Control point					
	1	2	3	4	5	6
T [°C]	11.15	19.45	19.50	19.55	20.05	22.25
C <sub>eff</sub> [Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	2200	14770	88320	1870	8200	2200

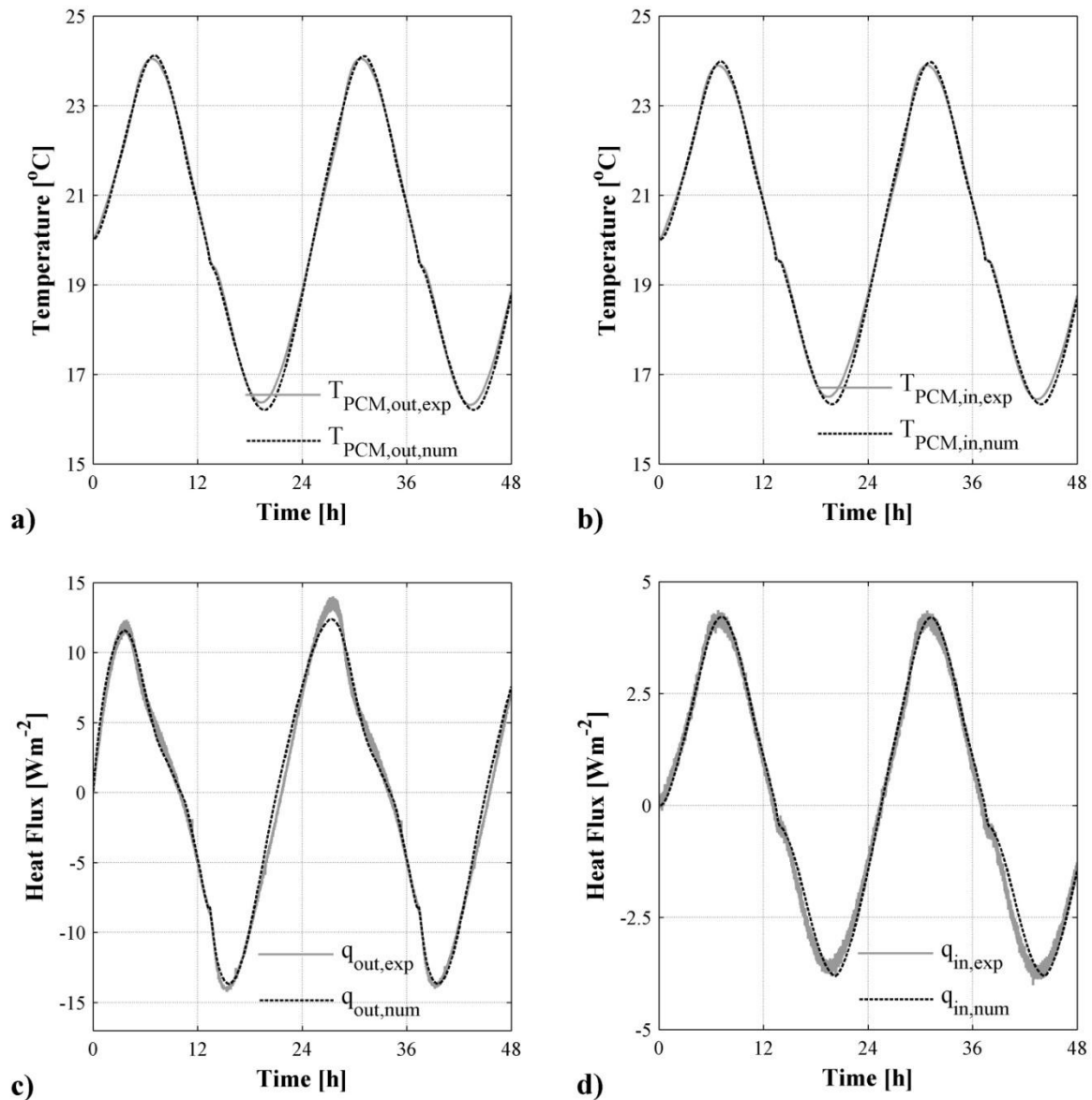
**Table 6.7:** Optimized values of the control points for the heating curve.

Variables	Control point			
	1	2	3	4
T [°C]	11.55	21.50	21.85	24.90
C <sub>eff</sub> [Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	2200	11490	11490	2200

**Figure 6.12:** Optimized artificial  $C_{\text{eff}}$  curves of the SS – PCM in comparison with the respective DSC curves for a) cooling process and b) heating process.

In case of the heating  $C_{\text{eff}}$  curve (Figure 6.12b), the absence of subcooling results to an optimized curve similar to the DSC curve. The range of the curve is narrower than the respective DSC curve. It is noted that the optimized curve does not take into account the two distinctive peaks of the DSC curve. In the frame of this study the introduction of two distinctive peaks in the curve was not considered necessary as it would compromise the computational time. The error introduced by the omission of a second curve is discussed in the next paragraph.

Predictions of test case 1 using the optimized curves (Figure 6.13) are obviously improved in comparison to the respective numerical results produced using the DSC derived curves. The deviations between the predictions and the experimental results are negligible. Minimum and maximum predicted temperature and heat flux values are very close to the respective experimental values and the rates of the temperature increase/decrease have been reduced.

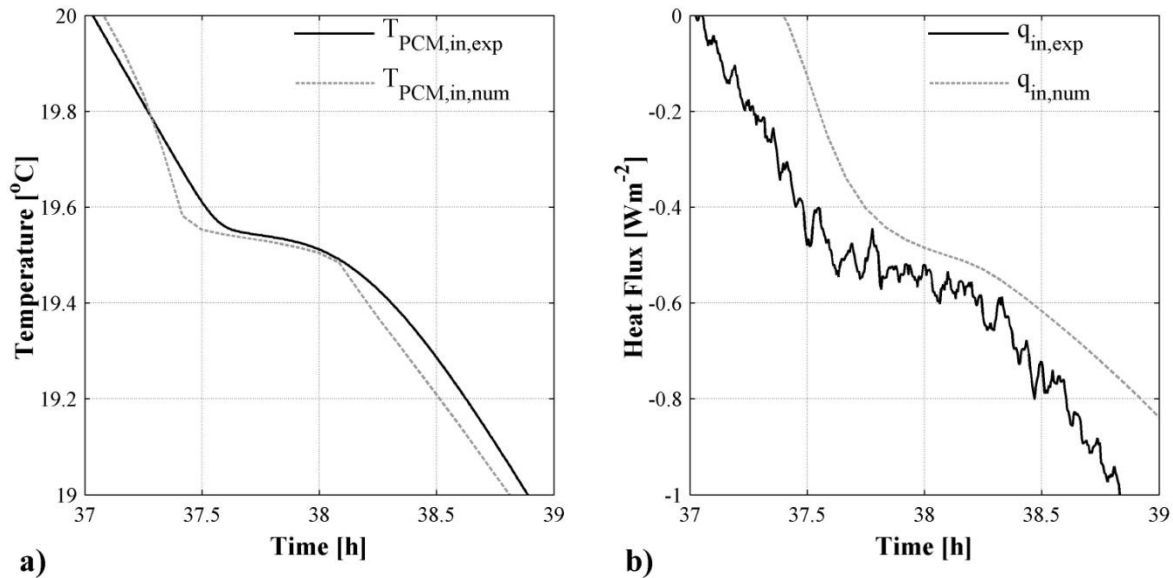


**Figure 6.13:** Comparison of experimental with the predicted values using the optimized artificial  $C_{\text{eff}}$  curves of (a) temperature at the exposed side of the SS – PCM, (b) temperature at the interface of SS – PCM and EPS, (c) heat flux at the heating/cooling plate simulating outdoor conditions and (d) heat flux at the heating/cooling plate simulating indoor constant temperature.

Finally, the temperature and heat flux stabilization during the solidification process is now accurately predicted in the simulations (Figure 6.14).

#### 6.4.6 Validation of the model

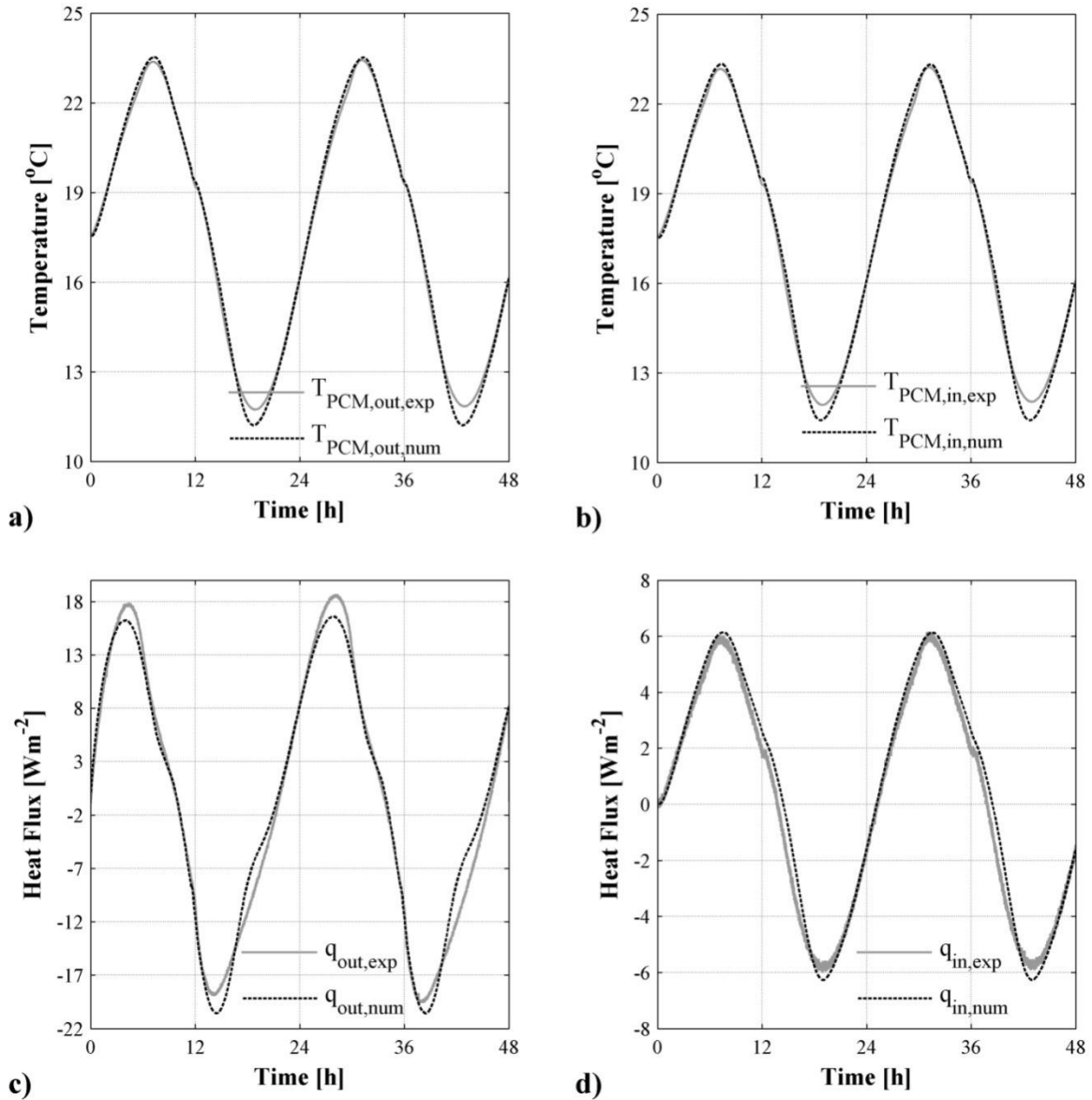
Since the artificial  $C_{\text{eff}}$  curves were calibrated in order to produce accurate results for a given configuration and boundary conditions, a different test case is needed in order to ensure the validity of the curves. Thus, the test case 2 (outdoor temperature in the range of  $10^{\circ}\text{C}$  to  $25^{\circ}\text{C}$ ) is simulated with the use of the optimized curves and the results are compared with the experimental data obtained by the DHFMA measurements (Figure 6.15).



**Figure 6.14:** Comparison of the experimental with the predicted values using the optimized artificial  $C_{eff}$  curves. (a) Detailed view of Figure 6.13a and (b) Detailed view of Figure 6.13d.

Temperature evolution (Figure 6.15a and Figure 6.15b) show good agreement with the experimental curves with a small under-prediction of the minimum temperatures. This discrepancy is probably associated with the specific heat of the SS – PCM in solid state. This was assumed constant and equal to the specific heat of the SS – PCM in liquid state according to DSC measurements at  $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . It appears that the use of a higher heat capacity for the PCM in the solid state would be more appropriate. DSC measurements of the constant heat capacity at  $-10^{\circ}\text{C}$  provided a value of  $2600 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . An interpolation between the solid ( $2600 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) and liquid ( $2200 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) value at the temperature where the constant  $C_{eff}$  is assigned to the solid PCM (ca.  $11^{\circ}\text{C}$ ) would suggest a value of  $2370 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  instead of  $2200 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . This reveals another aspect of the issues arising from the estimation of the effective capacity at very low heating rates. It is most probably that the resulting low levels of the DSC signal cannot capture the difference between the heat capacity of the PCM in the solid and liquid state.

The observations regarding the deviations in temperature results are clearly reflected in the heat flux curves at the respective measuring locations (Figure 6.15c and Figure 6.15d). The differences of the minimum temperatures correspond to the differences of the experimental and numerical heat fluxes during the same period of time. An additional observation concerns the deviation in the maximum heat flux values at the exposed surface of the SS –PCM (Figure 6.15c). A closer look at the temperature diagram at the same location (Figure 6.15a) reveals a small temperature difference at approximately  $22.5^{\circ}\text{C}$ . This is most likely associated with the second peak near  $22^{\circ}\text{C}$  in the heating DSC  $C_{eff}$  curve that was not taken into account in the artificial curve.



**Figure 6.15:** Comparisons of the numerical simulation results using the optimized artificial  $C_{eff}$  curves with the DHFMA measurements of test case 2 showing (a) temperature at the exposed side of the SS – PCM, (b) temperature at the interface of SS – PCM and EPS, (c) heat flux at the heating/cooling plate simulating outdoor conditions and (d) heat flux at the heating/cooling plate simulating indoor constant temperature.

## 6.5 Conclusions

The previous chapters provided the tools (methods and devices) which now can be used to develop a modeling technique of PCM building components in an integral way. It has been shown that the DHFMA holds a number of advantages compared to the common DSC and T-history methods, which cannot deal with the PCM in the scale of building component. In this chapter the DHFMA was combined with a standard one dimensional heat transfer code in a new modeling approach. The conclusions can be summarized as follows:



- The effective heat capacity method is a versatile and widely used method for modeling of the solid-liquid phase change that can be implemented in any standard heat transfer code.
- The key for accurate simulations lies in the appropriate selection of the temperature dependent  $C_{eff}$  curves of the PCM.
- In this context, the DHFMA can be utilized for the derivation of appropriate  $C_{eff}$  curves for incorporation in numerical models.

The core of this chapter was to develop and justify a new modeling methodology based on DHFMA and DSC measurements combined with a one dimensional heat transfer code in an optimization procedure. In this regard following can be concluded:

- A methodology for accurate simulation of PCM enhanced building components comprising four distinct steps is developed and explained.
- The methodology involves: (i) measurements of the PCM by means of DSC and of the building component with the DHFMA, (ii) estimation of an initial set of PCM properties, (iii) optimization of the properties and (iv) validation of the results.
- Using the above mentioned methodology, a lightweight building component incorporating a shape stabilized PCM was modeled and simulated.
- The thermal response of the building component was measured by a dynamic operated heat flow meter apparatus (DHFMA) providing different boundary conditions in two test cases. The first test case was used in order to define and optimize the artificial  $C_{eff}$  curves, while the second was used in order to validate the results.
- The results from the DSC measurements revealed the limitations of the DSC analysis, especially in the case of the determination of the cooling  $C_{eff}$  curves. The cooling peak temperature of the studied PCM was a strong function of the heating rate and even at the low heating rates ( $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  and  $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), it did not appear to stabilize.
- The DHFMA measurements showed a different cooling behavior with a cooling peak approximately  $2.5^{\circ}\text{C}$  higher than the respective DSC peak at  $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- A set of initial  $C_{eff}$  curves was defined and optimized. Approximately 4000 different pairs of heating and cooling curves were tested in the optimization algorithm that required a total computational time of approximately 70 hours in order to obtain the final curves.
- The optimized artificial curves were proven superior in capturing the heat flux and temperature response of the building component associated with intense solidification and subcooling phenomena.
- Validation of the  $C_{eff}$  curves confirmed the above findings and proved that the curves are not case dependent and can be successfully applied for simulation of the building component under similar temperature and heat flux conditions.

## 6.6 References

- [1] Joulin, A., Younsi, Z., Zalewski, L., Rouse, D.R., Lassue, S., 2009. A numerical study of the melting of phase change material heated from a vertical wall of a rectangular enclosure. *International Journal of Computational Fluid Dynamics* 23, 553–566.
- [2] Kalaiselvam, S., Veerappan, M., Arul Aaron, A., Iniyar, S., 2008. Experimental and analytical investigation of solidification and melting characteristics of PCMs inside cylindrical encapsulation. *International Journal of Thermal Sciences* 47, 858–874.
- [3] Diaconu, B.M., 2009. Transient thermal response of a PCS heat storage system. *Energy and Buildings* 41, 212–219.
- [4] Haitian Yang, Yiqian He, Solving heat transfer problems with phase change via smoothed effective heat capacity and element-free Galerkin methods, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Volume 37, Issue 4, April 2010, Pages 385-392
- [5] Idelsohn, S., Storti, M., Crivelli, L., 1994. Numerical methods in phase-change problems, *Archives of Computational Methods in Engineering*, 1 (1994), pp. 49–74.
- [6] Hu, H., Argyropoulos, S.A., 1996. Mathematical modelling of solidification and melting: a review, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 4 (1996), pp. 371–396.
- [7] Hong Ye, Linshuang Long, Haitao Zhang, Ruqiang Zou, The performance evaluation of shape-stabilized phase change materials in building applications using energy saving index, *Applied Energy*, Volume 113, January 2014, Pages 1118-1126.
- [8] Gupta, S.C., 2003. *The classical Stefan problem basic concepts, modelling, and analysis*. Elsevier, Amsterdam; Boston.
- [9] Stefan, J., *Über einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung*, S. -B. Wien. Akad. Mat. Natur., 98, 1889, pp. 173-184.
- [10] Shamsundar, N., & Sparrow, E. M. (1975). Analysis of multidimensional conduction phase change via the enthalpy model. *Journal of Heat Transfer*, 97 Ser C(3), 333-340.
- [11] Neumann, F., 1912. In *die partiellen differentielgleichungen der physic*, Vol. 2, p. 117. B. Riemann, H. Weber, F. Viweg, Braunschweig (1912)
- [12] Gupta, S.C., 2003. *The classical Stefan problem basic concepts, modelling, and analysis*. Elsevier, Amsterdam; Boston.
- [13] Crank J. *Free and moving boundary problems*. Clarendon, 1984
- [14] Clavier, L., Arquis, E., Caltagirone, J.P., Gobin, D., 1994. A fixed grid method for the numerical solution of phase change problems. *International journal for numerical methods in engineering* 37, 4247–4261.
- [15] Voller, V.R., Swaminathan, C.R., Thomas, B.G., 1990. Fixed grid techniques for phase change problems: a review. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 30, 875–898.

- [16] Alexiades V. Solomon AD. Mathematical modeling of melting and freezing processes. Hemisphere Pub. Corp., 1993
- [17] Poirier, D., & Salcudean, M. (1986). On numerical methods used in mathematical modeling of phase change in liquid metals. Paper presented at the American Society of Mechanical Engineers..
- [18] Lacroix, M. (1989). Computation of heat transfer during melting of a pure substance from an isothermal wall. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, 15(2), 191-210.
- [19] Cerimele, M.M., Mansutti, D., Pistella, F., 2002. Numerical modelling of liquid/solid phase transitions: Analysis of a gallium melting test. *Computers & fluids* 31, 437–451.
- [20] AL-Saadi, S.N., Zhai, Z. (John), 2013. Modeling phase change materials embedded in building enclosure: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21, 659–673. doi:10.1016/j.rser.2013.01.024.
- [21] Kan, H., Udaykumar, H. S., Shyy, W., & Tran-Son-Tay, R. (1996). Simulation of multiphase dynamics by a mixed eulerian-lagrangian approach. Paper presented at the American Society of Mechanical Engineers.
- [22] Li, C. -, Garimella, S. V., & Simpson, J. E. (2003). Fixed-grid front-tracking algorithm for solidification problems, part II: Directional solidification with melt convection. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, 43(2), 143-166.
- [23] Minkowycz, W., Sparrow, E. M., 1997. *Advances In Numerical Heat Transfer (Vol 1)*, Chapter 9, An overview of numerical methods for solving phase change problems. Voller, V. R., pages 347-348.
- [24] Price, P.H., Slack, M.R., 1954. The effect of latent heat on numerical solutions of the heat flow equation. *British Journal of Applied Physics* 5, 285.
- [25] Voller, V., & Cross, M. (1981). Accurate solutions of moving boundary problems using the enthalpy method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 24(3), 545-556.
- [26] Voller, V. R. (1985). Implicit finite-difference solutions of the enthalpy formulation of stefan problems. *IMA Journal of Numerical Analysis*, 5(2), 201-214.
- [27] Voller, V. R., Cross, M., & Markatos, N. C. (1987). Enthalpy method for convection/diffusion phase change. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 24(1), 271-284.
- [28] Voller, V.R., Swaminathan, C.R., General source-based method for solidification phase change, (1991) *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, 19 (2), pp. 175-189.
- [29] Ahmad, M., Bontemps, A., Sallée, H., Quenard, D., 2006. Experimental investigation and computer simulation of thermal behaviour of wallboards containing a phase change material. *Energy and Buildings* 38, 357–366.
- [30] Najjar, A., Hasan, A., 2008. Modeling of greenhouse with PCM energy storage. *Energy Conversion and Management* 49, 3338–3342.

- [31] Minkowycz, W., Sparrow, E. M., 1997. *Advances In Numerical Heat Transfer (Vol 1)*, Chapter 9, An overview of numerical methods for solving phase change problems. Voller, V. R., pages 347-348.
- [32] Foong, C.W., Nydal, O.J., Løvseth, J., 2011. Investigation of a small scale double-reflector solar concentrating system with high temperature heat storage. *Applied Thermal Engineering* 31, 1807–1815.
- [33] Egolf, P.W., Manz, H., 1994. Theory and modeling of phase change materials with and without mushy regions. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 37, 2917–2924.
- [34] Chiu, J.N.W., Martin, V., 2012. Submerged finned heat exchanger latent heat storage design and its experimental verification. *Applied Energy* 93, 507–516.
- [35] Diarce, G., Campos-Celador, Á., Martin, K., Urresti, A., García-Romero, A., Sala, J.M., 2014. A comparative study of the CFD modeling of a ventilated active façade including phase change materials, *Applied Energy*, Volume 126, 1 August 2014, Pages 307-317
- [36] Shazim Ali Memon, Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 31, March 2014, Pages 870-906.
- [37] Günther, E., Hiebler, S., Mehling, H., Redlich, R., 2009. Enthalpy of Phase Change Materials as a Function of Temperature: Required Accuracy and Suitable Measurement Methods. *International Journal of Thermophysics* 30, 1257–1269.
- [38] Lazaro, A., Peñalosa, C., Solé, A., Diarce, G., Haussmann, T., Fois, M., Zalba, B., Gshwander, S., Cabeza, L.F., 2013. Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter. *Applied Energy* 109, 415–420.
- [39] Hunger, M., Entrop, A.G., Mandilaras, I., Brouwers, H.J.H., Founti, M., 2009. The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated Phase Change Materials, *Cement and Concrete Composites*, Volume 31, Issue 10, Pages 731-743.
- [40] Franquet, E., Gibout, S., Bédécarrats, J.-P., Haillet, D., Dumas, J.-P., 2012. Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments. *Thermochimica Acta* 546, 61–80.
- [41] Kravvaritis, E.D., Antonopoulos, K.A., Tzivanidis, C., 2010. Improvements to the measurement of the thermal properties of phase change materials. *Measurement Science and Technology* 21, art. no. 045103.
- [42] Del Barrio, E.P., Dauvergne, J.-L., 2011, A non-parametric method for estimating enthalpy-temperature functions of shape-stabilized phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54, 1268–1277.
- [43] Kosny, J., Kossecka, E., Brzezinski, A., Tleoubaev, A., Yarbrough, D., 2012. Dynamic thermal performance analysis of fiber insulations containing bio-based phase change materials (PCMs). *Energy and Buildings* 52, 122–131.
- [44] Pomianowski, M., Heiselberg, P., Jensen, R.L., Cheng, R., Zhang, Y., 2014. A new experimental method to determine specific heat capacity of inhomogeneous concrete

- material with incorporated microencapsulated-PCM. *Cement and Concrete Research* 55, 22–34.
- [45] Urresti, A., Sala, J.M., García-Romero, A., Diarce, G., Escudero, C., 2012. Validation of heat transfer models for PCMs with a conductivimeter. *Energy Procedia* 30, 395–403.
- [46] Modarresi, A., & Sadrameli, S. M. (2004). Modeling and simulation of a phase change regenerator system. *Heat Transfer Engineering*, 25(4), 45-53.
- [47] Charn-Jung, K., & Kaviany, M. (1992). A numerical method for phase-change problems with convection and diffusion. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 35(2), 457-467.
- [48] Sheen Shiowshuh, Hayakawa Kan-Ichi, Finite difference simulation for heat conduction with phase change in an irregular food domain with volumetric change, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 34, Issue 6, June 1991, Pages 1337-1346,
- [49] Rangaiah, G. P., & Bonilla-Petriciolet, A. (2013). Multi-objective optimization in chemical engineering: Developments and application Tarafder, A. (2013). Modeling and multi-objective optimization of a chromatographic system Chapter 13
- [50] Patankar, S.V., 1980. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Series in communicational methods in mechanics and thermal sciences, McGraw-Hill Book Company.
- [51] Trelles, J., Lattimer, B.Y., Modelling thermal degradation of composite materials, (2007) *Fire and Materials*, 31 (2), pp. 147-171.
- [52] Cheng, A. H. D.; Cheng, D. T., 2005. Heritage and early history of the boundary element method, *Engineering Analysis with Boundary Elements* 29 (3): 268.
- [53] Gear, C.W., Automatic integration of ordinary differential equations, (1971) *Communications of the ACM*, 14 (3), pp. 176-179.
- [54] Kontogeorgos, D., Founti, M., 2010. Numerical investigation of simultaneous heat and mass transfer mechanisms occurring in a gypsum board exposed to fire conditions, *Applied Thermal Engineering*, Volume 30, Issues 11–12, August 2010, Pages 1461-1469.
- [55] Boersma, S.L., 1955. A Theory of Differential Thermal Analysis and New Methods of Measurement and Interpretation, *Journal of The American Ceramic Society*, Volume 38, Issue 8, Pages 281-284.
- [56] Castellón, C., Günther, E, Mehling, H., Hiebler, S., Cabeza, L.F., 2008. Determination of the enthalpy of PCM as a function of temperature using a heat-flux DSC-A study of different measurement procedures and their accuracy, *International Journal of Energy Research*, Volume 32, 2008, Pages 1258–1265.
- [57] ISO 11357-4:2005, *Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 4: Determination of specific heat capacity*, 2005.
- [58] ASTM E1269 – 11, *Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry*, 2011.

- [59] ASTM E793 - 06, Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry, 2006.
- [60] ISO 11357-3:2011, Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization, 2011.
- [61] Barreneche, C., Solé, A., Miró, L., Martorell, I., 2013. A. Inés Fernández, L.F. Cabeza, Study on differential scanning calorimetry analysis with two operation modes and organic and inorganic phase change material (PCM), *Thermochimica Acta*, Volume 553, 10 February 2013, Pages 23-26.
- [62] Arkar, C., Medved, S., 2005. Influence of accuracy of thermal property data of a phase change material on the result of a numerical model of a packed bed latent heat storage with spheres, *Thermochimica Acta*, Volume 438, Issues 1-2, Pages 192-201.
- [63] He, B., Martin, V., Setterwall, F., 2004. Phase transition temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials, *Energy*, Volume 29, Issue 11, September 2004, Pages 1785-1804.
- [64] Alkan, C., Sari, A., Karaipekli, A., Uzun, O., 2009. Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 93, 2009, Pages 143-147.
- [65] Solomon, G. R., Velraj, R., 2013. Analysis of the heat transfer mechanisms during energy storage in a Phase Change Material filled vertical finned cylindrical unit for free cooling application, *Energy Conversion and Management*, Volume 75, November 2013, Pages 466-473.
- [66] Solomon, G. R., Karthikeyan, S., Velraj, R., 2013. Sub cooling of PCM due to various effects during solidification in a vertical concentric tube thermal storage unit, *Applied Thermal Engineering*, Volume 52, Issue 2, 15 April 2013, Pages 505-511.

## Conclusions and recommendation

This thesis investigated experimental methods and integral modeling concepts for the thermal characterization of PCM enhanced building materials. PCM technology for building applications has been researched since the 1970s with the aim to reduce and shift in time peak heating/cooling loads in buildings. While the initial focus was on storage tanks and macro-capsules, the development of microencapsulated and shape stabilized PCMs shifted the focus toward the direct incorporation of PCMs into the elements of the building fabric. Wallboards, concrete and insulation incorporated with PCMs showed a number of advantages including large heat exchange area and application with the existing construction practices.

These combined benefits made PCM enhanced wallboards and concrete innovative types of building materials which were believed to soon achieve a widespread application in the construction and renovation of buildings. However, the first large scale research projects and initial practical applications also showed the disadvantages in PCM technology. First to mention are the absence of experimental characterization and modeling methods dedicated to PCM enhanced construction materials. The relatively high cost of the final products and issues relating to material development (reliability, flammability, infinity cycles etc.) also contributed to an only hesitant acceptance in practice. The latter issues seem to be resolved now, but the first two remain to be subject of intensive research.

The dynamic thermal characterization of envelope systems and components incorporating PCMs is still a cumbersome process. The focus hereby is mainly on the dynamic thermal behavior of wallboards and envelope components in the form of flat slabs. Many researchers investigated the thermal storage characteristics of PCMs and came out with a number of new experimental methods (chapter 2). These methods often gave very good results, but were limited to only small samples of the material requiring the sample in liquid or powder form. Hence they were not feasible for the needs of wallboards or for example concrete specimens with coarse aggregates.

On the other hand, PCM models are mainly based on simplified analytical expressions of the enthalpy or the effective specific heat of the PCM versus temperature. This may lead to errors that cannot be tolerated when evaluating the thermal performance of PCM building components. Even when measured values of the PCM properties are used (e.g. enthalpy curves measured by means of DSC) the problems related to PCM characterization may introduce large errors in the simulations.

A solution to the above problems is provided by a new lab-scale testing apparatus based on the heat flow meter method (ISO 8301). The concept of a dynamic HFMA allows the dynamic testing of a flat slab specimen (panel, board etc.) at component level, either as a

single layer component or as part of a multilayer configuration. Therefore the major obstacles in the accurate measurement of PCMs associated with the sample mass and the integration in building materials are lifted. This research provides a fundamental theoretical analysis of the HFMA under dynamic operation (chapter 3). This allows for the design and construction of a novel DHFMA for the dynamic characterization of PCM enhanced building materials (chapter 4). By means of the new apparatus existing and new methods are investigated and novel materials are tested (chapter 5). The apparatus has proven to be highly accurate and was further employed in a new modeling concept (chapter 6).

## 7.1 Conclusions

The main conclusions of the research are summarized in the following. Both experimental and modeling methods are addressed.

### 7.1.1 Analysis, design and construction of a DHFMA

Based on a profound theoretical steady-state and dynamic analysis of the HFMA, the concept of the DHFMA was validated (chapter 3). The review of the related standards and the current literature revealed two critical issues regarding the uncertainty of dynamic measurements. The first is related to the edge losses from the lateral surfaces of the tested specimen. The second is associated with the thermal mass of the heat flux sensors. The new ASTM standard C1784 explains in detail how to eliminate the influence of the heat flux sensors on the uncertainty of dynamic HFMA measurements. On the other hand, influence of the edge losses is still an open question that is presented and addressed here.

From the analysis of the edge losses during steady state measurements three equations were derived (Equation 3.9, Equation 3.10 and Equation 3.11) describing the effect of various parameters on the heat flux measurement error. It is shown that the residual heat flux due to edge losses is independent of the temperature difference between the hot and the cold plates and directly proportional to the temperature difference between the ambient and the mean specimen temperature. Additionally, the shape of the metering area does not affect the edge losses error for low metering to total area ratio. Furthermore, the error is function of the specimens' length to thickness ratio. In particular, it decreases exponentially with increasing ratio and the exponential decay constant is a function of the thermal conductivity of the specimen.

The theoretical investigation of the HFMA in dynamic mode showed that the error due to the edge losses in dynamic operation is always related to the respective error in steady state conditions. In all cases, the values of the dynamic error are close to the values of the steady state error. Thus, the error equations derived from the steady state analysis can be used to provide an estimation of the error in dynamic operation. This allows the use of these equations as design criteria for both steady state and dynamic heat flow meter apparatuses.

Overall, it was proved that a small size apparatus of dimensions 200mm x 200mm can potentially provide reliable measurements. Therefore, we constructed a DHFMA of these dimensions (chapter 4). The combination of the small size with the thermoelectric technology for the temperature control of the plate assemblies resulted in a low cost and robust device.



Besides, steady-state and dynamic measurements with the novel apparatus validated the accuracy of the apparatus giving high accuracy levels in line with the theoretical calculations.

### **7.1.2 Experimental assessment of PCM building components**

Using the dynamic heat flow meter apparatus that was designed, constructed and validated in chapters 2 and 3 new methods for the dynamic thermal behavior of PCM enhanced building materials were investigated (chapter 5). This included the review of classical as well as new approaches for the dynamic characterization of building materials and components. The review revealed that classical approaches cannot reliably describe the dynamic behavior of PCM building materials. Also the new methods do not quantify the potential of the PCM to improve the thermal behavior of a building element and reduce the heating or cooling demands of an indoor space.

Based on the lumped capacitance method and the modifying factor method (paragraph 5.2) two new approaches were investigated: (i) the lumped capacitance approach which can be utilized for the determination of the effective specific heat capacity of PCM components and (ii) the inner surface heat flux method that can quantify the positive or negative effect of the PCM on a building component. With the use of these methods two PCM enhanced envelope components were evaluated.

The first was a novel mixture of self compacted concrete with microencapsulated paraffin. The lumped capacitance approach was successfully employed revealing various aspects of the dynamic characteristics of the material. It was shown that the specific heat capacity increases with the increasing amount of PCM but the thermal mass is bound by a maximum value at 4% to 5% PCM. An improvement on the thermal performance in terms of potential energy saving was also observed.

The second component was a lightweight envelope system comprising of an expanded polystyrene panel and a wallboard made of a shape stabilized PCM. Using the inner surface heat flux method it was shown that the influence of the SS-PCM is stronger when the panel is placed at the inner side of the wall. Nevertheless, this influence can be negative leading to an increase in the energy demands. On the other hand, when the panel is exposed to the external environment the PCM effect is less prominent but it yields benefits for both heating and cooling scenarios.

