

# Beschleunigte Lebensdauerprüfung an Solarabsorberschichten

—

## Prüfprozedur und Ergebnisse

S. Brunold <sup>a,\*</sup>, U. Frei <sup>a</sup>, B. Carlsson <sup>b</sup>, K. Möller <sup>b</sup>, M. Köhl <sup>c</sup>

<sup>a</sup> SPF, Institut für Solartechnik Prüfung Forschung, HSR Hochschule Rapperswil, PF1475, CH-8640 Rapperswil, Schweiz

<sup>b</sup> SP, Swedish National Testing and Research Institute, Box 857, S-50115 Borås, Schweden

<sup>c</sup> ISE, Fraunhofer Institut Solare Energiesysteme, Oltmannsstr. 5, D-79100 Freiburg, Deutschland

### Kurzfassung

Im Rahmen eines Projektes der Arbeitsgruppe *MSTC (Materials in Solar Thermal Collectors)* des *IEA-SHCP (International Energy Agency – Solar Heating and Cooling Programme)* wurde eine Prozedur zur beschleunigten Lebensdauerprüfung von Solarabsorberschichten ausgearbeitet. Als Grundlage für diese Arbeiten dienten die intensiven Material- und mikroklimatischen Untersuchungen an Sonnenkollektoren und Solaranlagen des vorausgegangenen IEA Task X (1985 – 1991), sowie eigene erneute Studien auf diesem Gebiet.

Die Prozedur wurde zu einem ISO Standard ausgearbeitet, und dort Anfang 1997 als ‚Draft Proposal‘ eingereicht. Er trägt die Bezeichnung *ISO/CD 12592.2 ‚Solar Energy – Materials for flat plate collectors – Qualification test procedure for solar surface durability‘*. Der Normvorschlag beschreibt detailliert eine Prozedur zur Überprüfung der Alterungsbeständigkeit von Solarabsorberschichten für den Einsatz in solarthermischen Flachkollektoren zur Brauchwassererwärmung. Die Mindestlebensdauer der Absorberschicht wird mit 25 Jahren veranschlagt. Berücksichtigt werden mögliche Degradation durch thermische Belastung, durch Kondensation und hohe Feuchte sowie durch Luftschadstoffe (Schwefeldioxid).

Um die Durchführbarkeit und Zuverlässigkeit des Normvorschlages zu überprüfen, wurde in einem weiteren Projekt der Arbeitsgruppe *MSTC* ein ‚Round Robin‘ Test durchgeführt. Gegenstand des Tests war die Überprüfung auf Alterungsbeständigkeit von 5 unterschiedlichen Solarabsorberschichten anhand des Normentwurfes. Es beteiligten sich 3 Labors an den Untersuchungen.

Da die im Normentwurf beschriebene Schadgasprüfung von nur einem Labor vorgenommen wurde, und daher ein Vergleich der Ergebnisse nicht möglich ist, beschränkt sich dieser Beitrag auf die Prüfung hinsichtlich der Belastbarkeit gegenüber hohen Temperaturen und hoher Feuchte & Kondensation. Dies gilt sowohl für die Beschreibung des Prüfverfahrens als auch für die Präsentation der Ergebnisse des ‚Round Robin‘ Tests.

### 1. Einleitung

Der Markt der Solarthermie ist stark wachsend [1]. Daher nimmt die Zahl der Hersteller von thermischen Solaranlagen und deren Komponenten stetig zu. Neue Produkte ergänzen bestehende oder lösen diese ab.

Selbstverständlich bildet da auch die wichtigste Komponente einer solarthermischen Anlage keine Ausnahme: der Absorber in einem Kollektor.

Dieser hat die Aufgabe, die einfallende Solarstrahlung möglichst vollständig in Wärme umzuwandeln und nach Möglichkeit nicht wieder in Form von Wärmestrahlung entweichen zu lassen. Vielmehr sollte er diese Wärme möglichst effektiv an ein Medium weiterleiten, welches diese dann in einen Speicher transportiert.

Der erste Teil dieser Anforderungen, nämlich die maximale Absorption der solaren Einstrahlung und die minimale Emission im thermischen Infrarot, wird durch die Absorberschicht (oder genauer gesagt durch die Kombination Absorberschicht und Substrat) erfüllt. Diese sollte also im Wellenlängenbereich der Solarstrahlung (etwa von 0.28  $\mu\text{m}$  bis 2.5  $\mu\text{m}$ ) ein möglichst hohes Absorptionsvermögen besitzen, im Bereich des thermischen Infrarot aber ein möglichst hohes Reflexionsvermögen (bei einer Temperatur von 100°C entfallen über 98% des elektromagnetischen Schwarzkörperspektrums auf den Bereich zwischen 2.5  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$ ).

Seit langem werden zu diesem Zweck hauptsächlich dünne Schwarzchromschichten (wenige 100 nm Dicke, auf vernickeltem Kupfer) oder auch Nickel pigmentiertes Aluminiumoxid (auf Aluminium) eingesetzt. Neuere Beschichtungsverfahren wie PVD, CVD o.ä. versprechen jedoch einige Vorteile. Diese sind etwa in den optischen Werten der Schicht, in deren Qualitätskonstanz oder auch in einer verbesserten Ökobilanz denkbar. Ob diese Erwartungen erfüllt werden, muss sich jedoch erst noch bestätigen.

Beide Entwicklungen, sowohl das schnelle Marktwachstum als auch neue Depositionsverfahren, führen nun dazu, dass in den bis anhin relativ ruhigen Markt der Absorberbeschichtungen Bewegung gekommen ist. Mehr und mehr Anbieter treten auf mit teils alt bekanntem und bewährtem, wie dem galvanisch abgeschiedenen Schwarzchrom, neuen ‚low – cost‘ Entwicklungen wie selektive Farben, oder auch moderne Sputterbeschichtungen.