The successful evaluation of PCM enhanced envelope components with the use of the DHFMA concept is one of the main objectives of this thesis. The dynamic testing of two different materials demonstrated that: (i) high inhomogeneous building materials can be evaluated and (ii) the dynamic behavior in the component level deviates from the results obtained by means of DSC using small samples.

### **7.1.3 Modelling of PCM building components**

Chapter 4 demonstrated that a DHFMA, even of relatively small dimensions, is capable of accurately measuring the dynamic temperature and heat flux response of a test specimen. Next, in chapter 5, the advantages of testing a PCM enhanced building material at component

level were revealed. Based on these observations, an integral modeling concept combining the effective heat capacity method with the DHFMA has been proposed (chapter 6).

A review of the modern modeling approaches showed that the effective heat capacity method is a versatile and widely used method for modeling of the solid-liquid phase change that can be implemented in any standard heat transfer code. The key for accurate simulations lies in the appropriate selection of the temperature dependent effective heat capacity curves ( $C_{eff}$ ) of the PCM. In this context, the DHFMA was utilized for the derivation of appropriate  $C_{eff}$  curves for incorporation in numerical models.

The new concept employs an optimization algorithm which compares experimental results of the thermal response of PCM enhanced panels with predictions of a numerical model employing the effective heat capacity method. The algorithm is capable of providing optimum artificial effective heat capacity curves for the melting and crystallization processes of the PCM.

The methodology was applied for the determination of the effective heat capacity of a shape stabilized PCM attached on an insulation panel to form a lightweight building component combining the advantages of high thermal resistance with increased thermal mass. The thermal response of the building component was measured by a dynamic operated heat flow meter apparatus (DHFMA), providing different boundary conditions in two test cases. The first test case was used in order to define and optimize the artificial  $C_{eff}$  curves, while the second was used in order to validate the results.

Simulations of the first test case using the estimated artificial  $C_{eff}$  curves were proven to outperform the respective simulations using the curves defined by the DSC measurements with the use of the same numerical model. The artificial curves were proven superior in capturing the heat flux and temperature response of the building component associated with intense solidification and subcooling phenomena. Besides, the limitations of the DSC analysis, especially in the case of the determination of the cooling  $C_{eff}$  curves, were revealed. The cooling peak temperature of the studied PCM was a strong function of the heating rate and even at the low heating rates (1°C/min and 0.1°C/min), it did not appear to stabilize. The DHFMA measurements showed a different cooling behavior with a peak approximately 2.5°C higher than the respective DSC peak at 0.1°C/min.

Moreover, simulations of the second test case using the  $C_{eff}$  curves obtained with the hybrid methodology confirmed the findings and proved that the curves are not case dependent and can be successfully applied for simulation of the building component under similar temperature and heat flux conditions. Finally, the artificial curves revealed the real nature of phase change process in the final form of the PCM enhanced element in conditions similar to the real application.

#### 7.1.4 Original contribution of the thesis

The present thesis developed and validated accurate and adaptable tools that can be implemented for the dynamic thermal characterization of PCM enhanced building materials. A small, low cost and robust apparatus for the lab scale experimental testing of wallboards and inhomogeneous PCM building elements was developed. A significant improvement in the

current modelling practice was achieved by exploiting the benefits of the new apparatus and of the effective heat capacity method. The original contribution of this thesis in the fields of experimental characterization and modelling of PCMs can be summarized as follows:

- A thorough analysis and theoretical validation of the operation of the DHFMA under dynamic thermal loads was achieved. Some fundamental design criteria and calibration aspects for the DHFMA became available.
- A dynamic heat flow meter apparatus for the assessment of the dynamic thermal characteristics of PCM enhanced building components was developed and deployed.
- Two new methods for the assessment of the dynamic thermal characteristics of PCM enhanced building components with the use of the DHFMA were introduced and evaluated.
- A new hybrid methodology for the determination of the effective heat capacity of phase change materials for use in numerical models was developed.

As a result, some of the major obstacles for the successful integration of PCM into the building fabric have been alleviated.

## 7.2 Recommendations and future research

The work presented in this thesis provided the theoretical background and some basic construction guidelines for the innovative concept of the dynamic heat flow meter apparatus. The construction of a novel apparatus was followed by the investigation of measurement and modeling methods. Given the time and space limitations of a Ph.D. thesis, it has been impossible to cover every aspect of these complex research topics in every detail. Therefore, further research is needed to establish the experimental and modeling approaches presented and put them in wider practice. The following recommendations could form the basis for potential further research:

- The theoretical analysis as presented in chapter 3 so far stands only for single layer specimens. However, the measurement of multilayer specimens will also affect the edge losses from the lateral surfaces of the specimen and the associated heat flux measurement error. Therefore, the analysis of multilayer configurations with materials of notably different thermal conductivity and heat capacity would be useful.
- The emphasis of the theoretical analysis of the DHFMA was put on a small (200 mm x 200 mm) apparatus. Therefore, most of the correlations and conclusions derived (Equation 3.11 is an exception) are valid for this dimension. However with relatively small additional effort the analysis can be extended to cover a wider range of specimen dimensions.
- The dimensions of the constructed apparatus have been deliberately kept small in order to provide the benefits of low cost and easy construction of the first prototype. However, as shown in chapter 3, the heat flux errors due to edge losses decrease exponentially with increasing specimen length to thickness ratio. Therefore, it is a design challenge to construct a bigger DHFMA keeping the cost in acceptable levels given the benefits of measuring much thicker samples.
- Chapter 5 investigated the potential of the DHFMA and the corresponding methodologies to assess the thermal storage and energy saving aspects of building elements. Owing to a limited amount of time and research capacity, the capabilities

of the DHFMA could not be investigated in a fuller extent. Methods for evaluation of thermal stability and ageing as well as freeze/thaw testing of PCM building components is possible with the DHFMA and would be extremely useful.

- The modeling methodology developed in chapter 6 was based on an optimization algorithm for the determination of the effective heat capacity of the PCM as a function of temperature. However, the algorithm is time consuming and requires manual adjustments in order to provide the optimum results. Therefore, there is still a large potential for conducting further research to increase its efficiency e.g. by applying a genetic algorithm in search of the optimum solution.
- Finally, instead of optimization algorithms other techniques could be investigated for the determination of the enthalpy-temperature function. The use of DHFMA measurements in combination with advanced methods based on the inversion of the linear heat conduction mathematical model could be an interesting starting point for further research.

## Bibliography

- [1] Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy* 30, 313–322.
- [2] Ahmad, M., Bontemps, A., Sallée, H., Quenard, D., 2006. Experimental investigation and computer simulation of thermal behaviour of wallboards containing a phase change material. *Energy and Buildings* 38, 357 - 366.
- [3] Alexiades V. Solomon AD. *Mathematical modeling of melting and freezing processes.* Hemisphere Pub. Corp., 1993
- [4] Alkan, C., Sari, A., Karaipekli, A., Uzun, O., 2009. Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 93, 2009, Pages 143-147.
- [5] AL-Saadi, S.N., Zhai, Z. (John), 2013. Modeling phase change materials embedded in building enclosure: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21, 659–673. doi:10.1016/j.rser.2013.01.024.
- [6] Arkar, C., Medved, S., 2005. Influence of accuracy of thermal property data of a phase change material on the result of a numerical model of a packed bed latent heat storage with spheres, *Thermochimica Acta*, Volume 438, Issues 1-2, Pages 192-201.
- [7] Assael, M.J., Antoniadis, K.D., Wakeham, W.A., 2010. Historical Evolution of the Transient Hot-Wire Technique. *International Journal of Thermophysics* 31, 1051–1072.
- [8] ASTM C1113 / C1113M - 09(2013), Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractories by Hot Wire (Platinum Resistance Thermometer Technique).
- [9] ASTM C177 – 13, Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus.
- [10] ASTM C1784 – 13, Standard Test Method for Using a Heat Flow Meter Apparatus for Measuring Thermal Storage Properties of Phase Change Materials and Products, 2013.
- [11] ASTM C518 – 10, Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus (2010).
- [12] ASTM E1269 – 11, Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry, 2011.
- [13] ASTM E1530 – 11, Standard Test Method for Evaluating the Resistance to Thermal Transmission of Materials by the Guarded Heat Flow Meter Technique.

- [14] ASTM E793 - 06, Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry, 2006.
- [15] ASTM E794 - 06(2012), Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis.
- [16] Baetens, R., Jelle, B.P., Gustavsen, A., 2010. Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings* 42, 1361–1368.
- [17] Banu, D., Feldman, D., Hawes, D., 1998. Evaluation of thermal storage as latent heat in phase change material wallboard by differential scanning calorimetry and large scale thermal testing. *Thermochimica acta* 317, 39–45.
- [18] Barreneche, C., Solé, A., Miró, L., Martorell, I., 2013. A. Inés Fernández, L.F. Cabeza, Study on differential scanning calorimetry analysis with two operation modes and organic and inorganic phase change material (PCM), *Thermochimica Acta*, Volume 553, 10 February 2013, Pages 23-26.
- [19] Bastani, A., Haghghat, F., Kozinski, J., 2014. Designing building envelope with PCM wallboards: Design tool development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31, 554–562.
- [20] Bentz, D., Turpin, R., 2007. Potential applications of phase change materials in concrete technology, *Cement and Concrete Composites* 29 (7) (2007) 527-532.
- [21] Boersma, S.L., 1955. A Theory of Differential Thermal Analysis and New Methods of Measurement and Interpretation, *Journal of The American Ceramic Society*, Volume 38, Issue 8, Pages 281-284.
- [22] Bomberg, M., Pelanne, C.M., Newton, W.S., 1985. *Analysis of Uncertainties in Calibration of a Heat Flow Meter Apparatus*. Springer.
- [23] Bomberg, M.T., Solvason, K.R., 1983. Comments on calibration and design of a heat flow meter. *Thermal insulation, materials and systems for energy conservation in the '80s*. ASTM, STP 789, 1983, p.277 – 292.
- [24] Cabeza, L.F., Castell, A., Barreneche, C., de Gracia, A., Fernández, A.I., 2011. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 1675–1695.
- [25] Cabeza, L.F., Castellón, C., Nogués, M., Medrano, M., Leppers, R., Zubillaga, O., 2007. Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings. *Energy and Buildings* 39, 113–119.
- [26] Castellón, C., Günther, E, Mehling, H., Hiebler, S., Cabeza, L.F., 2008. Determination of the enthalpy of PCM as a function of temperature using a heat-flux DSC-A study of different measurement procedures and their accuracy, *International Journal of Energy Research*, Volume 32, 2008, Pages 1258–1265.
- [27] Castellón, C., Medrano, M., Roca, J. Cabeza, L.F., Navarro, M.E., Fernández, A.I., Lázaro, A., Zalba, B., 2010. Effect of microencapsulated phase change material in sandwich panels, *Renewable Energy*, Volume 35, Issue 10, Pages 2370-2374.
- [28] Cerimele, M.M., Mansutti, D., Pistella, F., 2002. Numerical modelling of liquid/solid phase transitions: Analysis of a gallium melting test. *Computers & fluids* 31, 437–451.

- [29] Charn-Jung, K., & Kaviany, M. (1992). A numerical method for phase-change problems with convection and diffusion. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 35(2), 457-467.
- [30] Cheng, A. H. D.; Cheng, D. T., 2005. Heritage and early history of the boundary element method, *Engineering Analysis with Boundary Elements* 29 (3): 268.
- [31] Cheng, R., Wang, X., Zhang, Y., Analytical optimization of key design parameters of phase change materials used in passive building envelopes (2013) *Advanced Materials Research*, 608-609.
- [32] Cheng, W., Liu, N., Wu, W., 2012. Studies on thermal properties and thermal control effectiveness of a new shape-stabilized phase change material with high thermal conductivity. *Applied Thermal Engineering* 36, 345–352.
- [33] Chiu, J.N.W., Martin, V., 2012. Submerged finned heat exchanger latent heat storage design and its experimental verification. *Applied Energy* 93, 507–516.
- [34] Clarke, J., 2001. Preface, In *Energy Simulation in Building Design (Second Edition)*, edited by JA Clarke, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- [35] Clavier, L., Arquis, E., Caltagirone, J.P., Gobin, D., 1994. A fixed grid method for the numerical solution of phase change problems. *International journal for numerical methods in engineering* 37, 4247–4261.
- [36] Crank J. *Free and moving boundary problems*. Clarendon, 1984
- [37] Darkwa, K., O’Callaghan, P.W., 2006. Simulation of phase change drywalls in a passive solar building. *Applied Thermal Engineering* 26, 853–858.
- [38] De Gracia, A., Navarro, L., Castell, A., Cabeza, L.F., 2015. Energy performance of a ventilated double skin facade with PCM under different climates. *Energy and Buildings* 91, 37–42.
- [39] Del Barrio, E.P., Dauvergne, J.-L., 2011, A non-parametric method for estimating enthalpy-temperature functions of shape-stabilized phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54, 1268–1277.
- [40] Del Barrio, E.P., Dauvergne, J.-L., 2011, A non-parametric method for estimating enthalpy-temperature functions of shape-stabilized phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54, 1268–1277.
- [41] Diaconu, B.M., 2009. Transient thermal response of a PCS heat storage system. *Energy and Buildings* 41, 212–219.
- [42] Diarce, G., Campos-Celador, Á., Martín, K., Urresti, A., García-Romero, A., Sala, J.M., 2014. A comparative study of the CFD modeling of a ventilated active façade including phase change materials, *Applied Energy*, Volume 126, 1 August 2014, Pages 307-317
- [43] Dincer, I., Rosen, M. (2002). *Thermal Energy Storage: Systems and applications* . West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons.
- [44] Dutil, Y., Rousse, D., Lassue, S., Zalewski, L., Joulin, A., Virgone, J., Kuznik, F., Johannes, K., Dumas, J.-P., Bédécarrats, J.-P., Castell, A., Cabeza, L.F., 2014.

- Modeling phase change materials behavior in building applications: Comments on material characterization and model validation. *Renewable Energy* 61, 132–135.
- [45] E. Günther, S. Hiebler, H. Mehling, Measurement of the enthalpy of PCM, 11th International Conference on Thermal Energy Storage, Stockholm, Sweden; 06/2009
- [46] Egolf, P.W., Manz, H., 1994. Theory and modeling of phase change materials with and without mushy regions. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 37, 2917–2924.
- [47] Entrop, A.G., Brouwers, H.J.H., Reinders, A.H.M.E., 2011. Experimental research on the use of micro-encapsulated Phase Change Materials to store solar energy in concrete floors and to save energy in Dutch houses. *Solar Energy* 85, 1007–1020.
- [48] Fan, L., Khodadadi, J.M., 2011. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 24–46.
- [49] Fan, L.-W., Fang, X., Wang, X., Zeng, Y., Xiao, Y.-Q., Yu, Z.-T., Xu, X., Hu, Y.-C., Cen, K.-F., 2013. Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials. *Applied Energy* 110, 163–172.
- [50] Farid, M., Khudhair, A. M., Razack, S. A., Al - Hallaj, S. (2004). A Review on Phase Change Energy Storage: Materials and Applications, *Energy Conversion and Management* ( 45: 9 - 10), pp. 1597 – 1615.
- [51] Fauzi, H., Metselaar, H.S.C., Mahlia, T.M.I., Silakhori, M., Nur, H., 2013. Phase change material: Optimizing the thermal properties and thermal conductivity of myristic acid/palmitic acid eutectic mixture with acid-based surfactants. *Applied Thermal Engineering* 60, 261–265.
- [52] Feldman, D., Banu, D., Hawes, D., Ghanbari, E., 1991. Obtaining an energy storing building material by direct incorporation of an organic phase change material in gypsum wallboard. *Solar energy materials* 22, 231–242.
- [53] Felix Regin, A., Solanki, S.C., Saini, J.S., 2009. An analysis of a packed bed latent heat thermal energy storage system using PCM capsules: Numerical investigation. *Renewable Energy* 34, 1765–1773. doi:10.1016/j.renene.2008.12.012
- [54] Foong, C.W., Nydal, O.J., Løvseth, J., 2011. Investigation of a small scale double-reflector solar concentrating system with high temperature heat storage. *Applied Thermal Engineering* 31, 1807–1815.
- [55] Franquet, E., Gibout, S., Bédécarrats, J.-P., Haillet, D., Dumas, J.-P., 2012. Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments. *Thermochimica Acta* 546, 61–80.
- [56] Gear, C.W., Automatic integration of ordinary differential equations, (1971) *Communications of the ACM*, 14 (3), pp. 176-179.
- [57] Gruse, W.A., and D.R. Stevens, *The Chemical Technology of Petroleum*, McGraw-Hill, New York, 1942.



- [58] Günther, E., Hiebler, S., Mehling, H., 2006. Determination of the heat storage capacity of PCM and PCM-objects as a function of temperature, in: Proceedings of the Tenth International Conference of Thermal Energy Storage, Ecostock.
- [59] Günther, E., Hiebler, S., Mehling, H., Redlich, R., 2009. Enthalpy of Phase Change Materials as a Function of Temperature: Required Accuracy and Suitable Measurement Methods. *International Journal of Thermophysics* 30, 1257–1269.
- [60] Gupta, S.C., 2003. The classical Stefan problem basic concepts, modelling, and analysis. Elsevier, Amsterdam; Boston.
- [61] Hadorn J.C., 2005. Thermal energy storage for solar and low energy buildings. Universitat de Lleida.
- [62] Haines J.P., Principles of thermal analysis and calorimetry, Royal society of chemistry, Chapter 3. Differential Thermal analysis and differential scanning calorimetry, P. G. Lane.
- [63] Haitian Yang, Yiqian He, Solving heat transfer problems with phase change via smoothed effective heat capacity and element-free Galerkin methods, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Volume 37, Issue 4, April 2010, Pages 385-392
- [64] Hale, D.V., Hoover, M.J., O'Neill, M.J., 1971. Phase change materials handbook, NASA contractor report.
- [65] Harald Mehling, H.-P. Ebert, P. Schossig, Development of standards for materials testing and quality control of PCM, Conference: 7th IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, France, 2006, Dinan, France.
- [66] Hauer, A., Mehling, H. Schossig, P., Yamaha, M., Japan, Cabeza, L., Spain, Martin, V., Setterwall, F., 2005. Advanced thermal energy storage through phase change materials and chemical reactions – Feasibility studies and demonstration projects, Final report, International Energy Agency implementing agreement on Energy Conservation through Energy Storage, Annex 17.
- [67] Hawes, D.W., Banu, D., Feldman, D., 1989. Latent heat storage in concrete. *Solar energy materials* 19, 335–348.
- [68] Hawes, D.W., Banu, D., Feldman, D., 1990. Latent heat storage in concrete. II. *Solar energy materials* 21, 61–80.
- [69] Hawes, D.W., Banu, D., Feldman, D., 1992. The stability of phase change materials in concrete. *Solar energy materials and solar cells* 27, 103–118.
- [70] Hawlader M.N.A, Uddin M.S, Zhu H.J., 2000. Preparation and evaluation of a novel solar storage material: microencapsulated paraffin. *International Journal of Solar Energy*;22:227–38.
- [71] Hawlader, M.N.A., Uddin, M.S., Khin, M.M., 2003. Microencapsulated PCM thermal-energy storage system. *Applied energy* 74, 195–202.

- [72] He, B., Martin, V., Setterwall, F., 2004. Phase transition temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials, *Energy*, Volume 29, Issue 11, September 2004, Pages 1785-1804.
- [73] Healy, J.J., de Groot, J.J., Kestin, J. The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity (1976) *Physica B+C*, 82 (2), pp. 392-408.
- [74] Hed, G., Bellander, R., 2006. Mathematical modelling of PCM air heat exchanger. *Energy and Buildings* 38, 82–89.
- [75] Hong Ye, Linshuang Long, Haitao Zhang, Ruqiang Zou, The performance evaluation of shape-stabilized phase change materials in building applications using energy saving index, *Applied Energy*, Volume 113, January 2014, Pages 1118-1126.
- [76] Hu, H., Argyropoulos, S.A., 1996. Mathematical modelling of solidification and melting: a review, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 4 (1996), pp. 371–396.
- [77] Hunger, M., 2010. An integral modeling concept for ecological self-compacting concrete, Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands.
- [78] Hunger M. and Brouwers H.J.H, 2009. Private communications.
- [79] Hunger, M., Brouwers, H.J.H., 2008. Natural Stone Waste Powders Applied to SCC Mix Design, *Restoration of Buildings and Monuments* 14 (2) (2008) 131-140.
- [80] Hunger, M., Entrop, A.G., Mandilaras, I., Brouwers, H.J.H., Founti, M., 2009. The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated Phase Change Materials, *Cement and Concrete Composites*, Volume 31, Issue 10, Pages 731-743.
- [81] Hüsken, G., Brouwers, H.J.H., A new mix design concept for earth-moist concrete: A theoretical and experimental study, *Cement and Concrete Research* 38, 1246-1259.
- [82] Idelsohn, S., Storti, M., Crivelli, L., 1994. Numerical methods in phase-change problems, *Archives of Computational Methods in Engineering*, 1 (1994), pp. 49–74.
- [83] IEA (2008), Energy efficiency requirements in building codes, energy efficiency policies for new buildings. OECD/IEA, France.
- [84] IEA (2013), Modernizing building energy codes to secure our global energy future.
- [85] Inaba, H., Tu, P., 1997. Evaluation of thermophysical characteristics on shape-stabilized paraffin as a solid-liquid phase change material, *Heat and Mass Transfer*, Volume 32, Issue 4, pp 307-312.
- [86] Incropera, F.P., DeWitt, D.P., 1981 *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 2nd Edition, Wiley.
- [87] ISO 11357-3:2011, *Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*, 2011.
- [88] ISO 11357-4:2005, *Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 4: Determination of specific heat capacity*, 2005.
- [89] ISO 8301:1991, *Thermal insulation - Determination of steady-state thermal resistance and related properties - Heat flow meter apparatus*.

- [90] ISO 8302:1991, Thermal insulation - Determination of steady-state thermal resistance and related properties - Guarded hot plate apparatus.
- [91] ISO 8894-1:2010, Refractory materials - Determination of thermal conductivity - Part 1: Hot-wire methods (cross-array and resistance thermometer).
- [92] ISO 8894-2:2007, Refractory materials - Determination of thermal conductivity - Part 2: Hot-wire method (parallel).
- [93] ISO 9251:1987, Thermal insulation - Heat transfer conditions and properties of materials – Vocabulary.
- [94] Jason P. Barbour and Douglas C. Hittle, Modeling Phase Change Materials With Conduction Transfer Functions for Passive Solar Applications, *J. Sol. Energy Eng.* 128(1), 58-68 (Mar 16, 2005) (11 pages)
- [95] JCGM 100:2008, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, Document produced by Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology.
- [96] Johnson, T. E., 1977. Lightweight thermal storage for solar heated buildings, *Solar Energy*, Volume 19, Issue 6, Pages 669-675.
- [97] Joulin, A., Younsi, Z., Zalewski, L., Lassue, S., Rouse, D.R., Cavrot, J.-P., 2011. Experimental and numerical investigation of a phase change material: Thermal-energy storage and release. *Applied Energy* 88, 2454–2462.
- [98] Joulin, A., Younsi, Z., Zalewski, L., Rouse, D.R., Lassue, S., 2009. A numerical study of the melting of phase change material heated from a vertical wall of a rectangular enclosure. *International Journal of Computational Fluid Dynamics* 23, 553–566.
- [99] Joulin, A., Zalewski, L., Lassue, S., Naji, H., 2014. Experimental investigation of thermal characteristics of a mortar with or without a micro-encapsulated phase change material. *Applied Thermal Engineering* 66, 171–180.
- [100] Kalaiselvam, S., Veerappan, M., Arul Aaron, A., Iniyan, S., 2008. Experimental and analytical investigation of solidification and melting characteristics of PCMs inside cylindrical encapsulation. *International Journal of Thermal Sciences* 47, 858–874.
- [101] Kalnæs, S.E., Jelle, B.P., 2015. Phase change materials and products for building applications: A state-of-the-art review and future research opportunities. *Energy and Buildings* 94, 150–176.
- [102] Kan, H., Udaykumar, H. S., Shyy, W., & Tran-Son-Tay, R. (1996). Simulation of multiphase dynamics by a mixed eulerian-lagrangian approach. Paper presented at the American Society of Mechanical Engineers.
- [103] Karaipekli, A., Sarı, A., 2008. Capric–myristic acid/expanded perlite composite as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage. *Renewable Energy* 33, 2599–2605.
- [104] Kavouri, S., Personal communications, 2013.
- [105] Kenisarin, M.M., 2014. Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. A review. *Solar Energy* 107, 553–575.

- [106] Khudhair, A.M., Farid, M.M., 2008. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials, *Energy Conversion and Management* 45, 263-275.
- [107] Kontogeorgos, D., Founti, M., 2010. Numerical investigation of simultaneous heat and mass transfer mechanisms occurring in a gypsum board exposed to fire conditions, *Applied Thermal Engineering*, Volume 30, Issues 11–12, August 2010, Pages 1461-1469.
- [108] Koschenz, M., Lehmann, B., 2004. Development of a thermally activated ceiling panel with PCM for application in lightweight and retrofitted buildings. *Energy and Buildings* 36, 567–578.
- [109] Kosny J. 2006/07 Field Testing of Cellulose Fiber Insulation Enhanced with Phase Change Material, Oak Ridge National , Laboratory report - ORNL/TM-2007/186; September 2008.
- [110] Kosny, J., Kossecka, E., Brzezinski, A., Tleoubaev, A., Yarbrough, D., 2012. Dynamic thermal performance analysis of fiber insulations containing bio-based phase change materials (PCMs). *Energy and Buildings* 52, 122–131.
- [111] Kosny, J., Shukla, N., Fallahi, A., 2013. Cost Analysis of Simple Phase Change Material-Enhanced Building Envelopes in Southern U.S. Climates, 2013, US Department of energy, Energy efficiency and renewable energy.
- [112] Kosny, J., Stovall, T., Yarbrough, D., Dynamic heat flow measurements to study the distribution of phase-change material in an insulation matrix, (2010) Proceedings of the 30th International Thermal Conductivity Conference and the 18th International Thermal Expansion Symposium, *Thermal Conductivity 30/Thermal Expansion* 18, pp. 622-631.
- [113] Kosny, J., Yarbrough, D., Petrie, T., Mohiuddin, S.A., 2008. Performance of thermal insulation containing microencapsulated phase change material. Presented at the 17th International Thermal Expansion Symposium, ITES17, pp. 109–119.
- [114] Kosny, J., Yarbrough, D., Petrie, T.W., Syad, A., 2007. Performance of thermal insulation containing microencapsulated phase change material, in: Proceedings of 29th International Thermal Conductivity Conference, 24–27 June 2007, Birmingham, AL, USA, 2007.
- [115] Kosny, J., Yarbrough, D.W., Petrie, T., Mohiuddin, S.A., Performance of thermal insulation containing microencapsulated phase change material (2008), Proceedings of the 29th International Thermal Conductivity Conference, ITCC29 and the Proceedings of the 17th International Thermal Expansion Symposium, ITES17, pp. 109-119.
- [116] Kravvaritis, E.D., Antonopoulos, K.A., Tzivanidis, C., 2010. Improvements to the measurement of the thermal properties of phase change materials. *Measurement Science and Technology* 21, 045103.
- [117] Kravvaritis, E.D., Antonopoulos, K.A., Tzivanidis, C., 2011. Experimental determination of the effective thermal capacity function and other thermal properties for various phase change materials using the thermal delay method. *Applied Energy* 88, 4459–4469.

- [118] Kuznik, F., David, D., Johannes, K. Roux, J.J., 2011. A review on phase change materials integrated in building walls, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 15, Issue 1, Pages 379-39.
- [119] Kuznik, F., Virgone, J., Johannes, K., 2011. In-situ study of thermal comfort enhancement in a renovated building equipped with phase change material wallboard, *Renewable Energy*, Volume 36, Issue 5, Pages 1458-1462.
- [120] Kuznik, F., Virgone, J., Noel, J., 2008. Optimization of a phase change material wallboard for building use. *Applied Thermal Engineering* 28, 1291–1298.
- [121] Kuznik, F., Virgone, J., Roux, J.-J., 2008. Energetic efficiency of room wall containing PCM wallboard: A full-scale experimental investigation. *Energy and Buildings* 40, 148–156. doi:10.1016/j.enbuild.2007.01.022
- [122] Lacroix, M. (1989). Computation of heat transfer during melting of a pure substance from an isothermal wall. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, 15(2), 191-210.
- [123] Lazaro, A., Peñalosa, C., Solé, A., Diarce, G., Haussmann, T., Fois, M., Zalba, B., Gschwander, S., Cabeza, L.F., 2013. Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter. *Applied Energy* 109, 415–420
- [124] Leclercq, D., They, P., Apparatus for simultaneous temperature and heat-flow measurements under transient conditions, (1983) *Review of Scientific Instruments*, 54 (3), pp. 374-380.
- [125] Li, C. -, Garimella, S. V., & Simpson, J. E. (2003). Fixed-grid front-tracking algorithm for solidification problems, part II: Directional solidification with melt convection. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, 43(2), 143-166.
- [126] Loudon, A.G., Summertime temperatures in buildings without air conditioning, *Journal of the insulation of heating and ventilation engineers*, vol. 37, pp. 280-292.
- [127] Mandilaras, I., Stamatidou, M., Katsourinis, D., Zannis, G., Founti, M., 2013. Experimental thermal characterization of a Mediterranean residential building with PCM gypsum board walls, *Building and Environment*, Volume 61, Pages 93-103.
- [128] Mehling H, Cabeza L.F., 2007. Phase change materials and their basic properties. In: Paksoy HO, editor. *Thermal energy storage for sustainable energy consumption: fundamentals, case studies and design*. Kluwer Academic Publishers Group, p. 257–78.
- [129] Mehling H, Cabeza L.F., 2008. *Heat and cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and applications*. Springer.
- [130] Mehling, H., Cabeza, L.F., Yamana, M., 2007. Phase change materials: application fundamentals, in: H.Ö. Pakso (Ed.), *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*, Springer.
- [131] Mehling, H., Ebert, H.P., Schossig, P., 2006. Development of standards for materials testing and quality control of PCM. Presented at the 7th IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, France.

- [132] Mehling, H., Günther, E., Hiebler, S., Cabeza, L.F., Castellón, C., 2009. A new measurement and evaluation method for DSC of PCM samples, in: Proceedings of Effstock-11th International Conference on Energy Storage, Stockholm, Sweden.
- [133] Mehrali, M., Latibari, S.T., Mehrali, M., Indra Mahlia, T.M., Cornelis Metselaar, H.S., Naghavi, M.S., Sadeghinezhad, E., Akhiani, A.R., 2013. Preparation and characterization of palmitic acid/graphene nanoplatelets composite with remarkable thermal conductivity as a novel shape-stabilized phase change material. *Applied Thermal Engineering* 61, 633–640.
- [134] Memon, S.A., 2014. Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31, 870–906.
- [135] Minkowycz, W., Sparrow, E. M., 1997. *Advances In Numerical Heat Transfer (Vol 1)*, Chapter 9, An overview of numerical methods for solving phase change problems. Voller, V. R., pages 347-348.
- [136] Mitalas, G.P., Calculation of transient heat flow through walls and roofs, *ASHRAE Transactions*, Vol. 74, Part II, pp. 182-188.
- [137] Modarresi, A., & Sadrameli, S. M. (2004). Modeling and simulation of a phase change regenerator system. *Heat Transfer Engineering*, 25(4), 45-53.
- [138] Najjar, A., Hasan, A., 2008. Modeling of greenhouse with PCM energy storage. *Energy Conversion and Management* 49, 3338–3342.
- [139] Neumann, F., 1912. In *die partiellen differentielgleichungen der physic*, Vol. 2, p. 117. B. Riemann, H. Weber, F. Viweg, Braunschweig (1912)
- [140] Paksoy HO., 2007. *Thermal energy storage for sustainable energy consumption: fundamentals, case studies and design*. Kluwer Academic Publishers Group.
- [141] Pasupathy, A., Velraj, R., Seeniraj, R.V., 2008. Phase change material-based building architecture for thermal management in residential and commercial establishments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12, 39–64.
- [142] Patankar, S.V., 1980. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Series in communicational methods in mechanics and thermal sciences, McGraw-Hill Book Company.
- [143] Pielichowska, K., Pielichowski, K., 2014. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*.
- [144] Plum, N.M., 1950. The predetermination of water requirement and optimum grading of concrete: Under various conditions. Studie Nr. 3. Copenhagen, The Danish National Institute of Building Research - Statens Byggeforskningsinstitut: 96.
- [145] Poirier, D., & Salcudean, M. (1986). On numerical methods used in mathematical modeling of phase change in liquid metals. Paper presented at the American Society of Mechanical Engineers..
- [146] Pomianowski, M., Heiselberg, P., Jensen, R.L., Cheng, R., Zhang, Y., 2014. A new experimental method to determine specific heat capacity of inhomogeneous concrete material with incorporated microencapsulated-PCM. *Cement and Concrete Research* 55, 22–34.

- [147] Price, P.H., Slack, M.R., 1954. The effect of latent heat on numerical solutions of the heat flow equation. *British Journal of Applied Physics* 5, 285.
- [148] Py, X., Olives, P., Mauran, S., 2001. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material, *Heat and Mass Transfer* 44 (14), 2727–2737.
- [149] Qin, P., Yang, R., Zhang, Y., Lin, K., 2003. Thermal performance of shape-stabilized phase-change materials, *Qinghua Daxue Xuebao/Journal of Tsinghua University*, 43 (6), pp. 833-835.
- [150] RAL – GZ 896, 2013. Quality and testing specifications for Phase Change Materials, German Institute for quality assurance and certification.
- [151] Rangaiah, G. P., & Bonilla-Petriciolet, A. (2013). Multi-objective optimization in chemical engineering: Developments and application. Tarafder, A. (2013). Modeling and multi-objective optimization of a chromatographic system Chapter 13
- [152] Ryu, H. W., Woo, S. W. Shin, B. C., Kim, S.D. (1992). Prevention of Supercooling and Stabilization of Inorganic Salt Hydrates as Latent Heat - Storage Materials”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (27: 2), 161 - 172 .
- [153] Schossig, P., Henning, H., Gschwander, S., Haussmann, T., 2005. Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 89, 297–306.
- [154] Seber, G. A. F., and C. J. Wild. *Nonlinear Regression*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2003.
- [155] Shamsundar, N., & Sparrow, E. M. (1975). Analysis of multidimensional conduction phase change via the enthalpy model. *Journal of Heat Transfer*, 97 Ser C(3), 333-340.
- [156] Shapiro M. M., Banu D., Hawes D, Andrejko D. S. and Hayes J. (Eds.), pp. 48–58, American. and Feldman D. (1987) PCM thermal storage in wallboard. In Proc . Twelfth National Passive Solar Conf., 11 – 16 July, Portland, Oregon Solar Energy Society.
- [157] Shapiro, M.M., Feldman, D., Hawes, D., and Banu, D., in: Proc. Solar/87: Joint Conference of ASES and SESCI. Portland, OR, July 12 16, 1987, pp. 45-58.
- [158] Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R., Buddhi, D., 2009. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 318–345.
- [159] Shazim Ali Memon, Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 31, March 2014, Pages 870-906.
- [160] Sheen Shiowshuh, Hayakawa Kan-Ichi, Finite difference simulation for heat conduction with phase change in an irregular food domain with volumetric change, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 34, Issue 6, June 1991.
- [161] Shukla, N., Cao, P., Abhari, R., Kosny, J., Lab-scale dynamic thermal testing of PCM-enhanced building materials, (2014) ASTM Special Technical Publication, 1574 STP, pp. 142-154.

- [162] Shukla, N., Fallahi, A., Kosny, J., 2012. Performance characterization of PCM impregnated gypsum board for building applications. *Energy Procedia* 30, 370–379. doi:10.1016/j.egypro.2012.11.044
- [163] Shukla, N., Fallahi, A., Kosny, J., Performance characterization of PCM impregnated gypsum board for building applications (2012), *Energy Procedia*, 30, pp. 370-379.
- [164] Soares, N., Gaspar, A.R., Santos, P., Costa, J.J., 2014. Multi-dimensional optimization of the incorporation of PCM-drywalls in lightweight steel-framed residential buildings in different climates. *Energy and Buildings* 70, 411–421.
- [165] Solomon, G. R., Karthikeyan, S., Velraj, R., 2013. Sub cooling of PCM due to various effects during solidification in a vertical concentric tube thermal storage unit, *Applied Thermal Engineering*, Volume 52, Issue 2, 15 April 2013, Pages 505-511.
- [166] Solomon, G. R., Velraj, R., 2013. Analysis of the heat transfer mechanisms during energy storage in a Phase Change Material filled vertical finned cylindrical unit for free cooling application, *Energy Conversion and Management*, Volume 75, November 2013, Pages 466-473.
- [167] Stefan, J., *Über einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung*, S. -B. Wien. Akad. Mat. Natur., 98, 1889, pp. 173-184.
- [168] Steinhart, J.S., Hart, S.R., 1968. Calibration curves for thermistors, in: *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. Elsevier, pp. 497–503.
- [169] Stephenson, D.G., Mitalas, G.P., 1971. Calculation of heat conduction transfer functions for multilayer slabs, *ASHRAE Transactions*, 77 (2) (), pp. 117–126.
- [170] Stovall TK, Tomlinson JJ. What Are The Potential Benefits of Including Latent Storage in Common Wallboard? *Journal of Solar Energy Engineering* 1995; 117, p. 318-325.
- [171] Stritih, U., Novak, P., 1996. Solar heat storage wall for building ventilation, *Renewable Energy*, Volume 8, Issues 1–4, Pages 268-271.
- [172] Telkes, M., 1974. Storage of solar heating/cooling. *ASHRAE Transactions*, Vol. 80, Part II.
- [173] Tleoubaev, A., Brzezinski, A., Braga, L.C., n.d. Accurate Simultaneous Measurements of Thermal Conductivity and Specific Heat of Rubber, Elastomers, and Other Materials for the 12th Brazilian Rubber.
- [174] Tomlinson J, Jotshi C and Goswami D., Solar thermal energy storage in phase change materials, *Proceedings of Solar '92: The American Solar Energy Society Annual Conference*, Cocoa Beach, FL; June 15-18 1992.
- [175] Tong, X.C., 2011. Characterization Methodologies of Thermal Management Materials, in: *Advanced Materials for Thermal Management of Electronic Packaging*. Springer New York, New York, NY, pp. 59–129.
- [176] Trelles, J., Lattimer, B.Y., Modelling thermal degradation of composite materials, (2007) *Fire and Materials*, 31 (2), pp. 147-171.



- [177] Trigui, A., Karkri, M., Krupa, I., 2014. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage properties of LDPE/wax as a shape-stabilized composite phase change material. *Energy Conversion and Management* 77, 586–596.
- [178] Tyagi, V.V., Buddhi, D., 2007. PCM thermal storage in buildings: A state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1146–1166.
- [179] Tyagi, V.V., Kaushik, S.C., Tyagi, S.K., Akiyama, T., 2011. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 1373–1391.
- [180] Tzivanidis, C., Antonopoulos, K.A., Kravvaritis, E.D., 2012. Parametric analysis of space cooling systems based on night ceiling cooling with PCM-embedded piping. *International Journal of Energy Research* 36, 18–35.
- [181] Urresti, A., Sala, J.M., García-Romero, A., Diarce, G., Escudero, C., 2012. Validation of heat transfer models for PCMs with a conductivimeter. *Energy Procedia* 30, 395–403.
- [182] Voller, V. R. (1985). Implicit finite-difference solutions of the enthalpy formulation of stefan problems. *IMA Journal of Numerical Analysis*, 5(2), 201-214.
- [183] Voller, V. R., Cross, M., & Markatos, N. C. (1987). Enthalpy method for convection/diffusion phase change. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 24(1), 271-284.
- [184] Voller, V., & Cross, M. (1981). Accurate solutions of moving boundary problems using the enthalpy method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 24(3), 545-556.
- [185] Voller, V.R., Swaminathan, C.R., General source-based method for solidification phase change, (1991) *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, 19 (2), pp. 175-189.
- [186] Voller, V.R., Swaminathan, C.R., Thomas, B.G., 1990. Fixed grid techniques for phase change problems: a review. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 30, 875–898.
- [187] Wakeham, W.A., and Assael M.J., 1999. Thermal conductivity measurement. In: Webster J.G., ed. 1999. *Measurement, instrumentation and sensors*. CRC Press LLC. Chapter 33
- [188] Wang, J., Xie, H., Xin, Z., 2008. Thermal properties of heat storage composites containing multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics* 104, 113537.
- [189] Xiang, J., Drzal, L.T., 2011. Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) in improving thermal conductivity of paraffin wax-based phase change material. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, 1811–1818.
- [190] Yang, H., He, Y., 2010. Solving heat transfer problems with phase change via smoothed effective heat capacity and element-free Galerkin methods. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 37, 385–392.

- [191] Yang, X.H., Lu, T.J., Kim, T., 2011. Temperature effects on the effective thermal conductivity of phase change materials with two distinctive phases. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 38, 1344–1348.
- [192] Ye, H., Ge, X.S., 2000. Preparation of polyethylene–paraffin compound as a form-stable solid–liquid phase change material, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 64 (1), 3744–3748.
- [193] Yinping, Z., Yi, J., 1999. A simple method, the-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Measurement Science and Technology* 10, 201.
- [194] Yokoyama, Hirokazu. “Thermal Conductivity of Polyimide Film at Cryogenic Temperature.” *Cryogenics* 35, no. 11 (1995): 799–800.
- [195] Younsi, Z., Zalewski, L., Rouse, D., Joulin, A., Lassue, S., 2008. Thermophysical characterization of phase change materials with heat flux sensors. *Proceedings of Eurotherm, The Netherlands*.
- [196] Yuan, Y., Zhang, N., Tao, W., Cao, X., He, Y., 2014. Fatty acids as phase change materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29, 482–498.
- [197] Zalba, B., Marín, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H., 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied thermal engineering* 23, 251–283.
- [198] Zhang, D., Li, Z., Zhou, J., Wu, K., 2004. Development of thermal energy storage concrete. *Cement and Concrete Research* 34, 927–934. doi:10.1016/j.cemconres.2003.10.022
- [199] Zhang, Y., Lin, K., Jiang, Y., Zhou, G., 2008. Thermal storage and nonlinear heat-transfer characteristics of PCM wallboard. *Energy and Buildings* 40, 1771–1779.
- [200] Zhu, N., Ma, Z., Wang, S., 2009. Dynamic characteristics and energy performance of buildings using phase change materials: A review. *Energy Conversion and Management* 50, 3169–3181.

## List of symbols and abbreviations

### Abbreviations

AD	Analoge to digital, pp. 52
ADC	Analoge to digital converter, pp. 78
ASTM	American Society for Testing and Materials, pp. 2
AWG	American wire gauge, pp.79
BDF	Backward differentiation formula, pp. 141
CA	Capric acid, pp. 23
CMRR	Common mode rejection rate, pp. 84
COP	Coefficient of performance, pp. 77
CSTB	Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, pp. 115
CTF	Conduction transfer coefficients, pp. 106
DAQ	Data acquisition, pp. 78
DAS	Data acquisition system, pp. 78
DC	Direct current, pp. 78
DHFMA	Dynamic heat flow meter apparatus, pp. 6
DIN	Deutsches Institut für Normung, pp. 115
DMM	Digital multimeter, pp. 78
DSC	Differential scanning calorimetry, pp. 7
EPS	Expanded polystyrene, pp. 88
EU	European union, pp. 27
GHP	Guarded hot plate, pp. 29
HFMA	Heat flow meter apparatus, pp. 30
HFS	Heat flux sensor, pp. 84
IEA	International energy agency, pp. 4
IMSL	International Mathematics and Statistics Library, pp. 141
ISE	Institute for solar enetgy, pp. 71
ISO	International organization for standardization, pp. 8
LA	Lauric acid, pp. 23
MA	Myristic acid, pp. 23
NMRR	Normal mode rejection rate, pp. 84
NTC	Negative temperature coefficient, pp. 79
P	Proportional, pp. 76
PA	Palmitic acid, pp.23
PC	Personal computer, pp. 32
PCE	Polycarboxylate ether, pp. 112

PCM	Phase change material, pp. 1
PFA	Perfluoroalkoxy, pp. 82
PI	Proportional - integral, pp. 76
PID	Proportional - integral - derivative, pp. 76
PLC	Power line cycle, pp. 81
PVC	Polyvinyl chloride, pp. 75
PWM	Pulse width modulation, pp. 76
RAL	The Reichsausschus für Lieferbedingugnen, pp. 5
RTD	Resistance temperature detector, pp. 79
SCC	Self compacted concrete, pp. 112
SCPI	Standard Commands for Programmable Instruments
SS - PCM	Shape stabilized PCM, pp. 3
VDC	DC voltage, pp. 77
ZAE	Zentrum für Angewandte Energieforschung, pp. 5

### Roman

$c_p$	Specific heat capacity	J/(kgK)
$h$	Specific enthalpy	J/kg
$T$	Temperature	°C
$q$	Heat flow per square meter	W/m <sup>2</sup>
$L$	Specific latent heat	J/kg
$Q$	Thermal energy	J
$m$	Mass	kg
$c_{eff}$	Effective heat capacity	J/(kgK)
$S$	Calibration factor	W/(m <sup>2</sup> V)
$E$	Voltage	V
$d$	Derivative operator	
$e$	relative error	%
$Len$	Length of specimen	mm
$d$	Thickness	mm
$R$	Electrical restistanve	Ohm
$f$	fraction	
$df$	decrement factor	
$MF$	modifying factor	
$t$	Time	s
$Bi$	Biot number	
$Bi_{mod}$	Modified Biot number	
$m_{th}$	Thermal mass	J/K
$A$	area	m <sup>2</sup>
$k$	Thermal conductivity	W/(mK)
$P$	Packing fraction	
$\phi_P$	Open porosity	% v/v

WA	Water absorption	% m/m
u	velocity	m/s
RSS	Residual sum of squares	
$R^2$	Coefficient of determination	

### Greek

$\partial$	partial derivative operator	
$\Delta$	Difference operator	
$\delta$	Dirac function	
$\beta$	DSC heating rate	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$
$\Lambda$	Thermal conductance	$\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$
$\lambda$	Thermal conductivity	$\text{W}/(\text{mK})$
$\rho$	density	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\phi$	time lag	rad

### Subscripts

liq	liquid
sol	solid
ph	phase change
m	mean
h	hot
c	cold
1D	One dimensional
3D	Three dimensional
DMM	Digital multimeter
stab	stability
s	solid
l	liquid
eff	effective
ref	reference
ins	insulation
con	convection
min	minimum
max	maximum
x	x direction



## Εκτενής περίληψη

### Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Έχουν περάσει περισσότερα από σαράντα χρόνια από τότε που υπό την αιγίδα της αμερικανικής Εθνικής Υπηρεσίας Αεροναυτικής και Διαστήματος (NASA) έλαβε χώρα η πρώτη εκτενής μελέτη σχετικά με τα Υλικά Αλλαγής Φάσης (ΥΑΦ). Το αποτέλεσμα ήταν μια έκθεση με τίτλο «Εγχειρίδιο Υλικών Αλλαγής Φάσης», που αφορούσε μια κατηγορία υλικών με τη «μοναδική ικανότητα να απορροφάει και να απελευθερώνει μεγάλες ποσότητες θερμότητας χωρίς αξιόλογη μεταβολή της θερμοκρασίας» [64]. Σχεδόν είκοσι χρόνια νωρίτερα η Δρ. Maria Telkes, είχε σχεδιάσει και κατασκευάσει την πρώτη τεκμηριωμένη εφαρμογή των ΥΑΦ για την παθητική ηλιακή θέρμανση ενός σπιτιού στο Ντόβερ της Μασαχουσέτης [43].

Συχνά αναφερόμενη ως «μία από τις πιο προηγμένες ενεργειακές τεχνολογίες για την βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και της αειφορίας των κτιρίων» [179] και [200], η τεχνολογία των ΥΑΦ δεν είναι καινούργια. Η ιδέα της χρησιμοποίησης υλικών αλλαγής φάσης για την ρύθμιση μίας σταθερής θερμοκρασίας είναι τουλάχιστον τόσο παλιά όσο και το ψυγείο πάγου. Ωστόσο, η τεχνολογία της ενσωμάτωσης των υλικών αλλαγής φάσης στη δομή του κτιρίου είναι μάλλον πρόσφατη. Ξεκίνησε στα τέλη της δεκαετίας του 1970 με τη διερεύνηση της ενσωμάτωσης των ΥΑΦ σε σκυρόδεμα [67], [68] και [69]. Στη δεκαετία του '80 και του '90 οι μελέτες εντάθηκαν και επεκτάθηκαν σε πολλά στοιχεία της δομής του κτιρίου, όπως γυψοσανίδες, επιχρίσματα, στοιχεία σκίασης κλπ. Λίγο μετά την αλλαγή της χιλιετίας, η συνεργασία ερευνητικών ιδρυμάτων με βιομηχανικούς εταίρους οδήγησε σε διάφορα εμπορικά διαθέσιμα οικοδομικά υλικά με ενσωματωμένα ΥΑΦ που ακολουθήθηκαν από αρκετά έργα επίδειξης.

Από τότε, η τεχνολογία των δομικών υλικών με ενσωματωμένα ΥΑΦ έγινε αντικείμενο εκτεταμένης θεωρητικής και πειραματικής έρευνας. Ωστόσο, παρά τα αποδεδειγμένα πλεονεκτήματα και την επίλυση των αρχικών δυσκολιών για την παραγωγή ΥΑΦ με κατάλληλο θερμοκρασιακό εύρος και μεγάλη διάρκεια ζωής, η δυναμική για την ευρεία εφαρμογή τους είναι ακόμα πολύ αργή. Αυτό βέβαια, δεν σημαίνει σε καμία περίπτωση ότι η τεχνολογία αυτή απέτυχε. Απλά δείχνει ότι τα πλεονεκτήματα των δομικών στοιχείων με ΥΑΦ ήρθαν μαζί με μια σειρά από προκλήσεις, όπως η απουσία κατάλληλων μεθόδων χαρακτηρισμού και η έλλειψη επικυρωμένων αριθμητικών μοντέλων, οι οποίες ενδεχομένως να είχαν υποτιμηθεί.

Τώρα, σχεδόν 15 χρόνια μετά την εισαγωγή των πρώτων εμπορικών προϊόντων, ο «κόσμος των ΥΑΦ» αλλάζει. Κατάλληλες μέθοδοι δοκιμών για τις ιδιότητες των δομικών στοιχείων, οι οποίες αναμένονταν εδώ και αρκετό καιρό, τυποποιούνται. Επιπλέον,

αναπτύσσονται έννοιες και εργαλεία μοντελοποίησης και σχεδιασμού [31], [164] και [19], τα οποία καθιστούν τις προηγούμενες προσεγγίσεις «δοκιμής και σφάλματος» ξεπερασμένες. Η παρούσα εργασία αποτελεί συνεισφορά στη συνεχώς αυξανόμενη εμπειρία για την επιτυχημένη ενσωμάτωση των ΥΑΦ στην κτιριακή δομή ώστε να γίνει η τεχνολογία αυτή πραγματικά "μία από τις πιο προηγμένες ενεργειακές τεχνολογίες στην ενίσχυση της ενεργειακής απόδοσης και της αειφορίας των κτιρίων".

### **Ορισμός και ιστορικά στοιχεία**

Τα ΥΑΦ είναι εξ ορισμού «υλικά τα οποία αλλάζουν την κατάστασή τους από στερεό σε υγρό ή μεταξύ δύο διαφορετικών στερεών κρυσταλλικών δομών σε ένα καθορισμένο θερμοκρασιακό εύρος. Αυτή η διαδικασία είναι αντιστρεπτή και μπορεί να αξιοποιηθεί για θέρμο-τεχνικούς σκοπούς .[150].

Οι πρώτες προσπάθειες για τη βελτίωση της θερμικής άνεσης στα κτίρια με την αξιοποίηση της λανθάνουσας θερμότητας των ΥΑΦ σχετίζονταν με τη χρήση ανόργανων υλικών σε δεξαμενές αποθήκευσης και μακρο-κάψουλες [172] και [96]. Σύντομα έγινε αντιληπτό ότι αυτή η προσέγγιση είχε σημαντικούς περιορισμούς όπως η ισχυρή υπόψυξη και ο διαχωρισμός των φάσεων των ένυδρων αλάτων, η χαμηλή επιφάνεια συναλλαγής θερμότητας και ο κίνδυνος καταστροφής των ΥΑΦ κατά τη χρήση του κτιρίου.

Στη δεκαετία του 1990, σε μια προσπάθεια να ξεπεραστούν τα παραπάνω προβλήματα, το ενδιαφέρον άρχισε να μετατοπίζεται προς τα οργανικά ΥΑΦ (κυρίως παραφίνες και λιπαρά οξέα) [171]. Διαπιστώθηκε ότι ορισμένα από αυτά τα υλικά είχαν ισχυρά πλεονεκτήματα, όπως η φυσική και χημική σταθερότητα σε συνδυασμό με την καλή θερμική συμπεριφορά και το ρυθμιζόμενο εύρος αλλαγής φάσης. Επιπλέον, προτάθηκε η μέθοδος της απευθείας ενσωμάτωσης και εμφάνισης των ΥΑΦ στα δομικά υλικά [69]. Δυστυχώς, η απευθείας ενσωμάτωση αποδείχθηκε ότι μπορεί να οδηγήσει στην αλληλεπίδραση του ΥΑΦ με την δομή του κτιρίου και να προκαλέσει προβλήματα. Επίσης, η διαρροή του ΥΑΦ κατά τη διάρκεια ζωής του δομικού υλικού ήταν πιθανή. Λόγω αυτών των προβλημάτων, κανένα από αυτά τα δομικά υλικά με ΥΑΦ δεν έγινε αποδεκτό από την οικοδομική βιομηχανία.

Στη δεκαετία του 2000 η πρόοδος στην τεχνολογία των μικροσφαιριδίων ΥΑΦ και η ανάπτυξη μιας νέας κατηγορίας, των ΥΑΦ σταθεροποιημένου σχήματος (ΣΣ - ΥΑΦ), άλλαξε το τοπίο [71] και [70]. Τα μικροσφαιρίδια ΥΑΦ, κατέστησαν δυνατή την απευθείας ενσωμάτωση των ΥΑΦ σε συμβατικά υλικά κατασκευής ανεξάρτητα από τη φάση (στερεή ή υγρή), καθώς το κέλυφος των σφαιριδίων εμποδίζει την οποιαδήποτε αλληλεπίδραση μεταξύ του ΥΑΦ και του δομικού υλικού. Επιπλέον, τα μικροσφαιρίδια ΥΑΦ ήταν αρκετά μικρά ώστε να αυξάνεται σημαντικά η επιφάνεια συναλλαγής θερμότητας και να εμποδίζεται η καταστροφή τους κατά τη χρήση του δομικού υλικού.

Η άλλη λύση στα προβλήματα της άμεσης ενσωμάτωσης και εμφάνισης, τα ΣΣ - ΥΑΦ, που άρχισε να αναπτύσσεται περίπου ταυτόχρονα με τα μικροσφαιρίδια [85], μπορούσαν να διατηρήσουν σταθερή τη μορφή τους, ακόμη και όταν η θερμοκρασία αυξανόταν πάνω από το εύρος τήξης. Αυτό επιτεύχθηκε με την ενσωμάτωση σε μικροσκοπικό επίπεδο του ΥΑΦ σε μία πορώδη δομή. Η χρήση των παραφινών σε δομές πολυμερούς γρήγορα επικράτησε των πιθανών λύσεων καθώς προσέφερε υψηλό ποσοστό ενσωματωμένου ΥΑΦ. Με την



ανάπτυξη των μικροσφαιριδίων και των ΣΣ - ΥΑΦ τα πρώτα δομικά προϊόντα με ΥΑΦ έγιναν τελικά εμπορικά διαθέσιμα για την οικοδομική βιομηχανία.

Ωστόσο, παρά την πρόοδο στον τομέα των υλικών και μία σειρά από αξιοσημείωτες εφαρμογές σε μεγάλα εμπορικά και δημόσια κτίρια, τα δομικά υλικά με ΥΑΦ αντιμετωπίζονται ακόμα με σκεπτικισμό. Μερικές από τις αιτίες σχετίζονται με το κόστος και το γεγονός ότι τα οργανικά ΥΑΦ είναι εύφλεκτα. Κυρίως όμως, τα προβλήματα εστιάζονται στη δυσκολία μελέτης των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών και της ανάλυσης τους με τη χρήση υφιστάμενων εργαλείων ενεργειακής προσομοίωση κτιρίων.

Υπάρχει ακόμα μεγάλη αβεβαιότητα σχετικά με τις ονομαστικές ιδιότητες των οικοδομικών προϊόντων με ΥΑΦ. Για παράδειγμα οι ενθαλπίες αλλαγής φάσης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι σχεδόν πάντα χαμηλότερες από τις τιμές των εμπορικών προϊόντων που παρέχονται από τους κατασκευαστές. Επιπλέον, πολυάριθμες μελέτες που ασχολούνται με τον πειραματικό χαρακτηρισμό των ΥΑΦ με διαφορετικά μέσα και τεχνικές έχουν δείξει μεγάλες αποκλίσεις στη μέτρηση των ιδιοτήτων ίδιων υλικών. Το 2012, ένας γύρος κυκλικών δοκιμών (round robin) με μετρήσεις πολλών ΥΑΦ σε διάφορα εργαστήρια σε δύο διεθνή δίκτυα (IEA παράρτημα 24 και COST TU0802) αποκάλυψε πολλές δυσκολίες στην ακριβή μέτρηση των ιδιοτήτων των ΥΑΦ (Σχήμα 1.1, σελ. 4) [123].

Από την άλλη, η αξιοπιστία των δυναμικών εργαλείων προσομοίωσης κτιρίων με δομικά στοιχεία ΥΑΦ εξακολουθεί να είναι χαμηλή. Η εμπιστοσύνη στα υπάρχοντα μοντέλα ΥΑΦ δεν είναι επαρκής για να χρησιμοποιηθούν στην ακριβή πρόβλεψη της θερμικής συμπεριφοράς ενός κτιρίου. Η συνολική θερμική συμπεριφορά των υλικών αλλαγής φάσης είναι ελάχιστα γνωστή, δημιουργώντας μια εγγενή αδυναμία στα μοντέλα. Τα ίδια τα μοντέλα συνήθως δεν είναι πιστοποιημένα με βάση πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον, φαίνεται ότι η χρήση απλοποιημένων παραμέτρων δεν μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια τη φυσική της αλλαγής φάσης, προκειμένου να προβλεφθεί σωστά η επίδραση της προσθήκης ΥΑΦ σε ένα κτίριο [44].

### **Τυποποίηση και πιστοποίηση ποιότητας**

Πριν την ανάπτυξη του πεδίου εφαρμογής της παρούσας διατριβής από τα παραπάνω προβλήματα, μία σύντομη ανασκόπηση στις τελευταίες εξελίξεις στον έλεγχο της ποιότητας και της τυποποίησης σχετικά με οικοδομικά προϊόντα με ΥΑΦ, δείχνει ότι μερικά βήματα έχουν γίνει αλλά μένουν ακόμα πολλά.

Μία από τις πρώτες και ίσως με τη μεγαλύτερη επιρροή ερευνητικές εργασίες σε ευρωπαϊκό επίπεδο σχετικά με τα ΥΑΦ ήταν το παράρτημα (Annex) 17 της Διεθνούς Επιτροπής Ενέργειας (IEA) [65]. Στόχος της εργασίας ήταν να ξεπεραστούν κάποια από τα τεχνικά και εμπορικά εμπόδια για την αξιοποίηση των ΥΑΦ σε κτιριακές, γεωργικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Το πιο σημαντικό συμπέρασμα του παραρτήματος ήταν ότι η εφαρμογή των τυποποιημένων μεθοδολογιών μέτρησης για τον προσδιορισμό της ποιότητας και των θερμικών χαρακτηριστικών των συμβατικών δομικών υλικών είναι στις περισσότερες των περιπτώσεων ακατάλληλη για εφαρμογή σε υλικά με ΥΑΦ και ως εκ τούτου ένα από τα βασικά εμπόδια για την ευρύτερη χρήση των τεχνολογιών ΥΑΦ στην Ευρώπη.

Για να ξεπεραστεί το εμπόδιο αυτό, το 2005 ιδρύθηκε η ένωση Ποιοτικού ελέγχου ΥΑΦ (Quality control association PCM e.V.) και ανέθεσε στο Κέντρο Ενεργειακών Ερευνών της Βαυαρίας (ZAE Bayern) και το Ινστιτούτο Fraunhofer για Ηλιακά Συστήματα Ενέργειας (ISE) την ανάπτυξη κατάλληλων διαδικασιών για τον ποιοτικό έλεγχο προϊόντων ΥΑΦ. Μετά την ολοκλήρωση του έργου, το Γερμανικό Ινστιτούτο Διασφάλισης Ποιότητας και Πιστοποίησης (RAL) εισήγαγε τον Απρίλιο του 2007 την οδηγία διασφάλισης ποιότητας RAL-GZ 896 και ένα σήμα ποιότητας για τα ΥΑΦ [150]. Τα κύρια κριτήρια ποιότητας που εξετάστηκαν ήταν η λανθάνουσα θερμότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, η διάρκεια ζωής και η θερμική αγωγιμότητα των ΥΑΦ. Ελλείπει πανευρωπαϊκών προτύπων η οδηγία RAL-GZ 896 παρείχε τις μόνες διαθέσιμες κατευθυντήριες γραμμές.

Από την άλλη, στον χώρο των διεθνών προτύπων, η ASTM International δημοσίευσε πρόσφατα το πρότυπο C1784-13 με τίτλο «Πρότυπη μέθοδος ελέγχου για τη χρήση της συσκευής μέτρησης ροής θερμότητας για τη μέτρηση των θερμικών ιδιοτήτων ΥΑΦ» [10], το οποίο έγινε επίσημα διαθέσιμο τον Ιανουάριο του 2014 και είναι υπό τη δικαιοδοσία της Επιτροπής ASTM C16 για τη θερμομόνωση. Με το πρότυπο αυτό να τίθεται σε ισχύ, η συσκευή μέτρησης ροής θερμότητας (ΣΜΡΘ) έγινε η πρώτη πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται σε τυποποιημένη μέθοδο δοκιμής ΥΑΦ. Αυτό ανοίγει το δρόμο για την περαιτέρω ανάπτυξη της ΣΜΡΘ και την εισαγωγή νέων και βελτιωμένων μεθόδων δοκιμών βασισμένων σε αυτή τη συσκευή, που αποτελούν και το αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

### **Χαρακτηρισμός και μοντελοποίηση των ΥΑΦ**

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η αποδοχή των ΥΑΦ από την οικοδομική βιομηχανία εξαρτάται κυρίως από την ικανότητα των νέων υλικών και συστημάτων για τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης του κτιρίου ώστε να δικαιολογείται το επιπρόσθετο κόστος για τα επιπλέον υλικά, συστήματα ή και τους ελέγχους που απαιτούνται. Ωστόσο, η επιτυχής από ενεργειακή άποψη ενσωμάτωση των ΥΑΦ στα κτίρια είναι ένα σύνθετο ζήτημα που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τα χαρακτηριστικά θερμικής αποθήκευσης του ΥΑΦ που χρησιμοποιείται, η θέση στο κτιριακό κέλυφος του δομικού στοιχείου που περιέχει το ΥΑΦ, οι κλιματικές συνθήκες, ο σχεδιασμός και ο προσανατολισμός του κτιρίου κλπ. Ως εκ τούτου, ο ακριβής πειραματικός χαρακτηρισμός και η προσομοίωση των δομικών στοιχείων με ΥΑΦ είναι απαραίτητα εργαλεία, για τους επιστήμονες, τους αρχιτέκτονες και τους μηχανικούς στην επιλογή βέλτιστων λύσεων.

Ο κύριος σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να αντιμετωπιστούν τα δύο αυτά ζητήματα, δηλαδή του χαρακτηρισμού και της μοντελοποίηση των ΥΑΦ, με την ανάπτυξη και εφαρμογή πειραματικών και υπολογιστικών μεθοδολογιών που βασίζονται στην συσκευή μέτρησης ροής θερμότητας (ΣΜΡΘ).

### **Διάρθρωση της διατριβής**

Το έργο που παρουσιάζεται σε αυτή τη διατριβή καλύπτει τις διαφορετικές αλλά παρ' όλα αυτά στενά συνδεδεμένες περιοχές του πειραματικού και του υπολογιστικού χαρακτηρισμού δομικών υλικών με ΥΑΦ, οι οποίες συνδέονται με την ιδέα της βελτίωσης των διαθέσιμων μεθόδων με την χρήση της συσκευής μέτρησης ροής θερμότητας. Η αρχική εστίαση στην

πειραματική αξιολόγηση της θερμικής συμπεριφοράς δομικών υλικών με ΥΑΦ με τη χρήση της ΣΜΡΘ δημιούργησε γρήγορα μια αυτοτροφοδοτούμενη δυναμική. Η λεπτομερής ανάλυση της ΣΜΡΘ για δυναμικές μετρήσεις δομικών στοιχείων με ΥΑΦ έδειξε ότι η νέα μέθοδος θα μπορούσε να συνδεθεί με τη λύση κάποιων προβλημάτων μοντελοποίησης. Κατά τη διάρκεια της μελέτης της δυναμικής ΣΜΡΘ (ΔΣΜΡΘ) και των σχετικών πειραματικών μεθόδων που αναπτύχθηκαν στην παρούσα διατριβή, αποδείχθηκε ότι η νέα προσέγγιση είχε μια σειρά από οφέλη σε σύγκριση με την παραδοσιακή τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (ΔΘΣ). Η χρήση μεγάλων δειγμάτων σε μετρήσεις κάτω από ρεαλιστικές οριακές συνθήκες θα μπορούσε να συλλάβει με ακρίβεια τη συμπεριφορά αλλαγής φάσης όπως αυτή αναμένεται σε πρακτικές εφαρμογές. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στην ιδέα του συνδυασμού της μεθόδου ΔΣΜΡΘ με έναν επικυρωμένο κώδικα μονοδιάστατης μεταφοράς θερμότητας σε μία νέα ολοκληρωμένη προσέγγιση μοντελοποίησης. Η χρήση πειραματικών αποτελεσμάτων της ΔΣΜΡΘ στην διαδικασία της μοντελοποίησης, με τη σειρά της, δημιούργησε την ανάγκη για αυξημένη ακρίβεια μετρήσεων καθιστώντας επιτακτική μια διεξοδική διερεύνηση των σφαλμάτων που εισάγονται κατά τη διάρκεια της δυναμικής λειτουργίας της ΣΜΡΘ.

Αυτή η φυσική εξέλιξη των ερευνητικών ενδιαφερόντων οδήγησε σε μία διατριβή αποτελούμενη από τρία μέρη, εκ των οποίων το πρώτο επικεντρώνεται στη θεωρητική διερεύνηση των σφαλμάτων μέτρησης της ΔΣΜΡΘ, το δεύτερο καλύπτει την ανάπτυξη και κατασκευή μίας νέας ΔΣΜΡΘ και κατάλληλων μετρητικών μεθόδων, και το τρίτο μελετά μια νέα προσέγγιση μοντελοποίησης που προέρχεται από τα οφέλη της τεχνικής ΔΣΜΡΘ. Στο Σχήμα 1.2 (σελ.10) παρουσιάζεται το πλαίσιο της παρούσας διατριβής.

## **Κεφάλαιο 2. Τα Υλικά Αλλαγής φάσης στο κτιριακό κέλυφος**

Την τελευταία δεκαετία έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός νέων ΥΑΦ και καινοτόμων δομικών στοιχείων με ΥΑΦ για χρήση σε κτιριακές εφαρμογές. Η τεχνολογία των ΥΑΦ έχει συνδυαστεί με διάφορα οικοδομικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων γυψοσανίδων, στοιχείων δαπέδου και οροφής, σκυροδέματος κλπ, με στόχο να αυξηθεί η θερμική τους μάζα. Οι Kalnæs και Jelle [101], μετά από μία εκτενή επιστημονική ανασκόπηση των καινοτόμων εμπορικών προϊόντων ΥΑΦ με διάφορες πιθανές περιοχές χρήσης σε κτιριακές εφαρμογές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι δομικές σανίδες και το σκυρόδεμα με ΥΑΦ παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή μπορούν να ενσωματωθούν στο κτίριο με ελάχιστες μεταβολές στις τρέχουσες πρακτικές κατασκευής.

Σήμερα, η εταιρία κολοσσός στην παραγωγή χημικών προϊόντων BASF, παράγει και διαθέτει μικροσφαιρίδια ΥΑΦ σε άλλες εταιρείες οι οποίες τα ενσωματώνουν σε ένα ευρύ φάσμα δομικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων πάνελ οροφής, γυψοσανίδων, σκυροδέματος κλπ. Η Knauf στην Ευρώπη και η National Gypsum στην Αμερική χρησιμοποιούν τα μικροσφαιρίδια της BASF για την παραγωγή γυψοσανίδων με ΥΑΦ με διάφορες θερμοκρασίες αλλαγής φάσης. Η χημική εταιρεία DuPont έχει μια διαφορετική στρατηγική: παράγει και διαθέτει η ίδια μία δομική σανίδα με βασικό συστατικό ένα ΥΑΦ σταθεροποιημένου σχήματος. Η εισαγωγή αυτών των προϊόντων στην αγορά δείχνει ότι οι δομικές σανίδες με ΥΑΦ είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία.

Από την άλλη, η ταχύτατη ανάπτυξη των υλικών αυτών θέτει υπό αμφισβήτηση τις υπάρχουσες μεθόδους για τον χαρακτηρισμό της θερμικής συμπεριφοράς τους οδηγώντας στην ανάγκη για ανάπτυξη και εφαρμογή νέων και βελτιωμένων μεθόδων μέτρησης και μοντελοποίησης. Αυτή είναι μία από τις κύριες προκλήσεις που αντιμετωπίζει στην παρούσα φάση η έρευνα στον τομέα των δομικών υλικών με ΥΑΦ.

Το κεφάλαιο αυτό, μετά από μια σύντομη εισαγωγή στη θεωρία της αλλαγής φάσης, την ορολογία, και τα δομικά υλικά με ΥΑΦ θα επικεντρωθεί, στις υπάρχουσες μεθόδους μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας και των χαρακτηριστικών αποθήκευσης θερμότητας των ΥΑΦ. Θα παρουσιαστούν τα πλεονεκτήματα αλλά και τα κύρια προβλήματα των μεθόδων αυτών χρησιμοποιώντας παραδείγματα και δεδομένα μετρήσεων από τη διεθνή βιβλιογραφία.

### Στοιχεία θεωρίας

Η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση,  $c_p$ , ορίζεται ως η ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται για την αύξηση μιας μονάδας μάζας ενός ομοιογενούς υλικού κατά μία μονάδα θερμοκρασίας με την πίεση να διατηρείται σταθερή. Εκφράζεται ως ενέργεια ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα μεταβολής της θερμοκρασίας (J/(kgK)).

Η θερμότητα που συναλλάσσει με το περιβάλλον του ένα υλικό που η θερμοκρασία του αλλάζει, αφήνοντας αμετάβλητες ορισμένες άλλες μακροσκοπικές μεταβλητές όπως η πίεση και η φάση ονομάζεται αισθητή θερμότητα. Είναι το γινόμενο της ειδικής θερμοχωρητικότητας και της διαφοράς θερμοκρασίας. Για στερεά και υγρά υλικά με αμελητέα μεταβολή όγκου η σχέση μεταξύ της αισθητής θερμότητας,  $q$ , της ενθαλπίας,  $h$ , και της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση δίνεται από την Εξίσωση 2.1 σελ. 16.

Σε αντίθεση με την αισθητή θερμότητα, η ενέργεια που απορροφάται ή εκλύεται ισοθερμοκρασιακά από ένα υλικό ή ένα σύστημα κατά τη διάρκεια μίας αλλαγής φάσης ονομάζεται λανθάνουσα θερμότητα. Η ειδική λανθάνουσα θερμότητα,  $L$  (J/kg), εκφράζει την ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται για πλήρη αλλαγή φάσης ανά μονάδα μάζας (Εξίσωση 2.2, σελ 16)

Η θερμική μάζα ενός δομικού υλικού είναι η ιδιότητα εκείνη που εκφράζει την ικανότητα του υλικού να αποθηκεύει και να απελευθερώνει θερμότητα. Σε συμβατικά δομικά υλικά είναι το γινόμενο της μάζας και της ειδικής θερμοχωρητικότητας του υλικού. Συνεπώς, η αύξηση της θερμικής μάζας απαιτεί την αύξηση του βάρους και του όγκου των κατασκευών. Ωστόσο, η τρέχουσα τάση στον τομέα της οικοδομής είναι ελαφρές κατασκευές μικρού όγκου.

Από την άποψη αυτή, η ενσωμάτωση ΥΑΦ στη δομή ενός κτιρίου αποτελεί μια ελκυστική λύση. Τα ΥΑΦ έχουν τη δυνατότητα να αποθηκεύουν πολύ μεγαλύτερα ποσά θερμικής ενέργειας ανά μονάδα μάζας ή όγκου, σε σύγκριση με τα συμβατικά οικοδομικά υλικά όπως οι γυψοσανίδες και το σκυρόδεμα, με την αποθήκευση της θερμικής ενέργειας ως λανθάνουσας θερμότητας (Σχήμα 2.1, σελ. 17).

Σε ένα ιδεατό ΥΑΦ, η τήξη, η πυρηνοποίηση και η στερεοποίηση λαμβάνουν χώρα στην ίδια θερμοκρασία, τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης,  $T_{pc}$ . Έτσι, ένα ιδεατό ΥΑΦ, δύναται να περιγραφεί πλήρως με τη χρήση τεσσάρων βαθμωτών μεγεθών: την ειδική

θερμοχωρητικότητα της στερεής φάσης ( $c_{p,sol}$ ), την ειδική θερμοχωρητικότητα της υγρής φάσης ( $c_{p,liq}$ ), την ενθαλπία αλλαγής φάσης ή λανθάνουσα θερμότητα ( $L$ ) και τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης. Η θερμότητα που αποθηκεύεται ή εκλύεται ανάμεσα σε δύο θερμοκρασίες που βρίσκονται εκατέρωθεν του σημείου τήξης δίνεται στην Εξίσωση 2.3, σελ.18. Η ενθαλπία ως συνάρτηση της θερμοκρασίας εκφράζεται από την Εξίσωση 2.4, σελ. 18. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3α, σελ.19, η αλλαγή φάσης συμβαίνει σε μία αυστηρά καθορισμένη θερμοκρασία με αποτέλεσμα να μην ορίζεται η συνάρτηση της ενθαλπίας ως προς τη θερμοκρασία. Αντιθέτως, η συνάρτηση της θερμοκρασίας ως προς την ενθαλπία μπορεί να οριστεί και μάλιστα αποτελεί την βάση της υπολογιστικής «μεθόδου της ενθαλπίας» [135].

Μετασχηματίζοντας την Εξίσωση 2.3 στην Εξίσωση 2.5, σελ.19, μπορούμε να ορίσουμε την φαινόμενη θερμοχωρητικότητα,  $c_{eff}$ , ως μία τεχνητή ιδιότητα που δύναται να περιγράψει πλήρως τη συμπεριφορά ενός ΥΑΦ ως προς την αποθήκευση θερμότητας σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Η μαθηματική διατύπωση της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας για ιδεατά ΥΑΦ βρίσκεται συνδυάζοντας τις Εξισώσεις 2.3 και 2.5 στην Εξίσωση 2.6, σελ. 19.

Στην πράξη, τα ΥΑΦ που χρησιμοποιούνται στις κτηριακές εφαρμογές, αλλάζουν φάση σε μία περισσότερο ή λιγότερο ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή. Η καμπύλη της ενθαλπίας τους ακολουθεί μία ομαλή μετάβαση από την γραμμική περιοχή του στερεού με κλίση  $c_{p,sol}$  στην γραμμική περιοχή του υγρού με κλίση  $c_{p,liq}$  Σχήμα 2.3β, σελ. 19.

### Υλικά αλλαγής φάσης (ΥΑΦ)

Κατά τα τελευταία πενήντα χρόνια ένα μεγάλο εύρος υλικών, συμπεριλαμβανομένων των ένυδρων αλάτων, των παραφινών, των λιπαρών οξέων, των ευτηκτικών μιγμάτων οργανικών και μη οργανικών ενώσεων και των πολυμερών έχουν μελετηθεί ως πιθανά ΥΑΦ. Πολλά άρθρα ανασκόπησης και αρκετά βιβλία συνέλεξαν και οργάνωσαν αυτά τα υλικά σε διάφορες κατηγορίες. Το Σχήμα 2.4 παρουσιάζει την ταξινόμηση που προτείνει η ZAE [128] και υιοθετήθηκε από τους περισσότερους ερευνητές. Επειδή οι θερμοκρασίες που αφορούν σε κτιριακές εφαρμογές κυμαίνονται από 0 έως 90°C οι κατηγορίες ενδιαφέροντος στις εφαρμογές αυτές είναι τα ένυδρα άλατα, οι παραφίνες και τα λιπαρά οξέα.

Τα ένυδρα άλατα είναι ανόργανα άλατα που περιέχουν κρυσταλλικά μόρια νερού σχηματίζοντας χημικές δομές με γενικό χημικό τύπο  $AB \cdot nH_2O$ . Είναι σχετικά δημοφιλή ΥΑΦ λόγω της υψηλής λανθάνουσας θερμότητας και του χαμηλού τους κόστους. Τα κύρια μειονεκτήματά τους είναι η υψηλή υπόψυξη και ο διαχωρισμός φάσεων κατά την στερεοποίηση τους. Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, αρκετές προσεγγίσεις αναπτύχθηκαν προκειμένου να ξεπεραστούν τα παραπάνω μειονεκτήματα. Διαπιστώθηκε ότι με την προσθήκη τροποποιητών ιξώδους, παραγόντων κρυσταλλοποίησης και άλλων πρόσθετων οι ιδιότητες αλλαγής φάσης των ένυδρων αλάτων μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά [128] και [50]. Σήμερα, μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων σε διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές αλλαγής φάσης είναι διαθέσιμες. Ωστόσο, αυτά τα ΥΑΦ δεν μπορούν να ενσωματωθούν απευθείας στα οικοδομικά υλικά καθώς η τεχνολογία μικροσφαιριδίων ένυδρων αλάτων δεν είναι ακόμα εφικτή.

Τα μίγματα παραφινών ήταν από τα πρώτα υλικά που μελετήθηκαν για την τεχνολογία των ΥΑΦ. Πρόκειται ,ως επί το πλείστον, για μίγματα ευθείας αλυσίδας (κανονικά αλκάνια).

Τα κανονικά αλκάνια με χημικό τύπο  $C_nH_{2n+2}$  είναι μια οικογένεια από κορεσμένους υδρογονάνθρακες με παρόμοιες ιδιότητες. Όλες οι ενώσεις που είναι πιο ελαφριές από το πεντάνιο ( $C_5H_{12}$ ) είναι αέρια σε συνήθεις θερμοκρασίες. Εκείνες μεταξύ  $C_5$  και  $C_{15}$  είναι υγρές, ενώ οι υπόλοιπες είναι κηρώδη στερεά. Συνήθως τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι οι αντίστοιχες δομές διακλαδισμένης αλυσίδας.

Οι χημικές ιδιότητες των παραφινών εξαρτώνται από τη δομή τους. Οι ενώσεις ευθείας αλυσίδας και οι συμμετρικά διακλαδισμένες ενώσεις είναι οι πιο σταθερές [57]. Οι παραφίνες με άρτιους αριθμούς ατόμων άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρύτερα από εκείνες με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα, επειδή είναι περισσότερο διαθέσιμες, πιο οικονομικές, και γενικά έχουν υψηλότερη λανθάνουσα θερμότητα. Το σημείο τήξης τείνει να αυξάνεται με το μοριακό βάρος. Η ώριμη τεχνολογία μικροσφαιριδίων με παραφίνες τις καθιστά το βασικό ΥΑΦ που χρησιμοποιείται σήμερα για ενσωμάτωση στο κτιριακό κέλυφος.

Τέλος, τα λιπαρά οξέα που αντιπροσωπεύονται από τον χημικό τύπο  $CH_3(CH_2)_{2n}COOH$  έχουν προσελκύσει την προσοχή πολλών επιστημόνων ως πολλά υποσχόμενα υλικά για αποθήκευση θερμικής ενέργειας, δεδομένου ότι παράγονται από γεωργικές πηγές, και όχι από το πετρελαίο όπως οι παραφίνες. Έχουν πυκνότητες αποθήκευσης παραπλήσιες με αυτές των παραφινών και, όπως οι παραφίνες, η θερμοκρασία τήξεώς τους αυξάνει με το μοριακό τους βάρος. Αν και χημικά σταθερά κατά την χρήση τους, τείνουν να αντιδρούν με το περιβάλλον τους, επειδή είναι όξινα. Είναι σχετικά φθηνά και χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα σε διάφορους τομείς.

### Δομικά υλικά με ΥΑΦ

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1980, διάφοροι τύποι ΥΑΦ ερευνήθηκαν και διατέθηκαν στο εμπόριο για ενεργητικά και παθητικά ηλιακά συστήματα σε κτίρια. Ωστόσο, η σχετικά χαμηλή επιφάνεια συναλλαγής θερμότητας που τα περισσότερα από τα συστήματα αποθήκευσης προσέφεραν, ήταν ανεπαρκής για να επιτύχει την πλήρη φόρτιση και εκφόρτιση της λανθάνουσας θερμότητας του ΥΑΦ. Αντίθετα, τα ΥΑΦ ενσωματωμένα σε δομικά στοιχεία προσφέρουν μεγάλη περιοχή συναλλαγής θερμότητας και επιπλέον μπορούν να επωφεληθούν από τις μεγάλες επιφάνειες του κτιριακού κελύφους.

Οι δομικές σανίδες με ΥΑΦ όπως οι γυψοσανίδες ή τα ΥΑΦ σταθεροποιημένου σχήματος μπορούν να υποκαταστήσουν κάποια από τα συμβατικά υλικά κατά την κατασκευή ή την ανακαίνιση ενός κτιρίου αυξάνοντας έτσι τη θερμική μάζα του. Το σκυρόδεμα με ΥΑΦ μπορεί επίσης να υποκαταστήσει μέρος του συμβατικού σκυροδέματος. Καθώς τα υλικά αυτά εμφανίζονται κυρίως με τη μορφή των επίπεδων σανίδων και πλακών στο κέλυφος του κτιρίου η δυναμική συσκευή μετρητή ροής θερμότητας είναι ιδανική για τον εργαστηριακό θερμικό χαρακτηρισμό τους. Ως εκ τούτου, η διατριβή αυτή θα αναπτυχθεί γύρω από αυτά τα υλικά.

Οι δομικές σανίδες με ΥΑΦ, μία από τις πιο δημοφιλείς εφαρμογές των ΥΑΦ, βρίσκονται στο επίκεντρο της έρευνας τις τρεις τελευταίες δεκαετίες [156]. Αρκετές πειραματικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες κλιματολογικές συνθήκες έχουν δείξει ότι η εφαρμογή τους στο κέλυφος ενός κτιρίου μπορεί να προκαλέσει μείωση του φορτίου αιχμής και μετατόπιση του χρόνου αιχμής της ζήτησης με αποτέλεσμα την ετήσια εξοικονόμηση

ενέργειας έως και 20% [174] και [170]. Στα μέσα της δεκαετίας του 2000, οι εξελίξεις στην τεχνολογία των μικροσφαιριδίων και των ΣΣ - ΥΑΦ οδήγησε σε σημαντική βελτίωση της τεχνολογίας αυτής και τα πρώτα προϊόντα έγιναν εμπορικά διαθέσιμα. Από τότε, οι δομικές σανίδες με ΥΑΦ, έχουν ερευνηθεί εκτενώς.

Οι Koschenz και Lehmann [108], ανέπτυξαν ένα ενεργητικό πάνελ οροφής με ανάμειξη μικροσφαιριδίων ΥΑΦ και γύψου. Απέδειξαν μέσω προσομοιώσεων και εργαστηριακών μετρήσεων ότι 5 cm του μίγματος αυτού θα αρκούσε για να διατηρήσει σε θερμοκρασία άνεσης ένα κτίριο γραφείων. Οι Schossig et al. [153] διερεύνησαν τη χρήση γυψοσανίδων που περιέχει μικροσφαιρίδια ΥΑΦ σε εσωτερικούς τοίχους για την αποφυγή της υπερθέρμανσης και τη μείωση του ψυκτικού φορτίου το καλοκαίρι. Το Σχήμα 2.6, σελ. 25 παρουσιάζει μια εικόνα SEM μίας εμπορικής γυψοσανίδας με ΥΑΦ. Διακρίνονται καθαρά τα μικροσφαιρίδια ΥΑΦ μεταξύ των κρυστάλλων της γύψου και των ινών οπλισμού [104]. Σήμερα, αρκετά προϊόντα δομικών σανίδων με ΥΑΦ με διαφορετικές δυναμικές θερμικές ιδιότητες, όπως θερμοκρασία φάση αλλαγής και λανθάνουσα θερμότητα είναι διαθέσιμα για χρήση σε κτηριακές εφαρμογές. Ο Πίνακας 2.2, σελ. 26 παρουσιάζει μερικά από αυτά.

Πέρα από τις δομικές σανίδες, το σκυρόδεμα μελετήθηκε επίσης εντατικά από τη δεκαετία του 1980 ως προς τον συνδυασμό του με ΥΑΦ [67], [68] και [69]. Και σε αυτό το υλικό η τεχνολογία των μικροσφαιριδίων φαίνεται ότι επικράτησε. Εξετάστηκε για πρώτη φορά από το χρηματοδοτούμενο από την ΕΕ πρόγραμμα MOPCON που άρχισε το 2003 και ολοκληρώθηκε το 2005. Οι Cabeza et al. [25] διερεύνησαν την επίδραση του σκυροδέματος με ΥΑΦ που αναπτύχθηκε σε αυτό το πρόγραμμα στην θερμική συμπεριφορά ενός πειραματικού οικίσκου και παρατήρησαν σημαντική μείωση και χρονική μετατόπιση της μέγιστης εσωτερικής θερμοκρασία σε σύγκριση με έναν πανομοιότυπο οικίσκο αναφοράς.

Οι Entrop et al. [47], ασχολήθηκαν με την άμεση εφαρμογή των ΥΑΦ σε δάπεδα σκυροδέματος. Ο κύριος στόχος της πειραματικής μελέτης τους ήταν να διερευνήσουν κατά πόσο τα ΥΑΦ μπορούν να συμβάλουν στη θέρμανση εσωτερικών χώρων κατά τις απογευματινές ώρες και νωρίς το βράδυ σε ένα ήπιο κλίμα με τη χρήση μόνο της ηλιακής ακτινοβολίας ως πηγής θερμικής ενέργειας. Παρατήρησαν ότι τα ΥΑΦ μπορούν να αποθηκεύσουν αποτελεσματικά θερμική ενέργεια στο κτιριακό κέλυφος χωρίς την εφαρμογή μηχανικών συστημάτων.

Ωστόσο, πέρα από την έρευνα σε κλίμακα κτιρίου δεν υπάρχει σχεδόν καμία διαθέσιμη μελέτη για τον εργαστηριακό προσδιορισμό των δυναμικών χαρακτηριστικών αποθήκευσης θερμότητας του σκυροδέματος με ΥΑΦ. Οι διαθέσιμες σήμερα μέθοδοι μέτρησης είναι ακατάλληλες στην περίπτωση του σκυροδέματος που περιέχει μεγάλου μεγέθους αδρανή υλικά. Ως εκ τούτου, απαιτούνται νέες μέθοδοι χαρακτηρισμού.

### **Θερμική αγωγιμότητα υλικών αλλαγής φάσης**

Η θερμική αγωγιμότητα των δομικών υλικών με ΥΑΦ είναι μια ιδιότητα μεγάλης σημασίας που επηρεάζει καθοριστικά τον ρυθμό φόρτισης και εκφόρτισης της θερμικής ενέργειας στο κέλυφος του κτιρίου. Ως εκ τούτου, η ρύθμιση και η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των ΥΑΦ αποτέλεσε αντικείμενο πολλών μελετών [187], [48] και [189]. Οι

μέθοδοι που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τις μεθόδους μόνιμης μετάδοσης θερμότητας και τις μεθόδους μεταβατικής μετάδοσης θερμότητας.

Οι μέθοδοι μόνιμης κατάστασης περιλαμβάνουν την τεχνική της θερμής πλάκας [54] και [55] και την τεχνική μέτρησης ροής θερμότητας [89] και [11]. Και οι δύο τεχνικές βασίζονται στη δημιουργία μίας ελεγχόμενης θερμοκρασιακής διαφοράς στις δύο επιφάνειες ενός ή δύο δοκιμίων σε μορφή επίπεδης πλάκας. Με τη μέτρηση της ροής θερμότητας στη μόνιμη κατάσταση προσδιορίζεται η θερμική αγωγιμότητα του δοκιμίου.

Το κύριο πρόβλημα των μεθόδων αυτών στη μέτρηση ΥΑΦ είναι ότι οι εμπορικές συσκευές, κατασκευασμένες σύμφωνα με τα αντίστοιχα πρότυπα, απαιτούν αρκετά μεγάλη θερμοκρασιακή διαφορά (συνήθως  $10^{\circ}\text{C}$ ) στις δύο πλευρές του δοκιμίου για την επίτευξη της επιθυμητής ακρίβειας. Συνεπώς η μετρούμενη τιμή θερμικής αγωγιμότητας είναι μία μέση τιμή που αντιστοιχεί στη μέση τιμή της θερμοκρασίας. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα για τα συμβατικά υλικά καθώς η μεταβολή της θερμικής αγωγιμότητας τους για μεταβολές θερμοκρασίας της τάξης των  $10^{\circ}\text{C}$  είναι μικρή και σχεδόν γραμμική. Ωστόσο, τα δοκίμια με μεγάλα ποσοστά ΥΑΦ πολλές φορές παρουσιάζουν έντονη μεταβολή της θερμικής τους αγωγιμότητας ως προς η θερμοκρασία. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι μέσες μετρούμενες τιμές να μην είναι καθόλου αντιπροσωπευτικές των πραγματικών τιμών που αντιστοιχούν στη μέση θερμοκρασία μέτρησης.

Οι Ahmad et al. [2] χρησιμοποίησαν την τεχνική της θερμής πλάκας προκειμένου να μετρήσουν τη θερμική αγωγιμότητα γυψοσανίδας με ΥΑΦ. Τα χρησιμοποιούμενα ΥΑΦ ενσωματώθηκαν στη γυψοσανίδα σε μορφή κεραμικών σωματιδίων με διάμετρο 1-3 mm, που περιείχαν περίπου 35% κ.β. παραφίνη. Οι μετρούμενες τιμές συγκρίθηκαν με εκτιμήσεις χρησιμοποιώντας διαφορετικά κλασικά μοντέλα. Σε όλες τις περιπτώσεις οι θεωρητικές τιμές βρέθηκαν να υποεκτιμούν τις πειραματικές.

Η δεύτερη κατηγορία, οι μέθοδοι μεταβατικής απόκρισης, έχουν περιγραφεί λεπτομερώς από τους Wakeham και Assael [187]. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στη μέτρηση της θερμοκρασιακής απόκρισης ενός αισθητήρα που εισάγεται σε ένα δείγμα όταν εφαρμόζεται μια προκαθορισμένη, χαμηλού επίπεδου θερμική διέγερση. Το κύριο πρόβλημα που προκύπτει λόγω της μεταβατικής φύσης αυτών των μεθόδων είναι ότι η παραγόμενη τοπικά θερμική ενέργεια μπορεί να απορροφηθεί εν μέρει από το ΥΑΦ κατά την αλλαγή φάσης με αποτέλεσμα την τροποποίηση της θερμοκρασιακής απόκρισης που οδηγεί σε σφάλματα.

Οι Cheng et al. [32] μελέτησαν τις θερμικές ιδιότητες ενός νέου ΣΣ - ΥΑΦ με υψηλή θερμική αγωγιμότητα και ανέφεραν αξιοσημείωτη αύξηση τιμών στο εύρος αλλαγής φάσης (Σχήμα 2.8). Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος ήταν σε θέση να παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα εκτός της περιοχής αλλαγής φάσης, αλλά ήταν ακατάλληλη εντός της περιοχής λόγω της ενθαλπίας αλλαγής φάσης. Το ίδιο πρόβλημα αναφέρθηκε από τους Wang et al. [188].

### **Μέτρηση ιδιοτήτων αποθήκευσης θερμότητας**

Η βασική τεχνική για τη μέτρηση των ιδιοτήτων αποθήκευσης θερμότητας των ΥΑΦ είναι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (ΔΘΣ). Η αρχή λειτουργίας της έγκειται στη συγκριτική ανάλυση της θερμοκρασιακής απόκρισης του υπό μέτρηση δείγματος και ενός δείγματος



αναφοράς. Τα κύρια μέρη ενός ΔΘΣ φαίνονται στο Σχήμα 2.9, σελ. 32. Στο Σχήμα 2.10, σελ. 33, απεικονίζονται οι δύο βασικές παραλλαγές του διαφορικού θερμιδόμετρου σάρωσης: το ΔΘΣ αντιστάθμισης ισχύος και το ΔΘΣ ροής θερμότητας. Με την τεχνική της ΔΘΣ δύνανται να μετρηθούν οι ειδικές θερμοχωρητικότητες της υγρής και στερεής φάσης (ASTM E1269 [12] και ISO 11357-4 [88]), η λανθάνουσα θερμότητα (ASTM E793-06 [74] και ISO 11357-3 [87]) και η θερμοκρασία αλλαγής φάσης καθαρών κρυσταλλικών ουσιών (ASTM E794[15]).

Ωστόσο, τα πρότυπα αυτά είναι ακατάλληλα στην περίπτωση όπου η αλλαγή φάσης λαμβάνει χώρα σε μία ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η ενθαλπία ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και η φαινόμενη θερμοχωρητικότητα απαιτούνται για το χαρακτηρισμό του υλικού. Στη βιβλιογραφία προτείνονται δύο διαφορετικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των μεγεθών αυτών με χρήση της ΔΘΣ: η δυναμική μέθοδος και τη μέθοδος των ισοθερμοκρασιακών βημάτων [58].

Η δυναμική μέθοδος συνίσταται από τρεις διαδοχικές δυναμικές μετρήσεις ΔΘΣ: μία μέτρηση αναφοράς, μία μέτρηση ενός πρότυπου υλικού και μία μέτρηση του δείγματος ΥΑΦ. Με τα αποτελέσματα των μετρήσεων και τη χρήση της εξίσωσης 2.7, σελ. 34, υπολογίζεται η φαινόμενη θερμοχωρητικότητα του ΥΑΦ. Οι Mehling et al.[132] πρότειναν μία απλοποιημένη αλλά αποτελεσματική παραλλαγή της δυναμικής μεθόδου που απαιτεί μία μόνο δυναμική μέτρηση. Με τη χρήση των καμπυλών του δοχείου αναφοράς και του ΥΑΦ (Σχήμα 2.12) και της Εξίσωσης 2.8, σελ. 35, μπορεί να προσδιοριστεί η φαινόμενη θερμοχωρητικότητα σε πολύ μικρότερο χρόνο με αξιοπιστία συγκρίσιμη της αρχικής μεθόδου.

Το πρόβλημα των δυναμικών μεθόδων έγκειται στην επίδραση της μάζας του δείγματος και του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας στη μετρούμενη από το ΔΘΣ ενέργεια (Σχήμα 2.14, σελ.36). Η επίδραση αυτή οφείλεται στο θερμοκρασιακό προφίλ που αναπτύσσεται εντός του μετρούμενου δείγματος στην περιοχή της αλλαγής φάσης (Σχήμα 2.13 σελ. 36). Το πρόβλημα αυτό αποτελεί σημαντικό περιορισμό στη χρήση της ΔΘΣ στο χαρακτηρισμό των ΥΑΦ.

Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος προτάθηκε η μέθοδος των ισοθερμοκρασιακών βημάτων [26]. Εδώ, το δυναμικό θερμοκρασιακό προφίλ αντικαθίσταται από διαδοχικές, μικρές ισοθερμοκρασιακές αυξήσεις στην θερμοκρασία του δείγματος. Η θερμική απόκριση αποτελείται από ένα πλήθος κορυφών όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.15 σελ. 37. Η ολοκλήρωση κάθε κορυφής παρέχει την ενέργεια που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα κατά τη διάρκεια του αντίστοιχου θερμοκρασιακού βήματος. Η τιμή αντιστοιχεί στη διαφορά ενθαλπίας μεταξύ των δύο επιπέδων θερμοκρασίας. Ξεκινώντας από μία αρχική τιμή ενθαλπίας,  $h_0$ , η ενθαλπία,  $h(T_i)$ , σε κάθε επίπεδο θερμοκρασίας,  $T_i$ , είναι το άθροισμα της προηγούμενης τιμής ενθαλπίας,  $h(T_{i-1})$ , και της διαφοράς ενθαλπίας του βήματος. Σε αντίθεση με την δυναμική μέθοδο, η προκύπτουσα καμπύλη ενθαλπίας δεν είναι συνεχής, αλλά αποτελείται από πολλαπλές διαδοχικές διακριτές τιμές (Σχήμα 2.16, σελ. 38).

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής σε σύγκριση με τη δυναμική μέθοδο είναι ότι η αβεβαιότητα στην ακρίβεια της θερμοκρασίας είναι γνωστή, επειδή περιορίζεται στο μέγεθος του θερμοκρασιακού βήματος. Ωστόσο, τα πολύ μικρά θερμοκρασιακά βήματα έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλής έντασης σήμα και μείωση της ακρίβεια στις μέτρησις της θερμοροής [59].

Με τη μέθοδο των ισοθερμοκρασιακών βημάτων η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης και της μάζας του δείγματος στις μετρούμενες ιδιότητες ελαχιστοποιείται. Όμως εξακολουθούν να υπάρχουν προβλήματα που σχετίζονται κυρίως με τη μικρή μάζα του δείγματος και την υπόψυξη. Τα μικρά δείγματα ΥΑΦ που χρησιμοποιούνται στη ΔΘΣ μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικά της πραγματικής σύνθεσης του υλικού. Επιπλέον, η υπόψυξη είναι συχνά ισχυρότερη σε μικρά δείγματα. Η λύση σε αυτά τα προβλήματα είναι η χρήση μεγαλύτερων δειγμάτων σε νέες πειραματικές μεθόδους για τα ΥΑΦ.

Μία τέτοια μέθοδος, η T-history, αναπτύχθηκε από τους Yinping και Yi [193] και βασίζεται στη διαφορική θερμική ανάλυση ενός δείγματος ΥΑΦ και ενός υλικού αναφοράς, συνήθως νερού. Τα δείγματα θερμαίνονται σε θερμοκρασία ανώτερη της θερμοκρασίας τήξης και στη συνέχεια ψύχονται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Από την καταγραφή της θερμοκρασίας τους δείγματος, του νερού και της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας υπολογίζεται η λανθάνουσα θερμότητα του ΥΑΦ. Οι Κραββαρίτης et al. [116] και [87] βελτίωσαν σημαντικά την μέθοδο ώστε να μπορεί να υπολογιστεί και η φαινόμενη θερμοχωρητικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

### Συμπεράσματα

- Η θερμική συμπεριφορά ενός δομικού υλικού με ΥΑΦ είναι το συνδυασμένο αποτέλεσμα της ειδικής θερμοχωρητικότητας και της λανθάνουσα θερμότητας. Αυτή η συνδυασμένη επίδραση περιγράφεται από την φαινόμενη θερμοχωρητικότητα.
- Ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους για την προσθήκη ΥΑΦ στο κέλυφος του κτιρίου είναι η χρήση δομικών σανίδων και σκυροδέματος με ΥΑΦ.
- Η μέτρηση της θερμικής της αγωγιμότητας των ΥΑΦ με τις υφιστάμενες τυποποιημένες μεθόδους παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες, ιδιαίτερα στην περίπτωση των μεταβατικών τεχνικών.
- Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (ΔΘΣ) είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων αποθήκευσης θερμότητας των ΥΑΦ. Διάφορες τεχνικές που βασίζονται είτε σε δυναμική είτε σε ισοθερμοκρασιακή σάρωση έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί με επιτυχία.
- Ο κύριος περιορισμός της (ΔΘΣ) είναι η χρήση σχετικά μικρών δειγμάτων. Συγκεκριμένα, με μικρά δείγματα ο βαθμός υπόψυξης μπορεί να αυξηθεί, ενώ το δείγμα ενδέχεται να μην είναι αντιπροσωπευτικό, δίνοντας διαφορετικά αποτελέσματα από την πραγματική χρήση των υλικών σε πρακτικά συστήματα.
- Στη μέθοδο T-history το μέγεθος του δείγματος είναι μεγαλύτερο και αντιπροσωπευτικό ενός ανομοιογενούς υλικού. Παρ' όλα αυτά, αυτό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό ολόκληρων στοιχείων κελύφους όπως δομικές σανίδες ή σκυροδέμα με ΥΑΦ.

### Κεφάλαιο 3. Θεωρητική ανάλυση της δυναμικής συσκευής ροής θερμότητας

Όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, ο πειραματικός θερμικός χαρακτηρισμός δομικών υλικών με ΥΑΦ με τις συμβατικές μεθόδους και όργανα παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες. Μία από τις προσεγγίσεις που εξετάζονται τα τελευταία χρόνια προς την κατεύθυνση της βελτίωσης και της δημιουργίας νέων μεθόδων είναι η δυναμική λειτουργία

της συσκευής μέτρησης ροής θερμότητας (ΣΜΡΘ) [161]. Στην προσέγγιση αυτή, η ΣΜΡΘ τροποποιείται έτσι ώστε η ροή θερμότητας να μπορεί να μετρηθεί, ενώ η θερμοκρασία σε τουλάχιστον μία από τις πλάκες ή / και στο δείγμα μεταβάλλεται με το χρόνο.

Η βιβλιογραφία σχετικά τις τρέχουσες εξελίξεις στον τομέα του θερμικού χαρακτηρισμού των ΥΑΦ με χρήση της δυναμικής ΣΜΡΘ (ΔΣΜΡΘ) καταδεικνύει ότι αυτή η πειραματική προσέγγιση αποκτά όλο και μεγαλύτερη αποδοχή από την επιστημονική κοινότητα [195], [177] και [112]. Ωστόσο, όπως αναφέρει ο Shukla et al. [161], ένας από τους πρωτοπόρους στον θερμικό χαρακτηρισμό των ΥΑΦ, είναι ακόμα υπό ανάπτυξη και αντικείμενο εντατικής έρευνας. Οι περισσότερες, αν όχι όλες οι σχετικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται, στερούνται ενδελεχούς ανάλυσης όσον αφορά τις πλευρικές απώλειες θερμότητας, έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες εισαγωγής σφαλμάτων στη μέθοδο αυτή. Επιπλέον, το γεγονός ότι οι περισσότερες από τις συσκευές αυτές είναι ανοικτές ιδιοκατασκευές (χωρίς περιφερειακό κέλυφος) τις καθιστά πιο επιρρεπείς σε πλευρικές απώλειες θερμότητας. Επιπρόσθετα, οι εμπορικές ΣΜΡΘ έχουν σχεδιαστεί και βαθμονομηθεί για να λειτουργούν σε μόνιμη μετάδοση ροής θερμότητας.

Το πρόσφατο πρότυπο ASTM C1784-13 [10] εισήγαγε για πρώτη φορά μια τυποποιημένη διαδικασία για τη βαθμονόμηση της ΣΜΡΘ για δυναμικές μετρήσεις. Ωστόσο, ισχύει μόνο για μια συγκεκριμένη πειραματική μέθοδο (μικρά, ισοθερμοκρασιακά βήματα και στις δύο πλάκες) και, ως εκ τούτου, δεν είναι επαρκής για να καλύψει τις ανάγκες των διαφόρων προφίλ θερμοκρασίας και ροής θερμότητας που χρησιμοποιούνται σε μελέτες ΥΑΦ. Ως αποτέλεσμα, οι ΔΣΜΡΘ βαθμονομούνται σε μόνιμες συνθήκες ροής θερμότητας και τα σφάλματα που η πρακτική αυτή εισάγει στις μετρήσεις δεν έχουν μελετηθεί ακόμα.

### **Η συσκευή μέτρησης ροής θερμότητας (ΣΜΡΘ)**

Η ΣΜΡΘ αναλύεται διεξοδικά σε δύο διεθνή πρότυπα: το ISO 8301:1991 [89] και το ASTM C518-10 [11]. Η αρχή λειτουργίας της έγκειται στη δημιουργία μίας καθορισμένης μονοδιάστατης ροής θερμότητας μέσα από ένα δοκίμιο, έτσι ώστε το δοκίμιο να ισοδυναμεί θερμικά με μία πλάκα απείρου πάτους που οριοθετείται από δύο παράλληλα ισοθερμοκρασιακά επίπεδα. Για την δημιουργία της μονοδιάστατης ροής θερμότητας χρησιμοποιούνται δύο πλάκες ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας. Η θερμότητα ρέει από την θερμή πλάκα στην ψυχρή πλάκα μέσα από το δοκίμιο. Η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ θερμής και ψυχρής πλάκας διατηρείται σταθερή μέχρι να επιτευχθούν συνθήκες μόνιμης μετάδοσης θερμότητας εντός του δείγματος. Στη συνέχεια, η θερμική αγωγιμότητα,  $\lambda$  (W/(mK)), του δοκιμίου υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση Fourier (Εξίσωση 3.1, σελ. 49).

Η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται κυρίως από τον ακριβή προσδιορισμό της ροής θερμότητας. Για το λόγο αυτό, πριν από κάθε μέτρηση οι αισθητήρες ροής θερμότητας πρέπει να βαθμονομούνται με τη βοήθεια πρότυπων δειγμάτων. Η θερμική αγωγιμότητα των πρότυπων δειγμάτων προσδιορίζεται με βάση την απόλυτη μέθοδο μέτρησης που περιγράφεται στα πρότυπα ISO 8302 [90] ή ASTM C177-13 [9] χρησιμοποιώντας μια συσκευή θερμής πλάκας.

Η εφαρμογή της μεθόδου περιορίζεται κυρίως από την ικανότητα της συσκευής να παράγει μονοδιάστατη, μόνιμη ροή θερμότητας και από την ακρίβεια στη μέτρηση της

διαφοράς της θερμοκρασίας, το πάχος και το σήμα χαμηλής τάσης που παράγεται από τους αισθητήρες ροής θερμότητας.

Οι γενικές κατευθύνσεις για το σχεδιασμό και την κατασκευή μίας ΣΜΡΘ δίνονται από το ISO 8302 και το ASTM C518. Όσον αφορά στη θέση και τον αριθμό των δειγμάτων και τη μέτρηση ροής θερμότητας, τρεις είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες παραλλαγές της ΣΜΡΘ (Σχήμα 3.1, σελ. 50). Σύμφωνα με τα πρότυπα τα βασικά στοιχεία μιας HFMA είναι:

- Ένα πλαίσιο που φέρει δύο ισοθερμοκρασιακές πλάκες
- Μία μονάδα θέρμανσης και μια μονάδα ψύξης
- Τουλάχιστον ένας αισθητήρας ροής θερμότητας
- Αισθητήρες θερμοκρασίας
- Σύστημα συλλογής και καταγραφής μετρήσεων
- Σύστημα ελέγχου

Το βασικό τμήμα της συσκευής είναι οι πλάκες θέρμανσης και ψύξης οι οποίες παρέχουν τις απαιτούμενες ισοθερμοκρασιακές επιφάνειες σε επαφή με το δοκίμιο. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας τους επιτυγχάνεται συνήθως με σταθερή κυκλοφορία νερού στο εσωτερικό τους. Οι διαδρομές του νερού που χρησιμοποιούνται απεικονίζονται στην Εικόνα 3.2, σελ. 50. Η μέγιστη αποδεκτή απόκλιση από τις ισοθερμοκρασιακές συνθήκες σύμφωνα με το ASTM C177 είναι  $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$  και σύμφωνα με το ISO 8301, 1% της διαφοράς θερμοκρασίας κατά μήκος του δοκιμίου.

Οι επιφάνειες των πλακών σε επαφή με το δείγμα (ενεργές επιφάνειες) αποτελούνται από κάποιο μέταλλο υψηλής θερμικής αγωγιμότητας. Η απαιτούμενη θερμική επαφή μεταξύ των ενεργών επιφανειών και του δείγματος επιτυγχάνονται με την κατάλληλη επεξεργασία τους από άποψη τραχύτητας και συντελεστή θερμικής εκπομπής. Στην επιφάνεια της μίας ή και των δύο πλακών τοποθετούνται κατάλληλοι αισθητήρες μέτρησης ροής θερμότητας (Σχήμα 3.1, σελ. 50). Το τμήμα της πλάκας σε επαφή με τον αισθητήρα ροής θερμότητας αποτελεί την περιοχή μέτρησης.

### **Βαθμονόμηση**

Η μέθοδος της ΣΜΡΘ για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας είναι μια δευτερεύουσα ή σχετική μέθοδος, δεδομένου ότι η θερμική αντίσταση του δοκιμίου ουσιαστικά συγκρίνεται με εκείνη ενός δείγματος αναφοράς. Αυτό γίνεται με τη διαδικασία βαθμονόμησης, μιας πολύ κρίσιμης διαδικασίας κυρίως εξαιτίας του ότι οι πλευρικές θερμικές απώλειες/ κέρδη δεν μπορούν να εξαλειφθούν εντελώς, αλλά μόνο να μειωθούν με τη χρήση πλευρικής μόνωσης. Για να εξασφαλιστεί ότι η ΣΜΡΘ λειτουργεί σωστά, η μέτρηση και η βαθμονόμηση θα πρέπει να διεξάγονται κάτω από τις ίδιες συνθήκες όπως αυτές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη μέτρηση του δείγματος αναφοράς.

Για τη συμμετρική διάταξη μόνου δείγματος (Σχήμα 3.1, σελ. 50) που εξετάζεται στην παρούσα διατριβή, και αν υποθεθεί ότι τα δύο δείγματα αναφοράς που μετρούνται στη συσκευή θερμής πλάκας (ΣΘΠ) έχουν το ίδιο πάχος και παρόμοια θερμική αγωγιμότητα, οι συντελεστές βαθμονόμησης,  $S$  ( $\text{W}/(\text{m}^2\text{V})$ ), των αισθητήρων ροής θερμότητας υπολογίζονται με την διαδικασία που ορίζεται στο ASTM C518 και τις Εξισώσεις 3.2, σελ. 51, και 3.3., σελ. 52. Εναλλακτικά, για δείγματα αναφοράς με ελαφρώς διαφορετικά πάχη υπολογίζονται σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8301 και τις Εξισώσεις 3.4, σελ 52 και 3.5., σελ. 52.

Αν η διαδικασία επαναληφθεί σε διάφορες θερμοκρασίες και με δείγματα που έχουν διαφορετικές θερμικές αγωγιμότητες και πάχη μπορούν να προκύψουν καμπύλες βαθμονόμησης ή και εξισώσεις. Ωστόσο, η χρήση των καμπυλών βαθμονόμησης χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή κυρίως γιατί τα σφάλματα μέτρησης είναι ένας συνδυασμός των αποτελεσμάτων των παραπάνω παραμέτρων που δεν μπορούν να αποσυζευκτούν. Για παράδειγμα, κατά τη μέτρηση των δειγμάτων βαθμονόμησης με διαφορετικές θερμικές αγωγιμότητες, προκειμένου να προσδιοριστεί μια καμπύλη βαθμονόμησης, οι εκτιμώμενοι συντελεστές βαθμονόμησης επηρεάζονται επίσης από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (και κατά συνέπεια από τις πλευρικές απώλειες) και το πάχος.

### Πηγές σφαλμάτων στις μετρήσεις ροής θερμότητας

Η βαθμονόμηση των αισθητήρων ροής θερμότητας μίας ΣΜΡΘ, αντισταθμίζει τα συστηματικά σφάλματα που σχετίζονται με τη γραμμή μέτρησης, τον ίδιο τον αισθητήρα μέτρησης και την απόκλιση της μετάδοσης θερμότητας από την υπόθεση της μονοδιάστατης μόνιμης μεταφοράς θερμότητας, που οφείλεται στις απώλειες από τις πλευρικές επιφάνειες του δοκιμίου. Ενώ τα σφάλματα στη γραμμή μέτρησης είναι ίδια στην περίπτωση της μόνιμης και της δυναμικής λειτουργίας, τα σφάλματα που σχετίζονται με τις πλευρικές απώλειες θερμότητας μπορεί να διαφέρουν λιγότερο ή περισσότερο εξαρτώμενα από πολλές παραμέτρους.

Σχετικά με τα σφάλματα που οφείλονται στη γραμμή μέτρησης και τον αισθητήρα, στη μόνιμη λειτουργία, η βαθμονόμηση αντισταθμίζει την επίδραση της θερμοκρασίας στη θερμική αγωγιμότητα του υλικού του πυρήνα και στους συντελεστές Seebeck των κραμάτων της συστοιχίας των θερμοζευγών. Στην περίπτωση των δυναμικών μετρήσεων η επίδραση της θερμικής μάζας των αισθητήρων πρέπει επίσης να αντισταθμιστεί. Το παράρτημα Α του ASTM C1784 περιγράφει λεπτομερώς τη διαδικασία για τον προσδιορισμό του συντελεστή διόρθωσης λόγω της μεταβατικής μεταφοράς θερμότητας μέσω των αισθητήρων [173].

Τα σφάλματα που οφείλονται στις πλευρικές απώλειες θερμότητας είναι πιο σύνθετα καθώς επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες που σχετίζονται με το δοκίμιο, τις συνθήκες μέτρησης και τα χαρακτηριστικά της συσκευής. Σε μόνιμη λειτουργία (δηλαδή μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας), δεδομένου ότι οι συνθήκες μέτρησης είναι σταθερές, η βαθμονόμηση των αισθητήρων ροής θερμότητας με ένα υλικό αναφοράς παρόμοιο με το δοκίμιο και κάτω από τις ίδιες συνθήκες μέτρησης (μέση θερμοκρασία του δείγματος και θερμοκρασία περιβάλλοντος) εξαλείφει την επίδραση των πλευρικών απωλειών. Από την άλλη, κατά τη διάρκεια δυναμικών μετρήσεων, η μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας του δοκιμίου και των πλακών κατά τη διάρκεια της μέτρησης καθιστούν τη βαθμονόμηση έναντι των πλευρικών απωλειών περίπλοκη.

Οι αναφορές στη βιβλιογραφία για την επίδραση των πλευρικών απωλειών σε δυναμικές μετρήσεις με τη ΣΜΡΘ είναι ελάχιστες – αν όχι ανύπαρκτες. Σε μια απλοϊκή προσέγγιση, οι Pleoubaev et al. [173] πρότειναν την αφαίρεση του παραμένουστος σήματος του αισθητήρα ροής θερμότητας από όλες τις μετρήσεις κατά τη διάρκεια ενός δυναμικού πρωτοκόλλου για τον προσδιορισμό της ειδικής θερμοχωρητικότητας. Το αδύναμο σημείο αυτής της προσέγγισης είναι ότι η παραμένουσα ροή θερμότητας υπολογίζεται στο τέλος της δυναμικής μέτρησης, όταν η μόνιμη μετάδοση θερμότητας έχει πλέον αποκατασταθεί. Η υπόθεση ότι η

παραμένουσα ροή θερμότητας είναι παρούσα και αμετάβλητη καθ' όλη τη δυναμική διαδικασία, δεν φαίνεται να ισχύει, όπως θα εξηγηθεί στην παράγραφο 3.5, σελ. 61.

Ένα πρώτο βήμα προς την κατεύθυνση της ανάλυσης των σφαλμάτων της ΔΣΜΡΘ κατά γενικό τρόπο είναι να υποθέσουμε ότι η θερμική μάζα του δείγματος ή και ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια μιας δυναμικής μέτρησης είναι αρκετά μικροί ώστε να θεωρήσουμε τις συνθήκες ψευδομόνιμες.

### **Οι πλευρικές απώλειες σε μόνιμη λειτουργία**

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των πλευρικών απωλειών στην ακρίβεια των μετρήσεων ροής θερμότητας μιας ΣΜΡΘ, ένα τρισδιάστατο απλοποιημένο μοντέλο ενός τετράγωνου δοκιμίου μεταξύ δύο ισοθερμοκρασιακών επιφανειών προσομοιώθηκε με το εμπορικό λογισμικό ANSYS. Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, η πιο κοινή πρακτική για την πειραματική ανάλυση των ΥΑΦ με συσκευές ΣΜΡΘ είναι η χρήση ανοικτών συσκευών. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα ανάλυση, οι πλευρικές επιφάνειες του δείγματος θεωρούνται άμεσα εκτεθειμένες στο περιβάλλον.

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι η διαφορά μεταξύ της μέσης θερμοκρασίας του δοκιμίου και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος,  $DT$  [ $^{\circ}C$ ], η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της θερμής και της ψυχρής πλάκας,  $dT$  [ $^{\circ}C$ ], το πάχος,  $d$  (mm) και η θερμική αγωγιμότητα,  $\lambda$  (W/(mK)), του δοκιμίου, το σχήμα και το εμβαδό του αισθητήρα ροής θερμότητας και το μήκος των τετραγωνικών πλακών  $L$  (mm). Το σχετικό σφάλμα λόγω απωλειών θερμότητας υπολογίστηκε με τις Εξισώσεις 3.6, 3.7 και 3.8, σελ.55.

Το Σχήμα 3.4, σελ. 57, παρουσιάζει ενδεικτικά αποτελέσματα από ένα μεγάλο πλήθος προσομοιώσεων για τον αισθητήρα της ψυχρής επιφάνειας και για διαφορά θερμοκρασίας  $20^{\circ}C$  μεταξύ θερμής και ψυχρής επιφάνειας. Συνολικά, η Εξίσωση 3.9, σελ. 62, φαίνεται να είναι μια πολύ ικανοποιητική προσέγγιση του σχετικού σφάλματος ως συνάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας, του πάχους, της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ των πλακών και της διαφοράς της θερμοκρασίας περιβάλλοντος με τη μέση θερμοκρασία του δείγματος. Από τις Εξισώσεις 3.8, σελ. 55 και 3.9, σελ. 56, μπορεί να υπολογιστεί και το απόλυτο σφάλμα (Εξίσωση 3.10, σελ.57).

Θεωρώντας μηδενική τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ θερμής και ψυχρής πλάκας, η μονοδιάστατη ροή θερμότητας μηδενίζεται, έτσι ώστε το αριστερό σκέλος της Εξίσωσης 3.10, σελ. 57, να αντιστοιχεί στην παραμένουσα ροή θερμότητας. Έτσι, από το δεξί σκέλος της εξίσωσης γίνεται φανερό ότι η παραμένουσα ροή θερμότητας για δεδομένο δοκίμιο είναι ανάλογη με τη διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας περιβάλλοντος και της μέσης θερμοκρασίας του δείγματος και ανεξάρτητη από τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ θερμής και της ψυχρής πλάκας. Άλλωστε, αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση της ΣΜΡΘ.

Στην παραπάνω ανάλυση η περιοχή μέτρησης θεωρήθηκε τετραγωνική με διαστάσεις 30mm x 30mm. Μεγαλύτερη περιοχή μέτρησης, οδηγεί σε αύξηση του σφάλματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5, σελ.58. Προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση του σχήματος του αισθητήρα στη μετρούμενη ροή θερμότητας, εξετάστηκαν τρία διαφορετικά σχήματα αισθητήρων (Σχήμα 3.6, σελ.58). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για αισθητήρες που

καλύπτουν μέχρι και το 40% της επιφάνειας των πλακών η ροή θερμότητας είναι σχεδόν ανεξάρτητη του σχήματος (Σχήμα 3.6β, σελ.58). Επιπρόσθετα, οι συντελεστές της Εξίσωσης 3.9, σελ. 56, υπολογίστηκαν για ακόμη έξι τιμές εμβαδού περιοχής μέτρησης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2, σελ.59. Με τη χρήση της Εξίσωσης 3.9 και του Πίνακα 3.2, ο προσδιορισμός της επίδρασης των πλευρικών απωλειών είναι εφικτός σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών μέτρησης και παραμέτρων.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η Εξίσωση 3.9 ισχύει για ΣΜΡΘ με διαστάσεις πλακών 200mm x200 mm με πλευρικές επιφάνειες άμεσα εκτεθειμένες στον περιβάλλοντα αέρα και συντελεστή συναγωγιμότητας  $3 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ . Το σφάλμα εξετάστηκε εκ νέου για δοκίμια μεγαλύτερων διαστάσεων και προέκυψε η Εξίσωση 3.11, σελ.60.

### Οι πλευρικές απώλειες σε δυναμική λειτουργία

Με βάση τις εξισώσεις της προηγούμενης ενότητας, η σχέση του σφάλματος των πλευρικών απωλειών μεταξύ μόνιμης και δυναμικής λειτουργίας της ΣΜΡΘ μπορεί να διερευνηθεί. Οι πιο διαδεδομένες περιπτώσεις δυναμικής λειτουργίας είναι οι ακόλουθες τρεις:

- Σταθερή αύξηση/μείωση θερμοκρασίας σε μία ή και στις δύο πλάκες.
- Θερμοκρασιακό βήμα και στις δύο πλάκες.
- Ημιτονοειδής μεταβολή της θερμοκρασίας στη μία πλάκα και σταθερή θερμοκρασία, στην άλλη.

Οι περιπτώσεις αυτές προσομοιώθηκαν για δύο διαφορετικά τυπικά είδη δοκιμίων. Το πρώτο είναι χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας και θερμικής μάζας αντιστοιχώντας σε ελαφρά υλικά μόνωσης. Το δεύτερο είναι υψηλότερης θερμικής αγωγιμότητα και πυκνότητας αντιστοιχώντας σε συνήθη δομικά υλικά με ΥΑΦ (π.χ. ΣΣ - ΥΑΦ, γυψοσανίδες με ΥΑΦ κ.λπ.). Σε αμφότερες τις περιπτώσεις το δείγμα είναι διαστάσεων 200mm x 200mm x 70mm. Για τον κάθε τύπο δείγματος η πειραματική διαδικασία προσομοιώθηκε για δύο διαφορετικές καταστάσεις όσον αφορά τις πλευρικές απώλειες: αδιαβατικές πλευρικές επιφάνειες και πλευρικές επιφάνειες άμεσα εκτεθειμένες στον αέρα του περιβάλλοντος με συντελεστή συναγωγής ίσο με  $3 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ . Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μεταξύ της εκτεθειμένης και της αδιαβατικής περίπτωσης το σφάλμα λόγω πλευρικών απωλειών μπορεί να υπολογιστεί.

Οι θερμοκρασίες στην περίπτωση του θερμοκρασιακού βήματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.9, σελ.62. Το δοκίμιο με αρχική θερμοκρασία  $-10^\circ\text{C}$  εισάγεται στην ΣΜΡΘ με θερμοκρασία πλακών  $50^\circ\text{C}$ . Η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι  $20^\circ\text{C}$ . Όταν αποκαθίσταται μόνιμη ροή θερμότητας η παραμένουσα ροή (στην περίπτωση του εκτεθειμένου δείγματος) υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.9, σελ. 56, και είναι περίπου  $-1,5 \text{ W}/\text{m}^2$  και  $-4,2 \text{ W}/\text{m}^2$  για το υψηλής και χαμηλής θερμικής μάζας δοκίμιο αντίστοιχα. Το σφάλμα των δυναμικών μετρήσεων ροής θερμότητας (Σχήμα 3.10, σελ.62) ξεκινά από μηδενική τιμή και καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται πάνω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, το σφάλμα μειώνεται στην τελική τιμή μόνιμης κατάστασης. Είναι προφανές ότι η απλοϊκή προσέγγιση της βαθμονόμησης αφαιρώντας την παραμένουσα ροή θερμότητας από όλες τις μετρήσεις, όπως προτείνεται στη βιβλιογραφία [22] εξαλείφει το δυναμικό σφάλμα κοντά στο τέλος της διαδικασίας, αλλά εισάγει ένα άλλο μη υπάρχον σφάλμα κατά την έναρξη των μετρήσεων.

Για τη μελέτη της περίπτωσης αύξησης της θερμοκρασίας των πλακών με σταθερό ρυθμό οι οριακές συνθήκες που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση φαίνονται στο Σχήμα 3.11., σελ. 63. Ένας σταθερό ρυθμός θέρμανσης  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  εφαρμόζεται στην ψυχρή επιφάνεια, ενώ η θερμοκρασία της θερμής επιφάνειας ρυθμίζεται στους  $20^{\circ}\text{C}$ . Αρχικά, το δείγμα βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση με οριακές θερμοκρασίες  $-10^{\circ}\text{C}$  και  $20^{\circ}\text{C}$ . Η θερμοκρασία περιβάλλοντος θεωρείται σταθερή, ίση με  $20^{\circ}\text{C}$ . Το Σχήμα 3.12, σελ. 64, παρουσιάζει το σφάλμα που υπολογίζεται από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σε σύγκριση με το σφάλμα μόνιμης λειτουργίας που υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.9, σελ.56. Στην περίπτωση του δοκιμίου χαμηλής θερμικής μάζας (Σχήμα 3.12a, σελ.64) το σφάλμα κατά τη διάρκεια των δυναμικών μετρήσεων είναι κοντά στο σφάλμα μόνιμης κατάστασης. Συνεπώς, φαίνεται ότι η βαθμονόμηση των αισθητήρων σε μόνιμη κατάσταση σε θερμοκρασίες πλακών  $20^{\circ}\text{C}$  και  $0^{\circ}\text{C}$  μπορεί να εξαλείψει το σφάλμα των πλευρικών απωλειών κατά τη διάρκεια των δυναμικών μετρήσεων. Στην περίπτωση του δοκιμίου υψηλής θερμικής μάζας, το δυναμικό σφάλμα του αισθητήρα της ψυχρής πλάκας είναι υψηλό για τα πρώτα 5 λεπτά της μέτρησης, αλλά σταδιακά μειώνεται. Αντιθέτως, το σφάλμα του αισθητήρα της θερμής πλάκας αυξάνεται κοντά στο τέλος της δυναμικής μέτρησης. Στην περίπτωση αυτή, η βαθμονόμηση της συσκευής σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, δεν θα μπορούσε να εξαλείψει το σφάλμα λόγω των πλευρικών απωλειών κατά τη διάρκεια των δυναμικών μετρήσεων.

Τέλος, η περίπτωση της ημιτονοειδούς μεταβολής θερμοκρασίας προσομοιώνεται χρησιμοποιώντας τις οριακές συνθήκες που απεικονίζονται στο Σχήμα 3.13, σελ.65. Τα αποτελέσματα για το απόλυτο και το σχετικό δυναμικό σφάλμα δίνονται στο Σχήμα 3.14, σελ.66. Από το Σχήμα 3.14c και Εικόνα 3.14d καθίσταται σαφές ότι η εφαρμογή μιας διόρθωσης στις δυναμικές μετρήσεις ροής θερμότητας, σύμφωνα με τη σταθερή τιμή του σφάλματος μόνιμης κατάστασης μπορεί να μετατοπίσει τις καμπύλες σφάλματος προς το μηδέν.

## Συμπεράσματα

Τα κύρια επιτεύγματα και συμπεράσματα του κεφαλαίου είναι:

- Το σφάλμα στις μετρήσεις ροής θερμότητας της ΣΜΡΘ λόγω πλευρικών απωλειών θερμότητας είναι ένας από τους πιο κρίσιμους παράγοντες που επηρεάζουν την ακρίβεια των στατικών αλλά και δυναμικών μετρήσεων.

Σε μόνιμες συνθήκες:

- Σε λειτουργία μόνιμης μετάδοσης θερμότητας, βρέθηκαν τρεις εξισώσεις που περιγράφουν την επίδραση λειτουργικών και σχεδιαστικών παραμέτρων στο σφάλμα των πλευρικών απωλειών.
- Το σφάλμα του αισθητήρα της ψυχρής επιφάνειας είναι πάντα σχεδόν ίσο με το αντίθετο του σφάλματος της θερμής επιφάνειας.
- Το απόλυτο σφάλμα είναι ανεξάρτητο από τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ θερμής και ψυχρής πλάκας και ευθέως ανάλογο προς τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του περιβάλλοντος και της μέσης θερμοκρασίας του δείγματος.
- Το σχετικό σφάλμα είναι συνάρτηση της αναλογίας μήκους προς πάχος του δοκιμίου. Συγκεκριμένα, μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της αναλογίας και η εκθετική σταθερά είναι συνάρτηση της θερμικής του αγωγιμότητας.



Σε δυναμικές συνθήκες:

- Σε δυναμικές μετρήσεις με θερμοκρασιακά βήματα το σφάλμα είναι χαμηλότερο από ότι στις αντίστοιχες συνθήκες μόνιμης κατάστασης και για τα δοκίμια υψηλής και για τα δοκίμια χαμηλής θερμικής μάζας.
- Αντίθετα, σε μετρήσεις με σταθερό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας των πλακών τα δοκίμια χαμηλής θερμικής μάζας συμπεριφέρονται διαφορετικά ότι τα υψηλής. Στα πρώτα, το σφάλμα κατά τη διάρκεια των δυναμικών μετρήσεων είναι κοντά στο αντίστοιχο σφάλμα μόνιμης κατάστασης. Στα δεύτερα, το σφάλμα βρίσκεται ως επί το πλείστον εντός του  $\pm 3\%$  του αντίστοιχου σφάλματος μόνιμης κατάστασης.
- Για ρεαλιστικές οριακές συνθήκες (ημιτονοειδές προφίλ θερμοκρασίας για τη μία πλάκα και σταθερή θερμοκρασία για την άλλη), το δυναμικό απόλυτο σφάλμα φαίνεται να μετατοπίζεται χρονικά σε σχέση με την αντίστοιχο μόνιμο σφάλμα. Ωστόσο, η βαθμονόμηση για στατική λειτουργία μπορεί να μειώσει σημαντικά το δυναμικό σφάλμα.

Συνολικά:

- Το σφάλμα λόγω των πλευρικών απωλειών σε δυναμική λειτουργία σχετίζεται πάντα με το αντίστοιχο σφάλμα σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Έτσι, οι εξισώσεις που δόθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση του σφάλματος και στη δυναμική λειτουργία. Αυτό επιτρέπει τη χρήση αυτών των εξισώσεων ως κριτήρια σχεδιασμού μίας ΣΜΡΘ τόσο για στατική όσο και για δυναμική λειτουργία.

#### Κεφάλαιο 4. Ανάπτυξη μίας δυναμικής συσκευής μέτρησης ροής θερμότητας

Αυτό το κεφάλαιο επικεντρώνεται στην ανάπτυξη και μελέτη μιας δυναμικής συσκευής μέτρησης ροής θερμότητας (ΔΣΜΡΘ) για την πειραματική αξιολόγηση δομικών στοιχείων που περιέχουν ΥΑΦ. Η σχετική βιβλιογραφία αναφέρεται σε δύο κατηγορίες παρόμοιων συσκευών: εμπορικές ΣΜΡΘ τροποποιημένες για δυναμική λειτουργία ή ιδιοκατασκευές σχεδιασμένες ειδικά για την ανάγκη δυναμικών μετρήσεων ΥΑΦ.

Η πρώτη ερευνητική εργασία ΥΑΦ με χρήση της ΔΣΜΡΘ ήταν μια μελέτη σχετική με την ενσωμάτωση μικροσφαιριδίων ΥΑΦ σε γυψοσανίδες που διεξήχθη από τους Schossig et al. [153] στο ερευνητικό ίδρυμα Fraunhofer ISE. Σε αυτή τη μελέτη, μία ΔΣΜΡΘ με χάλκινες πλάκες διαστάσεων 50cm x 50cm χρησιμοποιήθηκε για την επικύρωση των αποτελεσμάτων ενός υπολογιστικού κώδικα προσομοίωσης ΥΑΦ. Παρά το γεγονός ότι η πειραματική μονάδα που κατασκευάστηκε είχε τα ίδια γενικά χαρακτηριστικά με μία ΣΜΡΘ, οι συγγραφείς δεν αναφέρουν καμία συμμόρφωση με τα σχετικά πρότυπα.

Το ίδιο ισχύει και για τη μελέτη των Ahmad et al. [2] που ασχολήθηκαν με την πειραματική και υπολογιστική διερεύνηση δομικών σανίδων με ΥΑΦ. Στην πειραματική διάταξη ΔΣΜΡΘ που ανέπτυξαν χρησιμοποίησαν πλάκες από ανοξείδωτο χάλυβα η θερμοκρασία των οποίων ελέγχονταν με συσκευές συμβατικού ψυκτικού κύκλου. Μια παρόμοια συσκευή αναπτύχθηκε και από τους Younsi et al. [195], προκειμένου να διερευνηθούν ένα ένυδρο άλας. Η κύρια διαφορά ήταν ότι χρησιμοποίησαν πλάκες αλουμινίου. Η ίδια συσκευή χρησιμοποιήθηκε αργότερα και από τους Joulin et al. [97] και [99]. Στην πρώτη μελέτη, η συσκευή χρησιμοποιήθηκε για να χαρακτηρίσει ένα ένυδρο άλας

για χρήση σε παθητικές ηλιακές τοιχοποιίες και επίσης για την επικύρωση διαφόρων αριθμητικών μοντέλων. Στη δεύτερη μελέτη μια νέα μέθοδος αναπτύχθηκε για τη συγκριτική μελέτη ενός κονιάματος με μικροσφαιρίδια ΥΑΦ.

Οι Trigui et al. [177] κατασκεύασαν μία ΔΣΜΡΘ, προκειμένου να μελετήσουν τις θερμικές ιδιότητες αποθήκευσης ενέργειας ενός ΣΣ - ΥΑΦ. Χρησιμοποίησαν πλάκες αλουμινίου σε οριζόντια διάταξη και συμβατικούς ψυκτικούς κύκλους. Σε μια προσπάθεια να αυξήσουν την ευαισθησία των μετρήσεων ροής θερμότητας χρησιμοποίησαν αισθητήρες με εμβαδό 400 cm<sup>2</sup>. Μία άλλη βελτίωση ήταν η προσθήκη ενός ηλεκτρικού θερμαντικού στοιχείου στην επιφάνεια μιας εκ των πλακών πλάκες προκειμένου να επιτύχουν καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας στην πλευρά του δείγματος που εκτίθονταν σε ημιτονοειδές προφίλ θερμοκρασίας.

Οι Kosny et al. [115] ήταν οι πρώτοι που κατασκεύασαν μία ΔΣΜΡΘ σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C518 για να μελετήσουν τη θερμική απόδοση δοκιμίων μόνωσης κυτταρίνης που περιείχε 10% έως 40% κατά βάρος και ΥΑΦ. Αυτή ήταν η πρώτη σε μια σειρά δημοσιεύσεων που αξιοποίησαν τη ΣΜΡΘ όπως περιγράφεται στα διεθνή πρότυπα προκειμένου να μελετηθεί η δυναμική θερμική συμπεριφορά δομικών στοιχείων κελύφους με ΥΑΦ [112], [110] και [161]. Οι Shukla et al. ήταν επίσης οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν τον όρο ΔΣΜΡΘ για να περιγράψουν μια ΣΜΡΘ που λειτουργεί υπό μεταβατικές συνθήκες ροής θερμότητας [162].

Αυτό το κεφάλαιο εξηγεί το σχεδιασμό, την κατασκευή και τη λειτουργία μιας νέας ΔΣΜΡΘ. Ο σχεδιασμός των συστημάτων θέρμανσης/ψύξης, οι μεταλλικές πλάκες και ο έλεγχος της θερμοκρασίας τους αναλύεται. Το σύστημα συλλογής και καταγραφής των μετρήσεων περιγράφεται και γίνεται μία λεπτομερής ανάλυση σφαλμάτων. Στη συνέχεια, η λειτουργία της συσκευής αξιολογείται σε στατική και δυναμική λειτουργία.

### Περιγραφή της συσκευής

Η δυναμική λειτουργία της ΔΣΜΡΘ απαιτεί τη μέτρηση της θερμοροής και στις δύο πλάκες. Συνεπώς ο σχεδιασμός της βασίζεται στη συμμετρική ΣΜΡΘ μονού δείγματος (Σχήμα 3.1, σελ. 50). Για λόγους μείωσης κόστους και χρόνου κατασκευάστηκε μία ανοιχτή (χωρίς κέλυφος) διάταξη. Η διάταξη απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1, σελ. 74 και περιλαμβάνει δύο πλάκες θέρμανσης/ψύξης, δύο θερμοηλεκτρικές συσκευές, μια μονάδα συμβατικής ψύξης με μια δεξαμενή αποθήκευσης, ένα πρωτεύον και ένα δευτερεύον κύκλωμα νερού, την μονάδα ελέγχου, αισθητήρες θερμοκρασίας και ροής θερμότητας, μια συσκευή συλλογής δεδομένων και έναν υπολογιστή με το κατάλληλο λογισμικό.

Ο πυρήνας της συσκευής είναι το σύστημα συγκράτησης του δοκιμίου το οποίο περιλαμβάνει τις δύο πλάκες θέρμανσης/ψύξης τοποθετημένες κάθετα σε ένα πλαίσιο στήριξης. Κατά τη λειτουργία της διάταξης, η μονάδα ελέγχου ρυθμίζει τη θερμοκρασία στις επιφάνειες των πλακών. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με την κυκλοφορία νερού από τις θερμοηλεκτρικές συσκευές στις πλάκες. Η θερμοκρασία και η ροή θερμότητας στις πλάκες και σε διάφορες θέσεις επί του μετρούμενου δοκιμίου καταγράφονται από ένα σύστημα συλλογής δεδομένων που αποτελείται από αισθητήρες θερμοκρασίας και ροής θερμότητας, μια συσκευή λήψης δεδομένων, και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Οι πλάκες θέρμανσης και ψύξης λειτουργούν ως εναλλάκτες θερμότητας μεταξύ του δοκιμίου και του συστήματος ψύξης/θέρμανσης. Οι απαιτήσεις που πρέπει να ικανοποιούνται κατά τη λειτουργία τους είναι ομοιόμορφη θερμοκρασία στην επιφάνεια τους, γρήγορη απόκριση και απόσβεση των μικρών θερμοκρασιακών διακυμάνσεων του συστήματος ελέγχου. Για το σκοπό αυτό για την κατασκευή τους χρησιμοποιείται αλουμίνιο που έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και σχετικά μικρή πυκνότητα.

Οι διαστάσεις που επιλέχθηκαν είναι 200mm x 200mm. Σύμφωνα με την Εξίσωση 3.9, σελ.56, οι διαστάσεις αυτές σε συνδυασμό με σχετικά μικρούς αισθητήρες ροής θερμότητας μπορούν να επιτύχουν χαμηλά επίπεδα σφάλματος. Ο σχεδιασμός των πλακών φαίνεται στο Σχήμα 4.2, σελ.75. Τέσσερα ξεχωριστά κανάλια εξασφαλίζουν ότι η ροή του νερού είναι εξίσου κατανομημένη σε όλη την επιφάνεια της πλάκας. Το τμήμα σφράγισης είναι μια πλάκα PVC 200mm x 200mm και πάχους 12 mm. Η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα του PVC μειώνει τις απώλειες θερμότητας από το πίσω μέρος των μονάδων θέρμανσης/ψύξης.

Για τον έλεγχο της επιφανειακής θερμοκρασίας κάθε πλάκας χρησιμοποιούνται δύο ξεχωριστοί βρόχοι ελέγχου. Κάθε ένας από τα δύο βρόχους περιλαμβάνει τέσσερα στοιχεία: την πλάκα και το κύκλωμα νερού (ελεγχόμενο σύστημα), μία θερμοηλεκτρική συσκευή αποτελούμενη από τέσσερα θερμοηλεκτρικά στοιχεία peltier (επενεργητές), έναν αισθητήρα θερμοκρασίας και μια μονάδα ελέγχου (Σχήμα 4.3, σελ.76). Ο κλειστός βρόχος ελέγχου κάθε πλάκας φαίνεται στο Σχήμα 4.4, σελ.76. Το σχηματικό διάγραμμα της λειτουργίας του PID ελεγκτή φαίνεται στο Σχήμα 4.5, σελ.77.

Για τις απαιτήσεις της υψηλής ευστάθειας και ακρίβειας του ελέγχου της θερμοκρασίας των πλακών, εφαρμόζεται η θερμοηλεκτρική τεχνολογία θέρμανσης/ψύξης. Κάθε θερμοηλεκτρική διάταξη περιλαμβάνει τέσσερα θερμοηλεκτρικά στοιχεία τα οποία λειτουργούν ως αντλίες θερμότητας. Το μέγιστο θεωρητικό φορτίο θέρμανσης/ψύξης που μπορεί να επιβληθεί στο δοκίμιο είναι 360 W. Ωστόσο, οι απώλειες θερμότητας από το πρωτεύον κύκλωμα του νερού και η μειωμένη απόδοση των στοιχείων Peltier καθώς η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του πρωτεύοντος και του δευτερεύοντος κυκλώματος ψύξης αυξάνει, περιορίζει σημαντικά τη διαθέσιμη ισχύ (κυρίως την ψυκτική) σε χαμηλότερες τιμές.

### **Το σύστημα συλλογής δεδομένων**

Το γενικό διάγραμμα του συστήματος συλλογής δεδομένων (ΣΣΔ) παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6, σελ. 78. Η μονάδα συλλογής δεδομένων (ΜΣΔ) που χρησιμοποιείται είναι η Agilent 34972A. Είναι σε θέση να παρέχει άμεσες μετρήσεις των θερμίστορ και της εξαιρετικά χαμηλής τάσης των θερμοροομέτρων χωρίς την ανάγκη πρόσθετων μονάδων προσαρμογής σήματος. Περιλαμβάνει ένα εσωτερικό ψηφιακό πολύμετρο (DMM) και μια μονάδα για τη σύνδεση των αισθητήρων.

Το εσωτερικό πολύμετρο περιλαμβάνει κύκλωμα ενίσχυσης (ή εξασθένησης) σήματος και υψηλής ανάλυσης (έως 22 bits) αναλογικό - ψηφιακό μετατροπέα (ADC). Η μονάδα για τη σύνδεση των αισθητήρων είναι η 34901A με πολυπλέκτη 20 καναλιών. Χωρίζεται σε δύο τράπεζες 10 καναλιών η κάθε μία.

Η θερμοκρασία μετριέται με τη χρήση αισθητήρων θερμίστορ αρνητικού συντελεστή θερμοκρασίας (MCD 10k3MCD1). Τα θερμίστορ έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία από τα

θερμοζεύγη ή τα θερμομέτρα αντίστασης. Αυτό τα καθιστά ιδανική επιλογή για τη μέτρηση πολύ μικρών μεταβολών στη θερμοκρασία. Στο εύρος από  $-20^{\circ}\text{C}$  έως  $70^{\circ}\text{C}$  παρέχουν καλή ακρίβεια και χαμηλό χρόνο απόκρισης. Οι προδιαγραφές των αισθητήρων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1, σελ.79. Είναι απευθείας συνδεδεμένοι στη ΜΣΔ όπου μετράει την αντίσταση και η οποία μετατρέπεται σε θερμοκρασία με χρήση της εξίσωσης των Steinhart και Hart [168] (Εξίσωση 4.1, σελ.80). Οι συντελεστές της εξίσωσης καθορίζονται για κάθε αισθητήρα ξεχωριστά με χρήση του βαθμονομητή της Fluke, μοντέλο 9142. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ακρίβεια μέτρησης του αισθητήρα  $\pm 0.04^{\circ}\text{C}$ .

Το συνολικό σφάλμα στη μέτρηση της θερμοκρασίας οφείλεται στην επίδραση του σφάλματος του αισθητήρα και την επίδραση του σφάλματος του πολύμετρου κατά τη μέτρηση της αντίστασης. Η συνεισφορά του σφάλματος του πολύμετρου υπολογίζεται από την Εξίσωση 4.2, σελ.80, με χρήση των χαρακτηριστικών μέτρησης που συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2, σελ.81. Το Σχήμα 4.8, σελ. 80, απεικονίζει τη συνεισφορά του σφάλματος του πολύμετρου και το Σχήμα 4.9, σελ. 81, το συνολικά σφάλμα όπως αυτό υπολογίζεται από την Εξίσωση 4.4, σελ.81. Το σφάλμα στη μέτρηση της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ δύο αισθητήρων είναι μικρότερο και υπολογίζεται από την Εξίσωση 4.4, σελ.81.

Η μέτρηση της ροής θερμότητας είναι ύψιστης σημασίας για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων της ΔΣΜΡΘ. Στο κεφάλαιο 3, αποδείχθηκε ότι η χρήση ενός αισθητήρα ροής θερμότητας με μικρή περιοχή μέτρησης ελαχιστοποιεί το σφάλμα των πλευρικών απωλειών θερμότητας. Ωστόσο, περιορίζει την ευαισθησία του αισθητήρα και, κατά συνέπεια, την ακρίβεια μέτρησης που σχετίζεται με το ψηφιακό πολύμετρο. Η απαίτηση των δυναμικών μετρήσεων για αισθητήρα χαμηλής θερμικής μάζας θα πρέπει επίσης να τεθεί υπόψη.

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω παραμέτρους, χρησιμοποιήθηκε ένα εμπορικά διαθέσιμο θερμοροόμετρο πολύ μικρού πάχους της Omega (μοντέλο HFS-4 (Σχήμα 4.10, σελ.82). Η λειτουργία του αισθητήρα βασίζεται σε μία συστοιχία θερμοζευγών τοποθετημένων εκατέρωθεν ενός πυρήνα πολυιμιδίου (Kapton). Η συστοιχία φέρει 112 θερμοζεύγη παρέχοντας μια περιοχή μέτρησης 30mm x 30mm. Δεδομένου ότι ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας είναι ευθέως ανάλογος με τη διαφορά θερμοκρασίας κατά μήκος του πυρήνα, ο ακριβής ρυθμός της μεταφοράς μπορεί να υπολογιστεί μετρώντας τη διαφορά αυτή. Η έξοδος του αισθητήρα είναι μία τάση της τάξεως μερικών δεκάδων μικροβόλτ ανάλογη με την μονοδιάστατη ροή θερμότητας μέσω της επιφάνειας της πλάκας. Οι προδιαγραφές του αισθητήρα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.3, σελ.83.

Η ακρίβεια μέτρησης της θερμοροής επηρεάζεται από την ακρίβεια του ψηφιακού πολύμετρου στη μέτρηση της τάσης εξόδου των αισθητήρων και από τη βαθμονόμηση με χρήση δοκιμών αναφοράς με γνωστό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Το σφάλμα της βαθμονόμησης εξετάζεται σε επόμενη παράγραφο. Σχετικά με το σφάλμα που οφείλεται στο πολύμετρο, δίνεται από την Εξίσωση 4.5, σελ. 84, με χρήση των προδιαγραφών του πολυμέτρου για μέτρηση τάσης όπως συνοψίζονται στον Πίνακα 4.4, σελ.84. Το σφάλμα αυτό είναι τυχαίο, συνεπώς μπορεί να μειωθεί περαιτέρω αυξάνοντας το πλήθος των μετρήσεων.

### Αξιολόγηση της ΔΣΜΡΘ σε στατική λειτουργία

Η αξιολόγηση της ΔΣΜΡΘ σε στατική λειτουργία περιλαμβάνει μία λεπτομερή εξέταση της θερμοκρασιακής κατανομής στην επιφάνεια των πλακών και μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας σε συμβατικά αλλά και υλικά με ενσωματωμένα ΥΑΦ.

Η σταθερότητα και η ομοιομορφία της θερμοκρασίας στις επιφάνειες των πλακών εξετάστηκε με χρήση υπέρυθρης θερμογραφίας και τοπικών μετρήσεων θερμοκρασίας με αισθητήρες συνδεδεμένους πάνω στις επιφάνειες. Συνολικά, εξετάστηκαν τρία επίπεδα θερμοκρασίας. Το Σχήμα 4.12, σελ. 85, παρουσιάζει τα αποτελέσματα, όταν η θερμοκρασία είναι ρυθμισμένη σταθερή στους 23°C. Στο Σχήμα 4.12a, σελ. 85, φαίνεται η εικόνα της θερμοκάμερας. Τα θερμοκρασιακά προφίλ σε μια κάθετη και μια οριζόντια γραμμή στο κέντρο της πλάκας δίνονται στο σχήμα 4.12β και Σχήμα 4.12c αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη την περιορισμένη απόδοση της κάμερας IR από άποψη σταθερότητας σήματος, η τάση των καμπυλών παραπέμπει σε ομοιόμορφη επιφανειακή θερμοκρασία. Η σταθερότητα ελέγχεται με τη χρήση ενός αισθητήρα θερμοκρασίας γρήγορης απόκρισης στο κέντρο της πλάκας. Τα αποτελέσματα δίνονται στο σχήμα 4.12d για ένα χρονικό διάστημα 150s επιδεικνύοντας επίπεδα σταθερότητα της τάξεως των  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ .

Η προηγούμενη ανάλυση επαναλαμβάνεται δύο ακόμη φορές για επίπεδα θερμοκρασίας πολύ πάνω και κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και ως εκ τούτου πιο απαιτητικά από την άποψη του ελέγχου της θερμοκρασίας. Υπέρυθρες εικόνες στους 13°C (Σχήμα 4.13a, σελ.86) και στους 33°C (Σχήμα 4.14a, σελ.87) επιβεβαιώνουν τα ικανοποιητικά επίπεδα ομοιομορφίας. Η σταθερότητα (Σχήμα 4.13d και Σχήμα 4.14d) διατηρείται σε χαμηλές τιμές (μικρότερες των  $\pm 0.03^\circ\text{C}$ ).

Πριν τη διεξαγωγή μετρήσεων εξετάζεται η βαθμονόμηση και το σφάλμα στη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας Όπως αναφέρθηκε ήδη στο κεφάλαιο 3, η ΣΜΡΘ είναι μια δευτερεύουσα (σχετική) μέθοδος για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας (και κατά συνέπεια της ροής θερμότητας) καθώς η τάση εξόδου του αισθητήρα ροής θερμότητας πολλαπλασιάζεται με έναν συντελεστή βαθμονόμησης που είναι το αποτέλεσμα της μέτρησης ενός δοκιμίου αναφοράς. Συνεπώς, η ακρίβεια μίας ΣΜΡΘ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σφάλμα που εισάγεται κατά τον προσδιορισμό του συντελεστή βαθμονόμησης.

Σε αυτή τη μελέτη οι συντελεστές βαθμονόμησης υπολογίζονται σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 3.2.3, σελ.51. Με χρήση των Εξισώσεων 4.6, σελ. 88, και 4.7, σελ. 88, υπολογίζεται το σχετικό σφάλμα του κάθε συντελεστή βαθμονόμησης. Για το σκοπό αυτόν, η θερμική αγωγιμότητα των δειγμάτων αναφοράς μετριέται σε συσκευή θερμής πλάκας με σχετική ακρίβεια  $\delta\lambda/\lambda = \pm 2,96\%$ . Τα σφάλματα  $\delta\Delta T$  και  $\delta E/E$  δίνονται από τις Εξισώσεις 4.4, σελ. 81 και 4.5, σελ.84. Η διαφορά δυναμικού,  $E$ , του αισθητήρα ροής θερμότητας μετατρέπεται σε ροή θερμότητας σύμφωνα με την Εξίσωση 4.8. Κατά συνέπεια, η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της ροής θερμότητας υπολογίζεται με την Εξίσωση 4.9, σελ.88. Έτσι, το σχετικό σφάλμα στη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας προκύπτει από την εξίσωση 4.10, σελ.88.

Στη συνέχεια, η ακρίβεια της συσκευής αξιολογείται με μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας διαφόρων υλικών. Οι μετρήσεις συγκρίνονται με τιμές από μια εμπορική συσκευή θερμής πλάκας (μοντέλο TLP 300 της Taurus instruments). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο

Σχήμα 4.15, σελ.89. Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τη νέα συσκευή είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές αναφοράς. Τα όρια σφάλματος των μετρήσεων υπολογίζονται σύμφωνα με την Εξίσωση 4.10, σελ. 88, και είναι 3,6% για την διογκωμένο πολυστερένιο, 3,1% για την αφρώδη σιλικόνη και 3% για τα συμπαγή σιλικόνη.

### **Μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας ΥΑΦ σταθεροποιημένου σχήματος**

Είναι γνωστό ότι η θερμική αγωγιμότητα ενός PCM αλλάζει ανάλογα με τη φάση του [197] και [53]. Ωστόσο, λίγες μελέτες έχουν προσπαθήσει να ποσοτικοποιήσουν πειραματικά την επίδραση της συνύπαρξης των δύο φάσεων. Οι Inaba et al. [85] αναφέρουν ότι η φαινόμενη θερμική αγωγιμότητα μεταβάλλεται γραμμικά με τη θερμοκρασία μέσα στο εύρος αλλαγής φάσης ενώ οι Yang et al. (2011) [191] υποστηρίζουν ότι η σχέση δεν είναι γραμμική αλλά επηρεάζεται κυρίως από το σχετικό κλάσμα όγκου της κάθε φάσης.

Στην προσέγγιση του Yang υιοθετείται το κλασικό μοντέλο των υλικών σε σειρά για την φαινόμενη θερμική αγωγιμότητα (Εξίσωση 4.11, σελ.90). Το κλάσμα όγκου της κάθε φάσης προσδιορίζεται οπτικά και προσεγγίζεται με πολυώνυμο 2<sup>ου</sup> βαθμού (Εξίσωση 4.12, σελ.90). Με συνδυασμό των εξισώσεων 4.11 και 4.12 προσδιορίζεται η φαινόμενη θερμική αγωγιμότητα εντός του εύρους αλλαγής φάσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η παραπάνω μεθοδολογία έχει δύο σημαντικούς περιορισμούς. Πρώτον, ο οπτικός προσδιορισμός του υγρού κλάσματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας είναι ένα δύσκολο έργο που απαιτεί ειδικά σχεδιασμένη συσκευή. Δεύτερον, ο οπτικός προσδιορισμός του συνόρου αλλαγής φάσης δεν είναι εφικτός όταν η αλλαγή φάσης λαμβάνει χώρα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών ή στην περίπτωση του ΣΣ - ΥΑΦ ή άλλων υλικών όπου το ΥΑΦ ενσωματώνεται σε ένα στερεό υλικό βάσης.

Για αυτά τα είδη των υλικών, μια εναλλακτική λύση για τον προσδιορισμό του στερεού κλάσματος του ΥΑΦ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας είναι η χρήση ΔΘΣ, υποθέτοντας ότι η ποσότητα της θερμότητας είναι ευθέως ανάλογη με το κλάσμα όγκου της κάθε φάσης. Το Σχήμα 4.16a, σελ. 91, δείχνει την καμπύλη ΔΘΣ του ΣΣ - ΥΑΦ. Σύμφωνα με την ανωτέρω υπόθεση, το κλάσμα στερεάς φάσης του ΥΑΦ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας δίνεται στο Σχήμα 4.16b, σελ.91. Τώρα, σύμφωνα με την Εξίσωση 4.11, σελ. 90 η φαινόμενη θερμική αγωγιμότητα μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστή η θερμική αγωγιμότητα του στερεού και του υγρού.

Για τον προσδιορισμό της στερεής και του υγρής θερμικής αγωγιμότητας του ΣΣ - ΥΑΦ χρησιμοποιείται η ΔΣΜΡΘ. Επιπλέον, η θερμική αγωγιμότητα μετράται σε αρκετές περιοχές της θερμοκρασίας μέσα στο εύρος αλλαγής φάσης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5, σελ.92. Το Σχήμα 4.18, σελ. 92 δείχνει ότι υπάρχει μια καλή συμφωνία μεταξύ των μετρούμενων τιμών και των τιμών που υπολογίζονται από την Εξίσωση 4.11, σελ. 16, με τη χρήση κλάσματος στερεού που προσδιορίστηκε με χρήση της ΔΘΣ.

### **Αξιολόγηση της ΔΣΜΡΘ σε δυναμική λειτουργία**

Αρχικά αξιολογείται η δυναμική απόδοση των πλακών σε σχέση με την απόκρισή τους σε σταθερό ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας. Εξετάστηκαν δύο ρυθμοί μεταβολής, 0.1°C/min

και  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (Σχήμα 4.19α, σελ. 93 και 4.20α, σελ.94). Σε αμφότερες τις περιπτώσεις, το εύρος θερμοκρασίας κυμάνθηκε από  $10^{\circ}\text{C}$  έως  $30^{\circ}\text{C}$ . Στην περίπτωση των  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στο κέντρο της πλάκας (Σχήμα 4.19b, σελ.93) είναι κάτω από τους  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$  κατά τη διάρκεια τόσο της διαδικασίας θέρμανσης όσο και της ψύξης. Ο χρόνος αποκατάστασης στο αρχικό τμήμα της καμπύλης θέρμανσης είναι περίπου 9 λεπτά (Σχήμα 4.19c, σελ.93) και κατά τη διάρκεια της φάσης μετάβασης από θέρμανση σε ψύξη λιγότερο από 2 λεπτά (Σχήμα 4.19d, σελ.93). Στην ακραία περίπτωση της μεταβολής με  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  η απόδοση της συσκευής φαίνεται στο Σχήμα 4.20, σελ.94. Τώρα, η διάρκεια του κύκλου θέρμανσης/ψύξης είναι μόνο 40 λεπτά (Σχήμα 4.20α, σελ.94). Ο αρχικός χρόνος αποκατάστασης (Σχήμα 4.20c, σελ.94) είναι υψηλός σε σύγκριση με τη συνολική διάρκεια του κύκλου. Το ίδιο ισχύει και για το χρόνο αποκατάστασης από τη θέρμανση στη διαδικασία ψύξης (Σχήμα 4.20d, σελ.94). Επιπλέον, το σύστημα αποτυγχάνει να ακολουθήσει το επιβαλλόμενο προφίλ θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ψύξης για θερμοκρασίες κάτω των  $20^{\circ}\text{C}$ . Συνολικά, η απόδοση της συσκευής δεν είναι αποδεκτή σε ένα τόσο υψηλό ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας των πλακών.

Στη συνέχεια ακολουθεί η αξιολόγηση της συσκευής σε δυναμικές μετρήσεις μίας γυψοσανίδας με μικροσφαιρίδια ΥΑΦ με χρήση ημιτονοειδούς θερμοκρασιακής διέγερσης. Αρχικά λαμβάνει χώρα βαθμονόμηση των αισθητήρων και ανάλυση σφάλματος στη μέτρηση ροής θερμότητας. Στο κεφάλαιο 3 αποδείχτηκε ότι για δυναμικά πρωτόκολλα που βασίζονται σε ημιτονοειδή διακύμανση της θερμοκρασίας στη μία πλάκα και σταθερή θερμοκρασία στην άλλη, η καλύτερη πρακτική είναι η βαθμονόμηση της συσκευής ρυθμίζοντας την θερμοκρασία της μιας πλάκας ίση με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το δοκίμιο τοποθετείται στη ΔΣΜΡΘ όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.23, σελ.98. Πριν από την βαθμονόμηση, η θερμική αγωγιμότητα του δοκιμίου έχει μετρηθεί με τη βοήθεια συσκευής θερμής πλάκας.

Ο συντελεστής βαθμονόμησης του κάθε αισθητήρα ροής θερμότητας υπολογίζεται από την Εξίσωση 4.13, σελ.95. Η τάση των αισθητήρων ροής θερμότητας κατά τη διάρκεια της βαθμονόμησης είναι περίπου  $70\mu\text{V}$ . Κατά συνέπεια, το σφάλμα  $\delta E/E$  σύμφωνα με την Εξίσωση 4.5, σελ. 84 είναι ίσο με  $\pm 0,46\%$ . Το σφάλμα  $\delta(\text{Th}-\text{Tc})/(\text{Th}-\text{Tc})$  σύμφωνα με την Εξίσωση 4.2, σελ. 80 και 4.4, σελ. 81 είναι ίσο με  $\pm 0,03\%$ . Το σφάλμα  $\delta\Lambda/\Lambda$  είναι  $\pm 2,96\%$ . Έτσι, το συνολικό σχετικό σφάλμα του συντελεστή βαθμονόμησης,  $\delta S/S_i$  (Εξίσωση 5.13, σελ.114) είναι  $\pm 3,0\%$ . Η τιμή της θερμοροής κατά τη διάρκεια της δυναμικής μέτρησης είναι το γινόμενο του συντελεστή βαθμονόμησης επί την μετρούμενη τάση. Συνεπώς το σχετικό σφάλμα δίνεται από την Εξίσωση 4.14, σελ.96. Από την εξίσωση αυτή προσδιορίζεται το σχετικό και το απόλυτο σφάλμα ως συνάρτηση της μετρούμενης τιμής (Σχήμα 4.21, σελ.96).

Για τη διενέργεια των δυναμικών μετρήσεων το δείγμα τοποθετείται στη ΔΣΜΡΘ με τη διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 4.23, σελ.98. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.24, σελ. 98 και το Σχήμα 4.25, σελ.98. Οι καμπύλες ροής θερμότητας (Σχήμα 4.24, σελ.98) είναι λείες (τα επίπεδα θορύβου έχουν ελαχιστοποιηθεί) και η επίδραση της αλλαγής φάσης φαίνεται καθαρά. Το ίδιο ισχύει και για τα αποτελέσματα της θερμοκρασίας (Σχήμα 4.25, σελ.98).

Η απόδοση του συστήματος ελέγχου όσον αφορά τον ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.26, σελ. 99 και Σχήμα 4.27, σελ. 99, όπου φαίνεται η διαφορά

θερμοκρασίας μεταξύ της τιμής ελέγχου και της πραγματικής τιμής. Η ακρίβεια του συστήματος ελέγχου στην περίπτωση της μεταβλητής θερμοκρασίας (Σχήμα 4.26, σελ.99) κυμαίνεται κατά κύριο λόγο εντός της περιοχής των  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ . Στην πλάκα με τη σταθερή θερμοκρασία έχει σαφώς καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη σταθερότητα και την ακρίβεια (Σχήμα 4.27, σελ.99).

Η υπόθεση της ομοιόμορφης θερμοκρασίας ελέγχεται με τη χρήση κάποιων βοηθητικών αισθητήρων θερμοκρασίας που τοποθετούνται κοντά στα άκρα της πλάκας και του δείγματος. Μόνο οι πλευρές που είναι εκτεθειμένες στην ημιτονοειδή διέγερση εξετάζονται, δεδομένου ότι παρουσιάζουν τις χειρότερες περιπτώσεις όσον αφορά την ομοιομορφία της θερμοκρασίας. Το Σχήμα 4.28, σελ. 100, απεικονίζει τις διαφορετικές θέσεις των κύριων και βοηθητικών αισθητήρων και την ονομασία τους. Η ομοιομορφία αξιολογείται συγκρίνοντας τις μετρήσεις θερμοκρασίας μεταξύ των διαφόρων αισθητήρων (Σχήμα 4.29, σελ.100).

Όπως είναι αναμενόμενο, η διαφορά μεταξύ κύριου και δευτερεύοντος αισθητήρα στην πλάκα (και οι δύο βρίσκονται στο κεντρικό τμήμα της επιφάνειας) είναι αμελητέα και εντός του σφάλματος  $\pm \delta\Delta T$  όπως δίδεται στην Εξίσωση 4.4, σελ. 81 (Σχήμα 4.29a, σελ.100). Η απόκλιση της θερμοκρασίας στο άκρο της πλάκας είναι υψηλότερη και κυμαίνεται από  $-0,02$  έως  $0,02^{\circ}\text{C}$ .

Αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο στην περίπτωση της επιφάνειας του δοκιμίου (Σχήμα 4.29b, σελ.100). Η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του κεντρικού και του περιφερειακού τμήματος του δοκιμίου είναι κατά κύριο λόγο εντός της περιοχής  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Αυτό, βέβαια, αναμενόταν λόγω της απόστασης μεταξύ του δείγματος και την επιφάνειας της πλάκας. Στο κεφάλαιο 3 (Σχήμα 3.3, σελ.55) έχει αποδειχθεί ότι καθώς αυτή η απόσταση αυξάνεται, η απόκλιση της θερμοκρασίας από τη μονοδιάστατη θερμοκρασία κοντά στο κεντρικό τμήμα της πλάκας επίσης αυξάνεται.

## Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα του κεφαλαίου συνοψίζονται ως εξής:

- Μια δυναμική συσκευή μέτρησης ροής θερμότητας για την αξιολόγηση των δυναμικών θερμικών χαρακτηριστικών δομικών στοιχείων με ΥΑΦ σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε. Τα κύρια στοιχεία της συσκευής και οι απαιτήσεις για ακριβείς δυναμικές μετρήσεις εντοπίστηκαν και αναλύθηκαν.
- Η χρήση πλακών αλουμινίου και η θερμοηλεκτρική τεχνολογία θέρμανσης/ψύξης παρέχουν μία χαμηλού κόστους λύση για τον ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας των επιφανειών του δοκιμίου.
- Η χρήση του σχετικά μικρών (200mm x 200mm χιλιοστά) πλακών θέρμανσης/ψύξης συνδυάζει την ευκολία της κατασκευής και το χαμηλό κόστος. Επιπλέον ενισχύει την ακρίβεια του συστήματος ελέγχου και την απαιτούμενη ομοιομορφία θερμοκρασίας. Από την άλλη πλευρά, η μικρή επιφάνεια πλακών αυξάνει την επίδραση των πλευρικών απωλειών και έτσι θα πρέπει να συνοδεύεται με τη χρήση μικρών αισθητήρων ροής θερμότητας.
- Υλοποιήθηκε ένα σύστημα μέτρησης και συλλογής δεδομένων με υψηλή ακρίβεια και γρήγορο χρόνο απόκρισης. Η συνολική αβεβαιότητα στη μέτρηση της θερμοκρασίας βρέθηκε να είναι μικρότερη από  $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ . Το σχετικό σφάλμα στη



μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας ήταν μικρότερο από 4%. Αυτές οι τιμές επιβεβαιώθηκαν πειραματικά.

- Χρησιμοποιώντας τη ΔΣΜΡΘ που αναπτύχθηκε, διερευνήθηκε η επίδραση της αλλαγής φάσης στη θερμική αγωγιμότητα ενός ΣΣ - ΥΑΦ.
- Η επιτευχθείσα ακρίβεια της μέτρησης ήταν αρκετά υψηλή για να αποκαλύψει την τάση της θερμικής αγωγιμότητας, όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία. Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν με μια θεωρητική καμπύλη που λαμβάνεται με τη χρήση του μοντέλου σειράς και μετρήσεις ΔΘΣ, δείχνοντας καλή συμφωνία.
- Οι δυναμικές μετρήσεις γυψοσανίδας με ΥΑΦ που πραγματοποιήθηκαν αποκάλυψαν μια πολύ καλή απόδοση της συσκευής σε συνθήκες δυναμικής λειτουργία.

## Κεφάλαιο 5. Δυναμική θερμική αξιολόγηση δομικών στοιχείων με ΥΑΦ

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, η διερεύνηση της θερμικής συμπεριφοράς των ΥΑΦ σε επίπεδο υλικού ασχολείται κατά κύριο λόγο με τον προσδιορισμό της ειδικής θερμοχωρητικότητας και της θερμικής αγωγιμότητας. Σε επίπεδο δομικών στοιχείων απαιτούνται πιο πολύπλοκες δυναμικές παράμετροι. Για τα συμβατικά υλικά, τέτοιες παράμετροι εισήχθησαν στη δεκαετία του εξήντα και του εβδομήντα βασιζόμενες στην αναλυτική λύση της μονοδιάστατης εξίσωσης μη μόνιμης μετάδοσης θερμότητας.

Ο Mitalas [136] ανέπτυξε την μέθοδο συντελεστών απόκρισης. Σε μια παρόμοια προσέγγιση οι Stephenson και Mitalas [169] εισήγαγαν τη μέθοδο συνάρτησης μεταφοράς που απαιτεί τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς αγωγιμότητας (CTF) του δομικού στοιχείου. Ο Loudon [126], προκειμένου να περιγράψει τη θερμική απόκριση των δομικών στοιχείων σε περιοδική θερμοκρασιακή διέγερση εισήγαγε τη μέθοδο της απόκρισης στο πεδίο συχνότητας. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες μεθόδους, βασίζεται στη λύση της εξίσωσης μετάδοσης θερμότητας στο πεδίο της συχνότητας και εισάγει τρεις συντελεστές απόκρισης: (i) τον παράγοντα μείωσης, (ii) τον παράγοντα εισόδου και (iii) τον παράγοντα επιφάνειας. Κάθε ένας από αυτούς τους παράγοντες χαρακτηρίζεται από μια αντίστοιχη γωνία φάσης μεταξύ αιτίας και αποτελέσματος δηλαδή μία χρονική υστέρηση.

Ωστόσο, οι παραπάνω μέθοδοι βασίζονται στην αναλυτική λύση της γραμμικής μη μόνιμης μονοδιάστατης μετάδοσης θερμότητας στο πεδίο του χρόνου ή της συχνότητας και δε μπορούν να αντιμετωπίσουν τη μη γραμμικότητα που εισάγεται στην εξίσωση εξαιτίας της αλλαγής φάσης των ΥΑΦ. Το Σχήμα 5.1, σελ. 106, δίνει μια γραφική επεξήγηση του προβλήματος που αντιμετωπίζεται, όταν η μέθοδος απόκρισης στο πεδίο συχνότητας χρησιμοποιείται για την περιγραφή της δυναμικής συμπεριφοράς ενός δομικού στοιχείου με ΥΑΦ.

Σε μια προσπάθεια να ξεπεραστούν οι περιορισμοί των μεθόδων στο πεδίο του χρόνου οι Barbour και Hittle [94] πρότειναν μια επέκταση της μεθόδου CTF προκειμένου να συμπεριλάβει την ενέργεια της αλλαγής φάσης με εναλλαγή μεταξύ δύο (ή περισσότερων) ομάδων συντελεστών CTF. Παρά τον ισχυρισμό των ερευνητών ότι η μέθοδος θα μπορούσε να προβλέψει με ακρίβεια τη δυναμική συμπεριφορά δομικών στοιχείων με ΥΑΦ, το έργο τους δεν έλαβε καμία προσοχή και δεν αναφέρθηκε από τότε στη βιβλιογραφία.

Μια άλλη μελέτη που ασχολήθηκε με το ίδιο θέμα, αλλά στο πεδίο της συχνότητας ήταν αυτή των Zhang et al. [199]. Προκειμένου να αναλύσουν τις πτυχές της ενεργειακής απόδοσης μίας δομικής σανίδας με ΥΑΦ πρότειναν τη χρήση δύο νέων παραμέτρων. Η πρώτη πραγματεύεται την απόδοση εξωτερικών τοίχων με ΥΑΦ και ορίζεται ως ο λόγος της ροής θερμότητας στην εσωτερική επιφάνεια προς την μόνιμη ροή θερμότητας που αγνοεί τη θερμική μάζα. Η δεύτερη ασχολείται με εσωτερικούς τοίχους και ορίζεται από το λόγο της θερμότητας που απορροφά ο τοίχος προς τη θερμοχωρητικότητα του. Και οι δύο είναι καλά καθορισμένες παράμετροι και μπορούν να περιγράψουν με ακρίβεια τη θερμική απόδοση ενός τοίχου, είτε εσωτερικού είτε εξωτερικού. Ωστόσο, δεν μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας τις θερμικές ιδιότητες των υλικών της τοιχοποιίας. Ο μόνος τρόπος να προσδιοριστούν είναι με αριθμητικές προσομοιώσεις.

Το παρόν κεφάλαιο αντιμετωπίζει το ανωτέρω πρόβλημα με τη διερεύνηση εναλλακτικών μεθόδων για το δυναμικό χαρακτηρισμό δομικών στοιχείων με ΥΑΦ με τη χρήση της ΔΣΜΡΘ.

### **Πειραματικές μέθοδοι με τη χρήση της ΔΣΜΡΘ**

Η έλλειψη δυναμικών παραμέτρων για το χαρακτηρισμό δομικών στοιχείων με ΥΑΦ οδήγησε αρκετούς ερευνητές στη χρήση της ΔΣΜΡΘ. Οι Shcossig et al. [153] ήταν από τους πρώτους που περιέγραψαν κάποιες δυναμικές πειραματικές διαδικασίες. Ωστόσο, δεν έδωσαν συγκεκριμένα στοιχεία σχετικά με το πώς αυτές οι διαδικασίες θα μπορούσαν να παρέχουν κάποια ποσοτικά στοιχεία σχετικά με την απόδοση των ΥΑΦ. Τα πειράματα που περιέγραψαν εξυπηρετούσαν κυρίως την επικύρωση αριθμητικών μοντέλων.

Οι Ahmad et al. [2], χρησιμοποίησαν μία ΔΣΜΡΘ για να χαρακτηρίσουν μία δομική σανίδα με ΥΑΦ προσομοιώνοντας εξωτερικές συνθήκες θερμοκρασίας στην μια πλάκα, ενώ η θερμοκρασία της άλλης θεωρήθηκε σταθερή. Η δυναμική απόδοση εκτιμήθηκε με το ολοκλήρωμα της διαφοράς μεταξύ της εξωτερικής και της εσωτερικής ροής θερμότητας. Η τιμή του ολοκληρώματος για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα, δίνει την ποσότητα της θερμότητας που αποθηκεύεται ή απελευθερώνεται από δομικό στοιχείο. Η ίδια μέθοδος χρησιμοποιήθηκε αργότερα και από τους Trigui et al. [177]. Ωστόσο, το ποσό της θερμότητας που καθορίζεται με την μέθοδο αυτή δεν προσδιορίζει αν το ΥΑΦ συνεισφέρει θετικά στη θερμική άνεση.

Στο παρόν κεφάλαιο προτείνονται και εφαρμόζονται δύο διαφορετικές μέθοδοι για τον πειραματικό χαρακτηρισμό δομικών στοιχείων ΥΑΦ με τη χρήση της ΔΣΜΡΘ. Η πρώτη είναι η μέθοδος της εσωτερικής θερμοροής κατά την οποία το υπό εξέταση δοκίμιο θεωρείται στοιχείο κτηριακού κελύφους που διαχωρίζει το εσωτερικό από το εξωτερικό περιβάλλον. Η μία πλάκα της ΔΣΜΡΘ προσομοιώνει την εξωτερική θερμοκρασία ενώ η άλλη την σταθερή εσωτερική θερμοκρασία. Συνεπώς, η συνολική θερμότητα που συναλλάσσεται μεταξύ του δοκιμίου και της πλάκας σταθερής θερμοκρασίας αντιστοιχεί στο θερμικό ή ψυκτικό φορτίο που απαιτείται για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του υποθετικού εσωτερικού χώρου σταθερή. Στην προσέγγιση των Zhang et al. [199], το δοκίμιο με ΥΑΦ συγκρινόταν με ένα υποθετικό δοκίμιο μηδενικής θερμικής μάζας. Στη μέθοδο που προτείνεται εδώ συγκρίνεται με ένα δοκίμιο αναφοράς στο οποίο απλώς έχει αφαιρεθεί το ΥΑΦ παρέχοντας έτσι ακριβώς την επίδραση του ΥΑΦ στο κτηριακό κέλυφος.

Το Σχήμα 5.2, σελ. 109, απεικονίζει ένα τυπικό διάγραμμα της θερμοροής στην εσωτερική επιφάνεια ενός δοκιμίου με ΥΑΦ και ενός δοκιμίου αναφοράς όπως προκύπτει από τις μετρήσεις με τη ΔΣΜΡΘ. Με χρήση των Εξισώσεων 5.2, σελ. 109, έως 5.5, σελ. 109, υπολογίζονται τα απαιτούμενα θερμικά ή και ψυκτικά φορτία για τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του εσωτερικού χώρου. Με χρήση των φορτίων με ΥΑΦ και των φορτίων αναφοράς, από τις Εξισώσεις 5.6, σελ.110, 5.7, σελ. 110 και 5.8, σελ. 110, μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής απόδοσης του δομικού στοιχείου με ΥΑΦ για την περίπτωση της θέρμανσης, της ψύξης και της σταθεροποίησης της θερμοκρασίας αντίστοιχα.

Η δεύτερη μέθοδος βασίζεται στην προσέγγιση της σημειακής θερμικής μάζας για να προσδιορίσει την φαινόμενη θερμοχωρητικότητα και τη θερμική μάζα δομικών υλικών με σχετικά μεγάλη θερμική αγωγιμότητα. Το δοκίμιο τοποθετείται στη συσκευή έχοντας χαμηλή θερμοκρασία και θερμαίνεται ή έχοντας υψηλή θερμοκρασία και ψύχεται. Η θερμοροή από τις πλάκες προς το δοκίμιο καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου και με τη χρήση της Εξίσωσης 5.11, σελ. 111, και 5.12, σελ. 111, υπολογίζεται η φαινόμενη θερμοχωρητικότητα και η θερμική μάζα αντίστοιχα. Απαραίτητη προϋπόθεση για να ισχύουν οι εξισώσεις είναι η αμελητέα κλίση της θερμοκρασία στο εσωτερικό του δοκιμίου. Η συνθήκη αληθεύει όταν ο τροποποιημένος αριθμός Biot που υπολογίζεται από την Εξίσωση 5.10, σελ. 111, είναι μικρότερος από 0,1.

### **Θερμικός χαρακτηρισμός σκυροδέματος με ΥΑΦ**

Σε αυτή την ενότητα εξετάζεται ο θερμικός χαρακτηρισμός ενός καινοτόμου μίγματος σκυροδέματος με ΥΑΦ με μικροσφαιρίδια ΥΑΦ. Ο συνδυασμός της υψηλής πυκνότητας και θερμοχωρητικότητας του σκυροδέματος με τη λανθάνουσα θερμότητα των ΥΑΦ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα εξοικονόμησης ενέργειας για παράδειγμα σε συνδυασμό με την ηλιακή ενέργεια [106] και [20]. Επιπλέον, η προσθήκη ΥΑΦ σε νωπό σκυρόδεμα θα μπορούσε να αποτρέψει τις υψηλές θερμοκρασίες ενυδάτωσης οδηγώντας σε υψηλότερες αντοχές σε θλίψη.

Για το σχεδιασμό του υλικού χρησιμοποιήθηκαν τα εμπορικά διαθέσιμα μικροσφαιρίδια ΥΑΦ της BASF, Micronal DX 5008 που περιέχουν μίγμα παραφινών με εύρος αλλαγής φάσης στην περιοχή των 23°C. Εξετάστηκαν συνολικά τέσσερα διαφορετικά μίγματα: ένα μίγμα αναφοράς (0%) χωρίς ΥΑΦ και τρία μίγματα που περιείχαν 1%, 3% και 5% κατά βάρος ΥΑΦ. Στα μίγματα 0%, 1%, 3% η υπολειπόμενη ποσότητα ΥΑΦ (σε σχέση με το 5% μίγμα) αντικαταστάθηκε με μαρμαρόσκονη ίδιας κοκκομετρίας ώστε τα μίγματα να είναι μεταξύ τους συγκρίσιμα και οι όποιες διαφορές στην θερμική τους συμπεριφορά να οφείλονται στην προσθήκη ΥΑΦ. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του σκυροδέματος συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1, σελ. 113. Η κοκκομετρική κατανομή τους φαίνεται στο Σχήμα 5.4, σελ.113. Ο σχεδιασμός του μίγματος πραγματοποιήθηκε από τους Hunger και Brouwers [79] και περιγράφεται διεξοδικά στη διδακτορική διατριβή του Hunger [77].

Η αντοχή σε θλίψη, το πορώδες και η πυκνότητα μελετήθηκαν στα εργαστήρια του πανεπιστημίου του Twente. Για την αντοχή σε θλίψη μετρήθηκαν 5 κυβικά δοκίμια ακμής 150mm για κάθε μίγμα σύμφωνα με το EN 12390-3. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.5, σελ.114. Είναι φανερό ότι η αύξηση του ποσοστού του ΥΑΦ οδηγεί σε μείωση της

αντοχής σε θλίψη. Η πυκνότητα μετρήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο EN 12390-7. Το πορώδες υπολογίστηκε με βάση τις μετρήσεις της πυκνότητας και την Εξίσωση 5.14, σελ.115. Τα δύο αυτά μεγέθη παριστάνονται γραφικά στο Σχήμα 5.6, σελ. 115, συναρτήσει του ποσοστού ΥΑΦ στο μίγμα. Όπως γίνεται φανερό, η πυκνότητα μειώνεται ενώ το πορώδες αυξάνεται κάτι που εξηγείται από την χαμηλότερη πυκνότητα του ΥΑΦ σε σχέση με τη μαρμαρόσκονη αλλά και από κάποιες πιθανές δομικές αλλαγές στη συμπίεση του σκυροδέματος, όπως αποκαλύπτει το αυξημένο πορώδες.

Η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του εξοπλισμού του Εργαστηρίου Λίθος – ΙΓΜΕ. Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή CT-METPE που υλοποιεί τη μέθοδο του μεταβατικού θερμού νήματος σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8894 - 1: 1987, DIN 51046 και ASTM D2326. Η μέθοδος δεν είναι εφαρμόσιμη στη θερμοκρασιακή περιοχή αλλαγής φάσης. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα, τα δείγματα μετρήθηκαν σε θερμοκρασία 30°C. Οι μετρήσεις της θερμικής αγωγιμότητας παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7, σελ.116. Φαίνεται ότι η προσθήκη ΥΑΦ στη μάζα του σκυροδέματος οδηγεί σε μείωση της θερμικής αγωγιμότητας. Αυτό εξηγείται από την αύξηση του πορώδους και από την σχετικά χαμηλή θερμική αγωγιμότητα της παραφίνης που περιέχουν τα μικροσφαιρίδια ΥΑΦ.

Η φαινόμενη θερμοχωρητικότητα και η θερμική μάζα των τεσσάρων μιγμάτων προσδιορίστηκε με τη ΔΣΜΡΘ με την τεχνική της σημειακής μάζας όπως περιγράφεται στην Παράγραφο 5.2.2, σελ.110. Προκειμένου να επιτευχθεί ο χαμηλός τροποποιημένος αριθμός Biot που απαιτείται από τη μέθοδο, μεταξύ των πλακών και των δοκιμίου παρεμβλήθηκε ένα λεπτό φύλλο μόνωσης χαμηλής πυκνότητας αφρώδους πολυμερούς, πάχους 5.5 mm και θερμικής αγωγιμότητας περίπου 0,055 W/(mK). Η διάταξη για τη μέτρηση φαίνεται στο Σχήμα 5.8, σελ.116. Στο Σχήμα 5.9, σελ. 117, και Σχήμα 5.10, σελ. 117, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής θερμοχωρητικότητας και της θερμικής μάζας αντίστοιχα για τα τέσσερα δείγματα συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όπως αναμενόταν, η αύξηση της ποσότητας του ΥΑΦ στο μίγμα οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας (μέχρι και 3,5 φορές για περιεκτικότητα ΥΑΦ 5%). Ωστόσο, φαίνεται να υπάρχει ένα ανώτερο όριο για την αύξηση της θερμικής μάζας. Το μίγμα 5% ΥΑΦ έχει ελαφρώς μεγαλύτερη θερμική μάζα από το μίγμα 3% εντός του εύρους αλλαγής φάσης του ΥΑΦ αλλά λιγότερο εκτός της περιοχής αυτής. Αυτό είναι συνέπεια της μείωσης της πυκνότητας του σκυροδέματος με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ΥΑΦ. Ως αποτέλεσμα, περιεκτικότητες πάνω από 4% -5% σε ΥΑΦ δεν ενδείκνυνται.

Στη συνέχεια, σύμφωνα με τη μέθοδο της εσωτερικής θερμοροής που περιγράφεται στην παράγραφο 5.2., σελ. 108, η ΔΣΜΡΘ χρησιμοποιείται για την προσομοίωση ρεαλιστικών κλιματικών συνθηκών στις δύο πλευρές του δείγματος. Η εξωτερική θερμοκρασία προσομοιώνεται με ημιτονοειδή διακύμανση από 18,5°C έως 28,5°C για 48 ώρες ενώ η εσωτερική θερμοκρασία θεωρείται σταθερή στους 23,5°C. Οι θερμοκρασίες και ροές θερμότητας καταγράφονται και στις δύο επιφάνειες των δοκιμίων.

Η ολοκλήρωση των μετρούμενων ροών θερμότητας (Σχήμα 5.11, σελ.119) στην εσωτερική πλευρά του δοκιμίου παρέχει ένα μέτρο της συνολικής απώλειας/κέρδους προς το περιβάλλον του εσωτερικού χώρου (Σχήμα 5.12, σελ.119). Οι μετρήσεις ροής θερμότητας του σχήματος 5.11 δείχνουν μείωση έως και 11% στη διακύμανση για το δείγμα με 5% περιεκτικότητα σε ΥΑΦ. Η συνολική ενέργεια (Σχήμα 5.12), ως συνάρτηση του χρόνου

αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται από ένα σύστημα κλιματισμού για να διατηρήσει την εσωτερική θερμοκρασία σταθερή στους 23,5°C. Ο πίνακας 5.2 παρουσιάζει την συνολική ενέργεια για διάστημα 48h και τον συντελεστή απόδοσης του ΥΑΦ όπως αυτός υπολογίζεται από την εξίσωση 5.8. Όπως φαίνεται, το ΥΑΦ βελτιώνει σημαντικά την θερμική απόδοση του σκυροδέματος. Αυτό δεν οφείλεται μόνο στην αυξημένη θερμική μάζα (τα δοκίμια με περιεκτικότητας 3% και 5% έχουν παρόμοιες θερμικές μάζες), αλλά και στη μείωση της θερμικής τους αγωγιμότητας.

### Θερμικός χαρακτηρισμός στοιχείου ελαφροβαρούς κελύφους

Όπως αναφέρεται στην παράγραφο 2.2.1, σελ.16, η υψηλή θερμική μάζα των στοιχείων του κελύφους μπορεί να έχει θετική επίδραση στην εσωτερική θερμική άνεση και την ενεργειακή κατανάλωση. Από την άλλη πλευρά, η ανάγκη για λιγότερη κατανάλωση πρώτων υλών και για ταχύτερους χρόνους κατασκευής, μετατοπίζει την τρέχουσα πρακτική κατασκευής κτιρίων προς το ελαφρύ κέλυφος. Λόγω της υψηλής θερμοχωρητικότητας τους, τα υλικά αλλαγής φάσης αποτελούν μία ελκυστική λύση για την ενίσχυση της μικρής θερμικής μάζας ελαφριών δομικών στοιχείων [118], [119] και [27].

Σε αυτή την ενότητα της διατριβής η ΔΣΜΡΘ χρησιμοποιείται για την θερμική ανάλυση ενός στοιχείου ελαφροβαρούς κελύφους που αποτελείται από διογκωμένο πολυστυρένιο (EPS) και μία δομική σανίδα από ΣΣ – ΥΑΦ. Οι ιδιότητες και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3, σελ. 112. Η φαινόμενη ειδική θερμοχωρητικότητα του ΣΣ - ΥΑΦ που φαίνεται στο Σχήμα 6.6 , σελ. 151 προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη δυναμική διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 2.4.2, σελ.32.

Το στοιχείο κελύφους δοκιμάζεται υπό διάφορες ρεαλιστικές οριακές συνθήκες με τη δομική σανίδα ΣΣ – ΥΑΦ να θεωρείται εκτεθειμένη είτε στο εξωτερικό είτε στο εσωτερικό περιβάλλον. Η τοποθέτηση του δοκιμίου στο εσωτερικό της ΔΣΜΡΘ και οι θέσεις μέτρησης της θερμοκρασίας και της ροής θερμότητας φαίνονται στο Σχήμα 5.14, σελ.121. Οι δύο διαφορετικές περιπτώσεις τοποθέτησης του ΣΣ – ΥΑΦ φαίνονται στο Σχήμα 5.15a, σελ.122. Ένα επιπλέον δοκίμιο αναφοράς αναλύεται το οποίο δεν περιέχει το ΣΣ – ΥΑΦ και επιτρέπει την πειραματική αξιολόγηση του στοιχείου κελύφους σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στην παράγραφο 5.2.1, σελ. 108. Η τοποθέτηση των αισθητήρων και η ονοματοδοσία τους συνοψίζονται στο Σχήμα 5.15a, σελ. 122, και τον Πίνακα 5.5, σελ. 123 αντίστοιχα.

Τρεις διαφορετικές οριακές συνθήκες (ΟΣ) μελετήθηκαν για κάθε μία από τις δύο περιπτώσεις τοποθέτησης του ΣΣ – ΥΑΦ (Σχήμα 5.15b, σελ. 122 και Πίνακας 5.4, σελ. 123). Στην ΟΣ1 (Tin1, Tout1) το εύρος αλλαγής φάσης του ΥΑΦ τοποθετείται 5°C χαμηλότερα από τη σταθερή εσωτερική θερμοκρασία στο κατώτερο όριο του εξωτερικού προφίλ θερμοκρασίας. Στην ΟΣ2 (Tin2, Tout2) η εσωτερική θερμοκρασία διατηρείται σταθερή, κοντά στην κορυφή τήξης, στο κέντρο του εύρους αλλαγής φάσης. Η διακύμανση της εξωτερικής θερμοκρασίας καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος του εύρους αλλαγής φάσης. Στην τρίτη περίπτωση (ΟΣ3) (Tin3, Tout3) η εσωτερική θερμοκρασία βρίσκεται κοντά στην κορυφή στερεοποίησης και η διακύμανση της εξωτερικής θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερη κατά 5°C σε σχέση με τις δύο πρώτες περιπτώσεις, φθάνοντας στο χαμηλό των 10°C.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τις δύο διαφορετικές τοποθετήσεις του ΣΣ – ΥΑΦ παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.16, σελ. 124 έως 5.21, σελ.127. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, οι απόλυτες τιμές των ημερήσιων απαιτήσεων θέρμανσης και ψύξης (Εξίσωση 5.2, σελ. 109 και Εξίσωση 5.3, σελ.109), καθώς και οι αντίστοιχοι συντελεστές απόδοσης (Εξίσωση 5.6, σελ.110, 5.7, σελ. 110 και 5.8, σελ.110), υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στην παράγραφο 5.2.1, σελ. 108. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 5.6, σελ. 127 (ψύξη), στον Πίνακα 5.7, σελ. 127 (θέρμανση) και στον Πίνακα 5.8, σελ. 127 (συνολικό φορτίο).

Όπως ήταν αναμενόμενο, στην περίπτωση που η εξωτερική θερμοκρασία κυμαίνεται από 20 έως 30°C (ΟΣ1) το όφελος από το ΣΣ - ΥΑΦ είναι χαμηλό (λιγότερο από 10%), ανεξάρτητα από τη θέση του. Για την ΟΣ2 (15 έως 25°C) και την ΟΣ3 (10 έως 25°C) το ΣΣ - ΥΑΦ επηρεάζει έντονα την ενέργεια που απαιτείται για τη σταθεροποίηση της εσωτερικής θερμοκρασίας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.23b, σελ. 128 όταν το ΣΣ - ΥΑΦ τοποθετείται στην εσωτερική πλευρά του κελύφους και η εξωτερική θερμοκρασία κυμαίνεται από 15 έως 25°C οι απαιτήσεις θέρμανσης μειώνονται κατά περίπου 50%.

Όσον αφορά την επίδραση της θέσης του ΣΣ – ΥΑΦ όταν τοποθετείται στην εσωτερική πλευρά στις περιπτώσεις ΟΣ2 και ΟΣ3, παρατηρείται ότι έχει αρνητική επίδραση στην απόδοση του κελύφους σχετικά με τα ψυκτικά φορτία. Από την άλλη πλευρά, έχει θετική συνεισφορά όσον αφορά τα φορτία θέρμανσης. Στην περίπτωση της τοποθέτησης στην εξωτερική πλευρά η επίδραση είναι θετική και στα φορτία θέρμανσης και στα φορτία ψύξης.

## Συμπεράσματα

Όσον αφορά τη λειτουργία της ΔΣΜΡΘ και τις μεθόδους μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής:

- Η μέθοδος της σημειακής μάζας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της φαινόμενης ειδικής θερμοχωρητικότητας ΥΑΦ αρκεί να ικανοποιείται η συνθήκη του τροποποιημένου αριθμού Biot. Αυτό επιτυγχάνεται με την παρεμβολή κατάλληλου μονωτικού υλικού μεταξύ της συσκευής και του δοκιμίου.
- Η μέθοδος της εσωτερικής ροής θερμότητας που προτείνεται στην παρούσα μελέτη μπορεί να ποσοτικοποιήσει με επιτυχία τη θετική ή αρνητική επίδραση του ΥΑΦ σε ένα δομικό στοιχείο.

Με τη βοήθεια της ΔΣΜΡΘ και των παραπάνω μεθόδων μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά ενός καινοτόμου σκυροδέματος με ΥΑΦ με τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η φαινόμενη θερμοχωρητικότητα αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της ποσότητας του ΥΑΦ. Η θερμική μάζα παρουσιάζει μία μέγιστη τιμή περίπου στα 6,800 J/K για περιεκτικότητα ΥΑΦ 4% έως 5%, η οποία φαίνεται να είναι η βέλτιστη περιεκτικότητα για το υλικό αυτό.
- Η αύξηση της θερμικής μάζας βελτιώνει σημαντικά την θερμική απόδοση του σκυροδέματος. Η συνολική βελτίωση της θερμικής συμπεριφοράς είναι το συνδυασμένο αποτέλεσμα της αύξησης της θερμικής μάζας και τη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας.

Όσον αφορά το δεύτερο υλικό που εξετάστηκε το οποίο ήταν ένα ελαφροβαρές στοιχείο κελύφους με ΣΣ - ΥΑΦ, μπορούν να εξαχθούν τα εξής:

- Η επιρροή του ΣΣ - ΥΑΦ είναι ισχυρότερη όταν εκτίθεται στο εσωτερικό περιβάλλον. Παρ' όλα αυτά, σε αυτή την περίπτωση η επίδραση μπορεί να είναι και αρνητική οδηγώντας σε αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων.
- Όταν το ΣΣ - ΥΑΦ εκτίθεται στο εξωτερικό περιβάλλον η επίδραση του είναι λιγότερο ισχυρή, αλλά φαίνεται να μπορεί να αποφέρει οφέλη και σε σενάρια θέρμανσης και σε σενάρια ψύξης.

Από την ενδελεχή ανάλυση των δύο παραπάνω δομικών στοιχείων συμπεραίνεται ότι η ΔΣΜΡΘ επιτρέπει την αξιολόγηση της δυναμικής θερμικής ανάλυσης δομικών στοιχείων με ΥΑΦ ξεπερνώντας τους περιορισμούς των άλλων μεθόδων όσον αφορά το μέγεθος του δείγματος.

## Κεφάλαιο 6. Μοντελοποίηση δομικών στοιχείων με ΥΑΦ με χρήση της ΔΣΜΡΘ

Η αριθμητική μοντελοποίηση των ΥΑΦ αποτελεί αντικείμενο έρευνας εδώ και πολλές δεκαετίες και έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές διαφορετικές προσεγγίσεις [98], [100] και [41]. Μεταξύ αυτών, η μέθοδος της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας [63] είναι ευρέως διαδεδομένη ([82], [76] και [75]) με κύριο πλεονέκτημα ότι η εξίσωση που τη διέπει έχει τη γενική μορφή της εξίσωσης μετάδοσης θερμότητας με αγωγή με μία μεταβλητή θερμοχωρητικότητα, τη φαινόμενη θερμοχωρητικότητα ( $C_{eff}$ ). Ως αποτέλεσμα, μπορεί να επιλυθεί αριθμητικά με κάποιο γενικό κώδικα μεταφοράς θερμότητας. Το κλειδί για ακριβείς προσομοιώσεις έγκειται στην κατάλληλη επιλογή της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας.

Προκειμένου να ξεπεραστούν οι ανεπάρκειες των σημερινών μεθόδων για στον προσδιορισμό κατάλληλων συναρτήσεων φαινόμενης θερμοχωρητικότητας δομικών υλικών με ΥΑΦ στην παρούσα διατριβή προτείνεται μια νέα προσέγγιση μοντελοποίησης. Η κύρια ιδέα είναι να χρησιμοποιηθεί ένα σύνολο τεχνητών συναρτήσεων  $C_{eff}$  που προσδιορίζονται με μία διαδικασία βελτιστοποίησης βασιζόμενη σε απλές μετρήσεις DSC και πειραματικά αποτελέσματα που με τη χρήση μιας ΔΣΜΡΘ.

### Μοντελοποίηση της αλλαγής φάσης

Από μαθηματική άποψη, το πρόβλημα της μονοδιάστατης αλλαγής φάσης ανήκει στη γενική κατηγορία των προβλημάτων Stefan [60] και περιγράφεται από τις Εξισώσεις 6.1, σελ. 134 έως 6.3, σελ.134. Σε όρους ενθαλπίας, οι εξισώσεις αυτές μετασχηματίζονται στη συντηρητική μορφή της Εξίσωσης 6.4, σελ. 134, που ισχύει και στις δύο φάσεις (στερεή και υγρή). Λίγες αναλυτικές λύσεις αυτών των εξισώσεων έχουν δοθεί για πολύ συγκεκριμένες και σχετικά απλές οριακές συνθήκες με πιο γνωστή αυτή του Neumann [139] για τις οριακές συνθήκες των Εξισώσεων 6.5, σελ. 135 έως 6.7, σελ.135.

Η δυσκολία εύρεσης αναλυτικών λύσεων οδήγησε από πολύ νωρίς στη μελέτη της αριθμητικής επίλυσης του προβλήματος αλλαγής φάσης. Από τη βιβλιογραφία καθίσταται σαφές ότι οι αριθμητικές μέθοδοι που αναπτύχθηκαν μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη είναι οι μέθοδοι σταθερού πλέγματος όπου η θερμοκρασία που εκλύεται/απορροφάται στο όριο αλλαγή φάσης λαμβάνεται υπόψη στην εξίσωση ισοζυγίου ενέργειας σε σταθερούς κόμβους [35] και [186]. Η παρούσα εργασία θα επικεντρωθεί σε αυτές τις μεθόδους. Στη δεύτερη κατηγορία έχουμε τις μεθόδους μεταβλητού πλέγματος. Σε

αυτές, το υπολογιστικό πλέγμα δημιουργείται για τη στερεή και την υγρή φάση χωριστά με τη διεπαφή στερεού-υγρού να χρησιμεύει ως ένα κοινό σύνορο. Οι κόμβοι του πλέγματος μεταβάλλονται σε κάθε χρονικό βήμα, προκειμένου να ακολουθήσει το κινούμενο οριακό στρώμα [122] και [28]. Τέλος, οι μέθοδοι εντοπισμού της διεπιφάνειας αλλαγής φάσης χρησιμοποιούν ένα σταθερό πλέγμα και αλγορίθμους που παρακολουθούν την κίνηση του συνόρου [5], [102] και [125].

Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι σταθερού πλέγματος είναι η μέθοδος της ενθαλπίας, η μέθοδος του όρου πηγής και μέθοδος της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας. Η μέθοδος της ενθαλπίας βασίζεται στην συντηρητική μορφή των εξισώσεων Stefan. Η διακριτοποίηση της Εξίσωσης 6.4, σελ. 134, με την άμεση μέθοδο μπορεί να δώσει ακριβή λύση που προβλήματος με τη κατάλληλη επιλογή χωρικού και χρονικού βήματος [135], [147] και [184]. Ωστόσο, η έμμεση μέθοδος παρέχει μεγαλύτερη σταθερότητα χωρίς σημαντικούς περιορισμούς στο χωρικό και χρονικό βήμα. Απαιτεί όμως τον διαχωρισμό της αισθητής από την λανθάνουσα θερμότητα όπως φαίνεται στην Εξίσωση 6.8, σελ.136. Η αριθμητική λύση αυτής της εξίσωσης είναι γνωστή ως μέθοδος του όρου πηγής [182] και [183]. Τα κύρια χαρακτηριστικά των δύο αυτών μεθόδων είναι:

- Όταν σε έναν κόμβο του πλέγματος λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης η θερμοκρασία του κόμβου παραμένει σταθερή και ίση με τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης.
- Σε μονοδιάστατα προβλήματα η αλλαγή φάσης μπορεί να συμβαίνει σε ένα κόμβο κάθε χρονική στιγμή.

Από τα χαρακτηριστικά αυτά γίνεται φανερό ότι οι μέθοδοι αυτές είναι περισσότερο κατάλληλες για καθαρές ουσίες και ευτηκτικά μίγματα με διακριτή θερμοκρασία αλλαγής φάσης. Αυτό οφείλεται στο ότι μπορούν να αντιμετωπίσουν την αδυναμία ορισμού συνάρτησης φαινόμενης θερμοχωρητικότητας στα υλικά αυτά.

Η μέθοδος της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας από την άλλη μπορεί να μοντελοποιήσει εύκολα ΥΑΦ με ευρύ εύρος αλλαγής φάσης ενσωματώνοντας την ενθαλπία αλλαγής φάσης στον όρο της θερμοχωρητικότητας [63]. Με χρήση της Εξίσωσης 6.9, σελ.136, η Εξίσωση 6.4, σελ. 134, μετασχηματίζεται στην Εξίσωση 6.10, σελ.137. Όμως η Εξίσωση 6.10 έχει τη μορφή της εξίσωσης μετάδοσης θερμότητας με αγωγή και συνεπώς μπορεί να επιλυθεί αριθμητικά από οποιοδήποτε υπολογιστικό κώδικα μετάδοσης θερμότητας που δέχεται μεταβλητή θερμοχωρητικότητα.

Το ερώτημα που μένει να απαντηθεί είναι ο ακριβής προσδιορισμός της συνάρτησης της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται δύο εναλλακτικές πρακτικές. Η πρώτη προτείνει τη χρήση τεχνητών συναρτήσεων με βάση τα διαθέσιμα στοιχεία για το ΥΑΦ (π.χ. ενθαλπία αλλαγής φάσης, περιοχή τήξης κ.λπ.), ενώ η άλλη προτείνει την άμεση χρήση καμπυλών όπως προκύπτουν από μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (ΔΘΣ). Όσον αφορά τις τεχνητές καμπύλες, η απλούστερη προσέγγιση είναι η χρήση μιας συνάρτησης βήματος, η οποία έχει αποδειχθεί ότι εισάγει μεγάλα σφάλματα στις προσομοιώσεις [54]. Η χρήση πιο πολύπλοκων των αναλυτικών συναρτήσεων μπορεί να παρέχει καλύτερα αποτελέσματα, δεδομένου ότι οι παράμετροι αυτών των συναρτήσεων επιλέγονται καταλλήλως [46] και [33]. Εκτός αυτού, η επιλογή των παραμέτρων αυτών πρέπει να σχετίζεται με κάποιου είδους πειραματικές μετρήσεις όσον αφορά τα χαρακτηριστικά του ΥΑΦ. Από την άλλη, η άμεση ενσωμάτωση καμπυλών ΔΘΣ



σε αριθμητικά μοντέλα είναι μια ευρέως αποδεκτή πρακτική και φαίνεται να είναι πιο αξιόπιστη λύση [42] και [159]. Ωστόσο, οι μετρήσεις ΔΘΣ δείχνουν μια ισχυρή εξάρτηση από την ταχύτητα θέρμανσης, τη μάζα του δείγματος και την κατεύθυνση της εξέλιξης της διεργασίας (δηλαδή θέρμανση ή ψύξη) [59] και [123]. Επιπλέον, απαιτούν πολύ μικρές ποσότητες δείγματος, και έτσι εισάγουν σημαντικά σφάλματα κατά τη μέτρηση ανομοιογενών υλικών με μεγάλο μέγεθος αντιπροσωπευτικού όγκου [80].

### Περιγραφή της μεθοδολογίας

Η μεθοδολογία που προτείνεται στη διατριβή αυτή για τον προσδιορισμό της φαινόμενης ειδικής θερμοχωρητικότητας δομικών υλικών με ΥΑΦ βασίζεται στη ΔΣΜΡΘ [110] και [145]. Όπως ήδη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, το κύριο πλεονέκτημα αυτής της συσκευής προέρχεται από την ικανότητα να μετράει δοκίμια σε μορφή δομικών σανίδων, ξεπερνώντας έτσι τα προβλήματα που συνδέονται με τη μικρή ποσότητα του δείγματος. Εξάλλου, για αυτόν το λόγο η ΔΣΜΡΘ έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για την επικύρωση αριθμητικών μοντέλων προσομοίωσης δομικών στοιχείων με ΥΑΦ [181].

Η προτεινόμενη προσέγγιση μπορεί να θεωρηθεί ως ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης που βασίζεται σε πειραματικά δεδομένα που παράγονται από τη μέτρηση του δομικού στοιχείου ΥΑΦ με τη ΔΣΜΡΘ. Οι αρχικές μετρήσεις ΔΘΣ ενός δείγματος από το ΥΑΦ ακολουθούνται από μετρήσεις της θερμοκρασιακής απόκρισης και της απόκρισης ροής θερμότητας του δομικού στοιχείου όταν υποβάλλεται σε συγκεκριμένα δυναμικά πρωτόκολλα στη ΔΣΜΡΘ. Κάποιες αρχικές προσεγγιστικές καμπύλες  $C_{eff}$  βελτιστοποιούνται ώστε το υπολογιστικό μοντέλο να παρέχει προσομοιώσεις κατά το δυνατόν σε συμφωνία με τα πειράματα. Οι βελτιστοποιημένες συναρτήσεις επικυρώνονται με χρήση άλλων πειραματικών αποτελεσμάτων για να εξασφαλιστεί η ακρίβεια της μεθόδου. Οι διαδικασίες θέρμανσης και ψύξης αντιμετωπίζονται χωριστά έτσι ώστε η μέθοδος παρέχει διαφορετική βελτιστοποιημένη καμπύλη ψύξης και θέρμανσης λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της υπόψυξης και της υστέρησης. Το διάγραμμα ροής της μεθοδολογίας φαίνεται στο Σχήμα 6.1, σελ. 139, που συνοψίζει την όλη διαδικασία του προσδιορισμού των καμπυλών  $C_{eff}$  ενός δομικού στοιχείου με ΥΑΦ. Η μεθοδολογία περιλαμβάνει τέσσερα διακριτά βήματα:

- Μετρήσεις ΔΘΣ και ΔΣΜΡΘ
- Εκτίμηση των αρχικών καμπυλών  $C_{eff}$
- Βελτιστοποίηση των καμπυλών  $C_{eff}$
- Επικύρωση των αποτελεσμάτων

Η διαδικασία ξεκινά με μετρήσεις ενός δείγματος από το υλικό με χρήση της ΔΘΣ. Από τις μετρήσεις αυτές προσδιορίζονται οι αρχικές  $C_{eff}$ . Στο κεφάλαιο αυτό, ο όρος ΔΘΣ  $C_{eff}$  θα χρησιμοποιείται για την αναφορά σε αυτές τις καμπύλες. Χρησιμοποιώντας το εύρος τήξης και στερεοποίησης από τις μετρήσεις ΔΘΣ επιλέγονται οι δυναμικές οριακές συνθήκες θερμοκρασίας για τις μετρήσεις ΔΣΜΡΘ. Ένα μέρος των μετρήσεων χρησιμοποιείται για τη βελτιστοποίηση των καμπυλών και οι υπόλοιπες για την επικύρωση του μοντέλου.

Στο επόμενο στάδιο, οι παρατηρήσεις από τις μετρήσεις ΔΘΣ και ΔΣΜΡΘ εξετάζονται μαζί με κάποιες αρχικές προσομοιώσεις χρησιμοποιώντας τις καμπύλες ΔΘΣ  $C_{eff}$ . Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων προσομοίωσης σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της ΔΣΜΡΘ επιλέγεται μία αρχική μορφή για το σχήμα των τεχνητών συναρτήσεων  $C_{eff}$ .

Στο τρίτο στάδιο, τα πειραματικά αποτελέσματα της ΔΣΜΡΘ και η μορφή των τεχνιτών  $C_{eff}$  καμπυλών χρησιμεύουν ως είσοδος σε έναν αλγόριθμο βελτιστοποίησης. Ο αλγόριθμος παράγει διαφορετικές τεχνητές  $C_{eff}$  καμπύλες με βάση την αρχική μορφή, κάποιων παραμέτρων βελτιστοποίησης και κάποιων περιορισμών. Στη συνέχεια, μια επαναληπτική διαδικασία λαμβάνει χώρα όπου το αριθμητικό μοντέλο προσομοιώνει τις μετρήσεις της ΔΣΜΡΘ προσπαθώντας να καθορίσει τις καμπύλες  $C_{eff}$  που βελτιστοποιούν την προσαρμογή των προσομοιώσεων στα πειραματικά αποτελέσματα. Η προσαρμογή αξιολογείται με κατάλληλη στατιστική ανάλυση (Εξισώσεις 6.12, σελ. 140 έως 6.15, σελ.141).

Τέλος, οι βέλτιστες συναρτήσεις φαινόμενης θερμοχωρητικότητας χρησιμοποιούνται από το αριθμητικό μοντέλο για την προσομοίωση διαφορετικών πειραματικών μετρήσεων της ΔΣΜΡΘ προκειμένου να πιστοποιηθεί η γενικότητά τους.

### Εφαρμογή της μεθοδολογίας

Η μεθοδολογία που περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 6.3.1, σελ. 138, εφαρμόζεται για τη μοντελοποίηση του ελαφροβαρούς δομικού στοιχείου κελύφους με ΥΑΦ που αναλύθηκε πειραματικά στο κεφάλαιο 5. Οι ακριβείς ιδιότητες και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των υλικών που απαρτίζουν το στοιχείο συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1, σελ. 146.

Αρχικά εκτελούνται μετρήσεις  $\Delta\Theta\Sigma$  για τον προσδιορισμό των  $\Delta\Theta\Sigma$   $C_{eff}$ , της ειδικής θερμοχωρητικότητας της στερεής και της υγρής φάσης, της λανθάνουσας θερμότητας και του εύρους αλλαγής φάσης. Χρησιμοποιούνται τέσσερις διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης/ψύξης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 6.5, σελ. 148. Όπως αναμένεται οι καμπύλες  $\Delta\Theta\Sigma$  μεταβάλλονται καθώς ο ρυθμός θέρμανσης ψύξης αλλάζει. Τα γενικά χαρακτηριστικά του εύρους αλλαγής φάσης συνοψίζονται στον Πίνακα 6.2, σελ. 148, από όπου προκύπτει ότι η αλλαγή φάσης περιορίζεται κυρίως μεταξύ 15°C και 25°C. Η ειδική θερμοχωρητικότητα της υγρής και στερεής φάσης δίνονται στον Πίνακα 6.3, σελ. 150, και η ενθαλπία αλλαγής φάσης στον Πίνακα 6.4, σελ.150. Η φαινόμενη θερμοχωρητικότητα υπολογίζεται με τον τρόπο που περιγράφεται στην παράγραφο 2.4.2, σελ. 32, και οι καμπύλες που προκύπτουν παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.6, σελ.151. Όπως φαίνεται, και στην θέρμανση και στην ψύξη παρουσιάζονται δύο διακριτές κορυφές. Η κύρια κορυφή στην θέρμανση βρίσκεται κοντά στους 20°C ενώ στην ψύξη στους 17°C υποδηλώνοντας την ελαφριά υστέρηση του υλικού.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων  $\Delta\Theta\Sigma$ , το στοιχείο κελύφους υποβάλλεται σε δυναμικές θερμικές μετρήσεις με την ΔΣΜΡΘ σε θερμοκρασίας που κυμαίνονται από 10°C έως 25°C. Η μία πλευρά του δοκιμίου εκτίθεται σε ημιτονοειδές προφίλ θερμοκρασίας και η άλλη σε σταθερή θερμοκρασία. Η διάταξη μέτρησης και η θέση των αισθητήρων φαίνεται στο Σχήμα 6.7, σελ.152.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με δύο διαφορετικές οριακές συνθήκες, ΟΣ1 και ΟΣ2 (Σχήμα 6.8, σελ.152). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τις ΟΣ1 αρχικά προσομοιώνονται με τη χρήση των καμπυλών  $\Delta\Theta\Sigma$   $C_{eff}$ . Οι προβλέψεις της ροής θερμότητας και της θερμοκρασίας στις θέσεις μέτρησης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα φαίνονται στο Σχήμα 6.9, σελ. 152. Η πιο σημαντική διαφορά μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιστικών θερμοκρασιών και στις δύο πλευρές του ΣΣ - ΥΑΦ (Σχήμα 6.9a και

Σχήμα 6.9b) εμφανίζεται κατά την διάρκεια της διαδικασίας ψύξης κοντά 19,5°C. Η περιοχή έντονης στερεοποίησης που υποδεικνύεται από τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας δεν μπορεί να συλληφθεί από τις προσομοιώσεις. Αυτό μπορεί να φανεί σαφώς στο Σχήμα 6.10a, σελ. 154, όπου απεικονίζονται οι καμπύλες θερμοκρασίας κοντά στην περιοχή των 19.5°C.

Σύμφωνα με την προτεινόμενη μεθοδολογία και με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις και τις καμπύλες  $\Delta\Theta\Sigma C_{eff}$ , καθορίζεται ένα γενικό σχήμα τεχνητών καμπυλών  $C_{eff}$  (Σχήμα 6.11, σελ.156) που συνοδεύεται με κατάλληλες παραμέτρους βελτιστοποίησης (Πίνακας 6.5, σελ.155). Οι Εξισώσεις 6.27, σελ. 155 και 6.28, σελ. 155, είναι οι περιορισμοί που απορρέουν από την μετρημένη τιμή της λανθάνουσας θερμότητας τήξης και στερεοποίησης αντίστοιχα.

Η διαδικασία της βελτιστοποίησης χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων με τις ΟΣ1, έλεγξε συνολικά περίπου 4000 διαφορετικά ζεύγη καμπυλών  $C_{eff}$  απαιτώντας περίπου 70 ώρες προκειμένου να ληφθούν οι τελικές καμπύλες. Ως κριτήριο βελτιστοποίησης χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 6.14, σελ.141. Οι Πίνακες 6.6, σελ. 157, και 6.7, σελ. 157, συνοψίζουν τις βελτιστοποιημένες τιμές των σημείων ελέγχου για τις καμπύλες ψύξης και θέρμανσης, αντίστοιχα. Η βελτιστοποιημένη τεχνητή καμπύλη ψύξης (Σχήμα 6.12a, σελ. 157) ακολουθεί την τάση της καμπύλης ψύξης  $\Delta\Theta\Sigma C_{eff}$  με σημαντικότερη διαφορά τη μετατόπιση της κορυφής ψύξης σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, το εύρος της κορυφής είναι πολύ στενό. Τέλος, ένας σαφής διαχωρισμός παρατηρείται στις δύο κορυφές της καμπύλης. Στην περίπτωση της καμπύλης θέρμανσης (Σχήμα 6.12b, σελ.157), η απουσία υπόψυξης έχει ως αποτέλεσμα μια βελτιστοποιημένη καμπύλη παρόμοια με την  $\Delta\Theta\Sigma C_{eff}$ .

Οι προβλέψεις των μετρήσεων με τις ΟΣ1 χρησιμοποιώντας τις βελτιστοποιημένες καμπύλες (Σχήμα 6.13, σελ.158) είναι σαφώς βελτιωμένες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες προβλέψεις που υπολογίστηκαν με τη χρήση των  $\Delta\Theta\Sigma C_{eff}$ . Η σταθεροποίηση της ροής θερμότητας και της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης του ΥΑΦ προβλέπεται πλέον με ακρίβεια στις προσομοιώσεις (Σχήμα 6.14, σελ.159).

Τέλος, οι βελτιστοποιημένες συναρτήσεις της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας χρησιμοποιούνται για την υπολογιστική προσομοίωση των ΟΣ2 και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα που λαμβάνονται από τις αντίστοιχες μετρήσεις της ΔΣΜΡΘ (Σχήμα 6.15, σελ. 160). Όπως φαίνεται οι προβλέψεις προσεγγίζουν με καλή ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα επιβεβαιώνοντας την εγκυρότητα της μεθόδου.

## Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο η ΔΣΜΡΘ συνδυάστηκε με ένα γενικό μονοδιάστατο κώδικα μεταφοράς θερμότητας σε μια νέα προσέγγιση μοντελοποίησης. Τα επιτεύγματα και συμπεράσματα συνοψίζονται ως εξής:

- Μια μεθοδολογία για την ακριβή προσομοίωση δομικών στοιχείων κελύφους με ΥΑΦ που περιλαμβάνει τέσσερα διακριτά βήματα αναπτύχθηκε και αναλύθηκε.
- Χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία αυτή, ένα ελαφροβαρές δομικό στοιχείο με ΣΣ - ΥΑΦ μοντελοποιήθηκε και προσομοιώθηκε.
- Η θερμική απόκριση του δομικού στοιχείου σε δύο διαφορετικές οριακές συνθήκες μετρήθηκε με την ΔΣΜΡΘ. Η μία οριακή συνθήκη χρησιμοποιήθηκε για να καθοριστούν και να βελτιστοποιηθούν κάποιες τεχνητές συναρτήσεις

φαινόμενης ειδικής θερμοχωρητικότητας (Ceff) , ενώ η άλλη χρησιμοποιήθηκε για την επικύρωση των αποτελεσμάτων.

- Τα αποτελέσματα από μετρήσεις με χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (ΔΘΣ) αποκάλυψαν τους περιορισμούς της ανάλυσης αυτής, ειδικά στην περίπτωση του προσδιορισμού της καμπύλης Ceff ψύξης.
- Ένα σύνολο αρχικών υποθετικών συναρτήσεων Ceff ορίστηκε και βελτιστοποιήθηκε. Περίπου 4.000 διαφορετικά ζεύγη καμπυλών θέρμανσης και ψύξης δοκιμάστηκαν στον αλγόριθμο βελτιστοποίησης που χρειάστηκε περίπου 70 ώρες προκειμένου να ληφθούν οι τελικές καμπύλες.
- Οι βελτιστοποιημένες τεχνητές καμπύλες Ceff απεδείχθησαν ανώτερες στην πρόβλεψη της ροής θερμότητας και της θερμοκρασίας του δομικού στοιχείου ειδικά στις θερμοκρασιακές περιοχές έντονης στερεοποίησης και υπόψυξης.
- Η επικύρωση των καμπυλών Ceff επιβεβαίωσε τα ανωτέρω συμπεράσματα και απέδειξε ότι οι καμπύλες δεν εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση του δομικού στοιχείου υπό παρόμοιες συνθήκες θερμοκρασίας και ροής θερμότητας.

## Κεφάλαιο 7. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία

Στην παρούσα διατριβή διερευνήθηκαν πειραματικές και υπολογιστικές μέθοδοι για τον θερμικό χαρακτηρισμό δομικών στοιχείων με υλικά αλλαγής φάσης (ΥΑΦ). Η έρευνα στην τεχνολογία των ΥΑΦ για κτιριακές εφαρμογές ξεκίνησε το 1970 με στόχο τη μείωση και μετατόπιση των φορτίων αιχμής θέρμανσης/ψύξης σε κτίρια. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες το κέντρο βάρους της έρευνας μετατοπίστηκε προς την άμεση ενσωμάτωση των ΥΑΦ στα δομικά στοιχεία του κελύφους. Το σκυρόδεμα, οι δομικές σανίδες και τα μονωτικά υλικά με ενσωματωμένα ΥΑΦ παρουσιάζουν μια σειρά από πλεονεκτήματα, όπως η μεγάλη επιφάνεια συναλλαγής θερμότητας και η εφαρμογή στο κέλυφος με τις υφιστάμενες πρακτικές κατασκευής.

Ωστόσο, η απουσία εξειδικευμένων πειραματικών μεθόδων χαρακτηρισμού και μοντελοποίησης των υλικών αυτών συνετέλεσε, μαζί με κάποιους άλλους παράγοντες, σε μια διστακτική αποδοχή τους από την οικοδομική βιομηχανία. Ο δυναμικός θερμικός χαρακτηρισμός δομικών στοιχείων κελύφους με ΥΑΦ εξακολουθεί να είναι μια περίπλοκη διαδικασία. Οι διαθέσιμες μέθοδοι αναλύουν μικρά δείγματα του υλικού, κάτι που περιορίζει σημαντικά την εφαρμογή τους σε δομικά στοιχεία (κεφάλαιο 2). Από την άλλη πλευρά, τα μοντέλα ΥΑΦ βασίζονται κυρίως σε απλοποιημένες αναλυτικές συναρτήσεις της ενθαλπίας ή της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας των ΥΑΦ οδηγώντας σε σφάλματα μη αποδεκτά κατά την αξιολόγηση της θερμικής απόδοσης των δομικών στοιχείων με ΥΑΦ (κεφάλαιο 2).

Η παρούσα διατριβή μελέτησε τη χρήση της συσκευής μέτρησης ροής θερμότητας (ISO 8301) σε δυναμική λειτουργία (ΔΣΜΡΘ) και έδειξε ότι μπορεί να αποτελέσει μια αξιόπιστη λύση στα παραπάνω προβλήματα. Μια λεπτομερής θεωρητική ανάλυση των λειτουργικών παραμέτρων και των σφαλμάτων μέτρησης της συσκευής (κεφάλαιο 3) ακολουθήθηκε από τον σχεδιασμό και την κατασκευή μίας νέας ΔΣΜΡΘ για το δυναμικό χαρακτηρισμό δομικών υλικών με ΥΑΦ (κεφάλαιο 4). Μέσω της νέας συσκευής εξετάστηκαν υφιστάμενες και νέες πειραματικοί μέθοδοι και καινοτόμα υλικά (κεφάλαιο 5). Η συσκευή αποδείχθηκε εξαιρετικά

ακριβής και χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω σε μια νέα προσέγγιση μοντελοποίησης των ΥΑΦ (κεφάλαιο 6).

### **Ανάλυση σχεδιασμός και κατασκευή μίας ΔΣΜΡΘ**

Η ανασκόπηση των σχετικών προτύπων και της τρέχουσας βιβλιογραφίας αποκάλυψε δύο κρίσιμα ζητήματα σχετικά με την αβεβαιότητα των δυναμικών μετρήσεων με τη ΣΜΡΘ. Η πρώτη σχετίζεται με τις θερμικές απώλειες/κέρδη από πλευρικές επιφάνειες των δοκιμίων. Η δεύτερη σχετίζεται με τη θερμική μάζα των αισθητήρων ροής θερμότητας. Το νέο πρότυπο ASTM C1784 εξηγεί λεπτομερώς πώς αντιμετωπίζεται η επίδραση των αισθητήρων ροής θερμότητας στο σφάλμα των δυναμικών μετρήσεων. Από την άλλη η επίδραση των πλευρικών απωλειών είναι ακόμη ένα ανοικτό ζήτημα που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή.

Από την θεωρητική ανάλυση προέκυψαν τρεις εξισώσεις (Εξίσωση 3.9 έως 3.11) που περιγράφουν την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στο το σφάλμα μέτρησης ροής θερμότητας που οφείλεται στις πλευρικές απώλειες. Αποδείχτηκε ότι η παραμένουσα ροή θερμότητας λόγω απωλειών είναι ανεξάρτητη από τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της θερμής και της ψυχρής πλάκας και ευθέως ανάλογη προς τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του περιβάλλοντος και της μέσης θερμοκρασίας του δείγματος. Επιπλέον το σχήμα της περιοχής μέτρησης δεν επηρεάζει το σφάλμα πλευρικών απωλειών για μικρές επιφάνειες μέτρησης ροής θερμότητας. Σε κάθε περίπτωση το σφάλμα είναι συνάρτηση του μήκους των δοκιμίων προς πάχος τους. Συγκεκριμένα, μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της αναλογίας και η εκθετική σταθερά είναι συνάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας του δείγματος.

Η θεωρητική διερεύνηση της ΔΣΜΡΘ έδειξε ότι οι το σφάλμα στη μέτρηση της ροής θερμότητας λόγω πλευρικών απωλειών σε δυναμική λειτουργία σχετίζεται πάντα με το αντίστοιχο σφάλμα σε συνθήκες μόνιμης λειτουργίας. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι τιμές του δυναμικού σφάλματος είναι κοντά στις τιμές του σφάλματος μόνιμης κατάστασης. Έτσι, οι εξισώσεις που βρέθηκε ότι ισχύουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση του δυναμικού σφάλματος. Αυτό επιτρέπει τη χρήση αυτών των εξισώσεων ως κριτήρια σχεδιασμού για τη ΔΣΜΡΘ.

Συνολικά, αποδείχθηκε ότι μια μικρή συσκευή διαστάσεων 200mm x 200 mm μπορεί να προσφέρει δυνητικά αξιόπιστες μετρήσεις. Ως εκ τούτου, κατασκευάστηκε μία ΔΣΜΡΘ με τις διαστάσεις αυτές. Ο συνδυασμός μικρού μεγέθους με τη θερμοηλεκτρική τεχνολογία για τον έλεγχο της θερμοκρασίας των πλακών οδήγησε σε μία αξιόπιστη συσκευή χαμηλού κόστους. Η ακρίβεια της συσκευής επικυρώθηκε τόσο σε μόνιμες όσο και σε δυναμικές συνθήκες λειτουργίας..

### **Πειραματική αξιολόγηση των PCM δομικών στοιχείων**

Χρησιμοποιώντας τη ΔΣΜΡΘ που αναπτύχθηκε, εξετάστηκαν νέες μέθοδοι για την πειραματική διερεύνηση της δυναμικής θερμικής συμπεριφοράς δομικών υλικών με ΥΑΦ. Μία αρχική βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε ότι οι κλασικές προσεγγίσεις δεν μπορούν να περιγράψουν αξιόπιστα την δυναμική συμπεριφορά των υλικών αυτών.

Δύο νέες μέθοδοι περιγράφηκαν και δοκιμάστηκαν: (i) η μέθοδος της σημειακής θερμικής μάζας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας του ΥΑΦ και (ii) η μέθοδος της εσωτερικής ροής θερμότητας που μπορεί να προσδιορίσει ποσοτικά τη θετική ή αρνητική επίδραση ενός δομικού στοιχείου ΥΑΦ στο κτιριακό κελύφος. Με τη χρήση αυτών των μεθόδων αξιολογήθηκαν δύο καινοτόμα στοιχεία κελύφους.

Το πρώτο ήταν ένα νέο μίγμα σκυροδέματος με μικροσφαιρίδια ΥΑΦ. Η μέθοδος της σημειακής θερμικής μάζας και της εσωτερικής ροής θερμότητας εφαρμόστηκαν με επιτυχία αποκαλύπτοντας διάφορες πτυχές των δυναμικών χαρακτηριστικών του υλικού. Αποδείχθηκε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του ΥΑΦ αυξάνει τη θερμοχωρητικότητα του σκυροδέματος, αλλά η θερμική μάζα παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή για περιεκτικότητες 4% έως 5% κ.β. σε ΥΑΦ. Παρατηρήθηκε επίσης η δυνατότητα για βελτίωση της θερμικής απόδοσης κτηριακού κελύφους που περιέχει το νέο σκυρόδεμα από την άποψη της μείωσης των φορτίων θέρμανσης/ψύξης.

Η δεύτερη μελέτη αφορούσε ένα ελαφροβαρές στοιχείο κελύφους αποτελούμενο από διογκωμένο πολυστυρένιο και μία δομική σανίδα σταθεροποιημένου σχήματος ΥΑΦ (ΣΣ – ΥΑΦ). Η μέθοδος εσωτερικής ροής θερμότητας έδειξε ότι η επιρροή του ΣΣ - ΥΑΦ είναι ισχυρότερη όταν τοποθετείται στην εσωτερική πλευρά του κτιριακού κελύφους. Παρ' όλα αυτά, αυτή η επίδραση μπορεί να είναι κατά περιπτώσεις αρνητική οδηγώντας σε αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων. Από την άλλη πλευρά, όταν το ΣΣ - ΥΑΦ είναι εκτεθειμένο στο εξωτερικό περιβάλλον η επίδραση του είναι λιγότερο εμφανής αλλά ικανή να αποδώσει οφέλη τόσο σε σενάρια θέρμανση όσο και ψύξης.

Η επιτυχής αξιολόγηση των δομικών στοιχείων ΥΑΦ με τη χρήση της ΔΣΜΡΘ ήταν ένας από τους κύριους στόχους της παρούσας διατριβής. Οι δυναμικές μετρήσεις δύο διαφορετικών υλικών έδειξαν ότι: (i) δομικά υλικά υψηλής ανομοιογένειας μπορούν να αξιολογηθούν και (ii) η δυναμική συμπεριφορά όπως προσδιορίζεται με τη ΔΣΜΡΘ αποκλίνει από τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με την χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης σε μικρά δείγματα.

### **Μοντελοποίηση των ΥΑΦ δομικών στοιχείων**

Από τη σύντομη ανασκόπηση των σύγχρονων προσεγγίσεων μοντελοποίησης έγινε σαφές ότι η μέθοδος της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας είναι ένα ευέλικτο και ευρέως χρησιμοποιούμενο εργαλείο για τη μοντελοποίηση της αλλαγής φάσης που μπορεί να εφαρμοστεί σε κοινούς κώδικες μεταφοράς θερμότητας με αγωγή. Το κλειδί για ακριβείς προσομοιώσεις έγκειται στην κατάλληλη επιλογή της συνάρτησης φαινόμενης θερμοχωρητικότητας ( $C_{eff}$ ) του ΥΑΦ. Στα πλαίσια αυτά, η ΔΣΜΡΘ χρησιμοποιήθηκε σε μία νέα μέθοδο για τον προσδιορισμό και την επικύρωση κατάλληλων  $C_{eff}$  καμπύλων.

Η νέα μέθοδος χρησιμοποιεί έναν αλγόριθμο βελτιστοποίησης που συγκρίνει τα πειραματικά αποτελέσματα της θερμικής απόκρισης του ΥΑΦ με τις προβλέψεις ενός αριθμητικού μοντέλου που χρησιμοποιεί την μέθοδο της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας. Ο αλγόριθμος είναι ικανός να παρέχει κάποιες βέλτιστες  $C_{eff}$  συναρτήσεις για τις διεργασίες τήξης και στερεοποίησης του ΥΑΦ.

Η μέθοδος εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας ενός ΣΣ - ΥΑΦ τοποθετημένου σε ένα ελαφροβαρές στοιχείο κελύφους. Η θερμική απόκριση του δομικού στοιχείου μετρήθηκε με τη ΔΣΜΡΘ, για δύο διαφορετικές περιπτώσεις οριακών συνθηκών. Η πρώτη χρησιμοποιήθηκε για να καθορίσει και να βελτιστοποιήσει τις καμπύλες  $C_{eff}$ , ενώ η δεύτερη χρησιμοποιήθηκε για την επικύρωση των αποτελεσμάτων.

Οι προσομοιώσεις των πειραμάτων των πρώτων οριακών συνθηκών χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες καμπύλες  $C_{eff}$  έδωσαν σαφώς καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τις συναρτήσεις που προσδιορίστηκαν με χρήση της διαφορικής θερμοδομετρίας σάρωσης. Επιπλέον, οι προσομοιώσεις των πειραματικών αποτελεσμάτων των δεύτερων οριακών συνθηκών επιβεβαίωσαν ότι οι καμπύλες δεν εξαρτώνται από τις εκάστοτε συνθήκες και μπορούν να εφαρμοστούν για την προσομοίωση του δομικού στοιχείου υπό παρόμοιες συνθήκες θερμοκρασίας και ροής θερμότητας. Τέλος, οι συναρτήσεις που προσδιορίστηκαν με τη νέα μέθοδο αποκάλυψαν την πραγματική φύση της διαδικασίας αλλαγής φάσης του ΣΣ-ΥΑΦ σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές πρακτικών εφαρμογών.

### Στοιχεία καινοτομίας

Στην παρούσα διατριβή αναπτύχθηκαν και επικυρώθηκαν ακριβή και προσαρμόσιμα εργαλεία που μπορούν να εφαρμοστούν για το δυναμικό θερμικό χαρακτηρισμό οικοδομικών υλικών με ΥΑΦ. Αναπτύχθηκε μία μικρή, χαμηλού κόστους και αξιόπιστη συσκευή, για τον πειραματικό χαρακτηρισμό δομικών σανίδων και υλικών με έντονη ανομοιογένεια όπως το σκυρόδεμα. Τα πλεονεκτήματα της νέας συσκευής αξιοποιήθηκαν περαιτέρω για την βελτίωση της τρέχουσας πρακτικής μοντελοποίησης με τη μέθοδο της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας. Τα στοιχεία καινοτομίας της διατριβής συνοψίζονται ως εξής:

- Με την θεωρητική τεκμηρίωση της ΔΣΜΡΘ διατυπώθηκαν για πρώτη φορά κάποια βασικά κριτήρια σχεδιασμού και βαθμονόμησης της συσκευής αυτής.
- Σχεδιάστηκε και υλοποιήθηκε μία πρότυπη συσκευή εργαστηριακού μεγέθους για τον πειραματικό χαρακτηρισμό ΥΑΦ.
- Αναπτύχθηκαν και αξιολογήθηκαν δύο νέες πειραματικές μέθοδοι βασισμένες στη ΔΣΜΡΘ.
- Αναπτύχθηκε μία νέα μεθοδολογία για τον προσδιορισμό της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας δομικών στοιχείων με ιδιότητες αλλαγής φάσης.

Ως εκ τούτου, ορισμένα από τα σημαντικότερα εμπόδια για την επιτυχή ενσωμάτωση των ΥΑΦ στην κτιριακή δομή μετριάστηκαν.

### Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Το έργο που παρουσιάστηκε στην παρούσα διατριβή θέτει το θεωρητικό υπόβαθρο και κάποιες βασικές κατευθυντήριες γραμμές για την υλοποίηση της καινοτόμου ιδέας της δυναμικής συσκευής μέτρησης ροής θερμότητας (ΔΣΜΡΘ). Η κατασκευή μίας νέας συσκευής ακολουθήθηκε από την διερεύνηση μεθόδων μέτρησης και μοντελοποίησης. Δεδομένου του χρονικού και χωρικού περιορισμού μίας διατριβής, θα ήταν αδύνατο να καλυφθεί κάθε πτυχή αυτών των πολύπλοκων θεμάτων έρευνας στην κάθε της λεπτομέρεια. Ως εκ τούτου, απαιτείται και προτείνεται περαιτέρω έρευνα για να τεθούν τα επιτεύγματα της

παρούσας εργασίας σε ευρύτερη πρακτική. Οι ακόλουθες συστάσεις μπορούν να δοθούν για πιθανή περαιτέρω έρευνα:

- Η θεωρητική ανάλυση που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 3 καλύπτει δοκίμια που αποτελούνται από ένα υλικό. Ως εκ τούτου, η θεωρητική ανάλυση πολυστρωματικών δοκιμίων με υλικά διαφορετικής θερμικής αγωγιμότητας και θερμοχωρητικότητας θα ήταν χρήσιμη.
- Η έμφαση στη θεωρητική ανάλυση της ΔΣΜΡΘ δόθηκε σε μία σχετικά μικρή (200mm x 200mm) συσκευή. Οι περισσότερες από τις εξισώσεις και τα συμπεράσματα είναι έγκυρα για αυτήν την διάσταση. Ωστόσο, με σχετικά μικρή πρόσθετη προσπάθεια η ανάλυση μπορεί να επεκταθεί ώστε να καλύψει ένα ευρύτερο φάσμα διαστάσεων.
- Οι διαστάσεις της ΔΣΜΡΘ που αναπτύχθηκε ήταν σκοπίμως μικρές παρέχοντας τα πλεονεκτήματα του χαμηλού κόστους και της εύκολης κατασκευής ενός πρώτου πρωτοτύπου. Ωστόσο, όπως φαίνεται στο κεφάλαιο 3 τα σφάλματα στη μέτρηση ροής θερμότητας λόγω πλευρικών απωλειών μειώνονται εκθετικά με την αύξηση του μήκους του δείγματος προς το πάχος. Ως εκ τούτου, με δεδομένα τα οφέλη της μέτρησης πολύ παχύτερων δειγμάτων, αποτελεί σχεδιαστική πρόκληση η κατασκευή μίας μεγαλύτερης συσκευής διατηρώντας όμως το κόστος και την ακρίβεια του θερμοκρασιακού ελέγχου σε αποδεκτά επίπεδα.
- Στο κεφάλαιο 5 διερευνήθηκαν πειραματικές μεθοδολογίες για την αξιολόγηση δομικών υλικών με ΥΑΦ από τη σκοπιά της εξοικονόμησης ενέργειας. Είναι εφικτό και θα ήταν εξαιρετικά χρήσιμο να διερευνηθούν περαιτέρω μέθοδοι για την αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας, της γήρανσης, καθώς και της συμπεριφοράς σε παγετό.
- Η μεθοδολογία μοντελοποίησης που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 6 βασίστηκε σε έναν αλγόριθμο βελτιστοποίησης για τον προσδιορισμό της φαινόμενης θερμοχωρητικότητας ΥΑΦ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, ο αλγόριθμος είναι χρονοβόρος και απαιτεί προσαρμογές από το χρήστη προκειμένου να παρέχει βέλτιστα αποτελέσματα. Ως εκ τούτου, εξακολουθεί να υπάρχει μεγάλη δυναμική για τη διεξαγωγή περαιτέρω έρευνας για την αύξηση της αποδοτικότητας του, με την εφαρμογή π.χ. γενετικών αλγορίθμων.
- Τέλος, αντί των αλγορίθμων βελτιστοποίησης άλλες τεχνικές θα μπορούσαν να διερευνηθούν για τον προσδιορισμό της συνάρτησης ενθαλπίας-θερμοκρασίας. Η χρήση μετρήσεων της ΔΣΜΡΘ σε συνδυασμό με προηγμένες μεθόδους που βασίζονται σε αντίστροφες μαθηματικές τεχνικές για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ΥΑΦ θα μπορούσε να είναι ένα ενδιαφέρον σημείο έναρξης για περαιτέρω έρευνα.



## Relevant publications

Publications produced in this PhD project are listed below:

- Journals**
- 1. A hybrid methodology for the determination of the effective heat capacity of PCM enhanced building components**, I.D. Mandilaras, D.A. Kontogeorgos and M.A. Founti  
Renewable Energy 76 (2015) 790-804.
  - 2. Thermal performance of a building envelope incorporating ETICS with vacuum insulation panels and EPS**, I. Mandilaras, I. Atsonios, G. Zannis, M. Founti  
Energy and Buildings, Volume 85, December 2014, Pages 654-665
  - 3. Simplified correlation of gypsum board thermal properties for simulation tools**, G.K. Semitelos, I.D. Mandilaras, D.A. Kontogeorgos and M.A. Founti  
Fire and Materials (2014) DOI: 10.1002/fam.2282.
  - 4. Fire behavior of regular and latent heat storage gypsum boards**, D.A. Kontogeorgos, I.D. Mandilaras and M.A. Founti  
Fire and Materials (2014) DOI: 10.1002/fam.2246.
  - 5. Comparative Assessment of Internal and External Thermal Insulation Systems for Energy Efficient Retrofitting of Residential Buildings**, Dionysios I. Kolaitis, Emmanouil Malliotakis, Dimos A. Kontogeorgos, Ioannis Mandilaras, Dimitrios I. Katsourinis and Maria A. Founti  
Energy and Buildings, Volume 64, September 2013, Pages 123–131
  - 6. Experimental thermal characterization of a Mediterranean residential building with PCM gypsum board walls**, I. Mandilaras, M. Stamatiadou, D. Katsourinis, G. Zannis, M. Founti  
Building and Environment, Volume 61, March 2013, Pages 93-103
  - 7. Treatment of natural stones with Phase Change Materials: Experiments and computational approaches**, M.D. Romero-Sánchez, C. Guillem-López, A.M. López-Buendía, M. Stamatiadou, I. Mandilaras, D. Katsourinis, M. Founti  
Applied Thermal Engineering, Volume 48, 15 December 2012, Pages 136-143

8. **Scrutinizing gypsum board thermal performance at dehydration temperatures**, Kontogeorgos, D., Mandilaras, I., & Founti, M.

Journal of Fire Sciences, 29(2), 111-130, 2011.

9. **The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated phase change materials**, Hunger, M., Entrop, A. G., Mandilaras, I., Brouwers, H. J. H., & Founti, M.

Cement and Concrete Composites, 31(10), 731-743, 2009.

**Conference proceedings** 1. **Numerical investigation of the effect of vacuum insulation panels on the thermal bridges of a lightweight drywall envelope**, Dimos A. Kontogeorgos, Ioannis A. Atsonios, Ioannis D. Mandilaras and Maria A. Founti

VII International Congress on Architectural Envelopes, May 27, 28, 29 2015, San Sebastian-Donostia, Spain.

2. **Fire behaviour of drywall systems incorporating phase change materials and vacuum insulation panels**, Dimos A. Kontogeorgos, Georgios K. Semitelos, Ioannis D. Mandilaras and Maria A. Founti.

VII International Congress on Architectural Envelopes, May 27, 28, 29 2015, San Sebastian-Donostia, Spain.

3. **In Situ Performance Assessment of a Composite Insulation System Consisting of Mineral Wool and Vacuum Insulation Panels**, I. Mandilaras, I. Atsonios, G Zannis, M.Founti.

IVIS2013, 11th International Vacuum Insulation Symposium - September 19 – 20, 2013, Empa, Switzerland.

4. **The Ageing Effects of Vacuum Insulation Panels (VIPs) on the Long Term Thermal Performance of a Building Envelope with the use of Dynamic Simulation Tools**, Malliotakis E., Mandilaras I.,Kontogeorgos D., Katsourinis D., Founti M.

IVIS2013, 11th International Vacuum Insulation Symposium - September 19 – 20, 2013, Empa, Switzerland.

5. **Large Scale Measurement Campaign To Assess the Thermal Behaviour of an 18th Century Historic Building**, I. Atsonios, I. Mandilaras, D. Kolaitis, E. Tsakanika-Theohari, E. Alexandrou, M. Founti

3rd European Workshop on Cultural Heritage Preservation September 16-17, 2013 Bolzano/Bozen, Italy.

**6. Experimental Investigation of PCM Activation on a Greek Residential Building with PCM Gypsum Board Walls**, Katsourinis, D., Mandilaras, I., Stamatiadou, M., Zannis, G. & Founti, M.

2nd International Conference on Sustainable Energy Storage, June 19-21 2013, Trinity College Dublin, Ireland.

**7. Effects of PCMs on Gypsum Board Properties at Elevated Temperatures**, I. Mandilaras, D. Kontogeorgos, M. Founti.

9th IIR Conference on Phase-Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, 29 September to 1 October 2010, Bulgaria, Sofia.

**8. Implementation of the Heat Capacity Method for Modelling the Thermal Performance of Agglomerate Stones Containing PCM**, I. Mandilaras, D. Kontogeorgos, M. Founti.

9th IIR Conference on Phase-Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, 29 September to 1 October 2010, Bulgaria, Sofia.

**9. Inducing energy storage properties in white dolomitic marble tiles – Industrial tests and property evaluation**, M. Founti, I. Mandilaras, M. Patronis and K. Laskaridis

Global Stone Congress 2010, 2-5 March 2010, Alicante, Spain.

**10. Experimental investigation of agglomerate marbles containing Phase Change Material**, I. Mandilaras, M. Founti.

Effstock 2009, 11th international conference on thermal energy storage.

**11. The direct incorporation of micro-encapsulated Phase Change Materials in the concrete mixing process – A feasibility study**, M. Hunger, A.G. Entrop, I. Mandilaras, H.J.H. Brouwers<sup>1</sup>, M. Founti

Construction material stewardship international conference and annual meeting, Life cycle design of building systems and materials, 12-15 June 2009, Enschede, The Netherlands .

**12. Πολυ-λειτουργικά δομικά προϊόντα με βάση μάρμαρο και υλικά αποθήκευσης ενέργειας με ιδιότητες αποθήκευσης ενέργειας**, I. Mandilaras, M. Founti

1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, Αθήνα, 21-23 Μαΐου 2008

**13. Multi-functional Building Products based on natural Stone and PCMs with Stabilized Thermal and Dynamic Load**, M. Founti, I. Mandilaras, K. Laskaridis,

M. Patronis, M.D. Romero – Sanchez, A.M. Lopez – Buendia.

7th Conference on Phase Change materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, Dinan, Brittany, France, 13 - 15 September 2006.