Das wichtigste Verkaufsargument für diese Absorberschichten sind, neben dem Preis, deren optischen Eigenschaften solare Absorption und thermische Emission. Diese Werte werden bereits während dem Entwicklungsprozess optimiert und in der Produktion ständig überwacht. Gültigkeit haben sie jedoch nur für das jungfräuliche Produkt. Aufgrund unterschiedlichster mikroklimatischer Einflüsse auf den Absorber in einem Kollektor können sie sich aufgrund von Degradationsprozessen im Laufe der Zeit verschlechtern. Dann kann ein Spitzenprodukt bereits nach Jahren seine Überlegenheit verlieren.

Um solchen Überraschungen vorzubeugen ist es wichtig, Vorhersagen über das Alterungsverhalten dieser Schichten zu machen. Daher wurden in der Arbeit des IEA Task X Methoden zur beschleunigten Alterungsuntersuchung von Solarabsorberschichten eingeführt [2]. Als Fortsetzung des Task X wurde 1994 die IEA Arbeitsgruppe *MSTC (Materials in Solar Thermal Collectors)* gegründet. Innerhalb eines Projektes dieser Arbeitsgruppe konnten Vorhersagen, die aufgrund beschleunigter Alterungsuntersuchungen im Task X über das Alterungsverhalten einer Schicht in betriebenen Kollektoren gemacht wurden, durch Beispiele aus dem Feld bestätigt werden [3].

Desweiteren wurde in diesem Projekt eine Prozedur entworfen, die aufgrund wohl definierter Tests mit konstanten Belastungen Aussagen darüber zulässt, ob eine Solarabsorberschicht für den Einsatz im einfach verglasten Flachkollektor zur Brauchwassererwärmung geeignet ist [4]. Eignung bedeutet, dass die solare Deckungsrate der Anlage aufgrund der Schichtdegradation innerhalb einer angenommenen Lebensdauer von 25 Jahren um nicht mehr als 5% abnimmt. Als mögliche Ursachen für die Degradation werden a) hohe thermische Belastung, b) Belastung durch Kondensation und hohe Feuchte und c) atmosphärische Korrosion durch Schwefeldioxid berücksichtigt.

Diese Prozedur [4] wurde zu einem ISO Normentwurf ausgearbeitet und im Januar 1997 eingereicht [5]. Um die Durchführbarkeit und Zuverlässigkeit des Normvorschlages zu überprüfen, wurde in demselben Projekt der Arbeitsgruppe *MSTC* ein ‚Round Robin‘ Test durchgeführt. Gegenstand des Tests war die Überprüfung auf Alterungsbeständigkeit von 5 unterschiedlichen Solarabsorberschichten anhand des Normentwurfes. Es beteiligten sich 3 Labors an den Untersuchungen.

Da die im Normentwurf beschriebene Schadgasprüfung von nur einem Labor vorgenommen wurde, und daher ein Vergleich der Ergebnisse nicht möglich ist, beschränkt sich dieser Beitrag auf die Prüfung hinsichtlich der Belastbarkeit gegenüber hohen Temperaturen und hoher Feuchte & Kondensation. Dies gilt sowohl für die Beschreibung des Prüfverfahrens als auch für die Präsentation der Ergebnisse des ‚Round Robin‘ Testes.

## 2. Die Prüfprozedur

Im folgenden sollen die Grundlagen der beschleunigten Alterungsprüfung von Solarabsorberschichten kurz dargestellt werden. Eine Umfassender Darstellung ist in [2] zu finden.

Der hier beschriebene Verlauf der Prüfungen ist der Stand vom Januar 1997 [4] und entspricht dem für den Round Robin Test verwendeten Verfahren. Eine Beschreibung des überarbeiteten Normentwurfes ist in [5] und [6] zu finden.

### 2.1. Lebensdauer und ‚Performance Criterion‘

Um eine Definition für das Lebensdauerkriterium einer Solarabsorberschicht zu erhalten, wurde von folgenden Annahmen ausgegangen:

- der Einsatz der Absorberschicht ist auf einfach verglaste Flachkollektoren zur Brauchwarmwassererwärmung beschränkt
- die maximale Lebensdauer der Absorberschicht ist erreicht, wenn aufgrund der Verschlechterung ihrer optischen Werte durch Degradation die jährliche solare Deckungsrate einer Brauchwarmwasseranlage um 5% abnimmt
- die Lebensdauer muss mindestens 25 Jahre betragen

Um die Änderung der Leistungsfähigkeit einer Absorberschicht in diesem Sinne zu quantifizieren, wurden von Hollands et.al. im IEA Task X umfassende Parameterstudien mit Hilfe von Computersimulationen vorgenommen. Als nützliche Grösse erwies sich dabei das sogenannte ‚performance criterion‘ (PC), welches den Einfluss der Änderung im solaren Absorptionsvermögen  $\Delta\alpha_s$  und im thermischen Emissionsvermögen  $\Delta\varepsilon$  auf die solare Deckungsrate beschreibt:

$$PC = -\Delta\alpha_s + 0.25 * \Delta\varepsilon$$

Dabei entspricht ein Wert des ‚performance criterions‘ von 0.05 einer Einbusse des jährlichen solaren Deckungsgrades einer Brauchwarmwasseranlage von 5%. Die Zeit die vergeht bis dieser Wert erreicht ist, ist die ‚failure time‘.

### 2.2. Umgebungseinflüsse, Zeittransformation und beschleunigtes Testen

Umfangreiche Untersuchungen des Mikroklimas in Flachkollektoren, wie sie im Rahmen der Arbeiten des IEA Task X als auch der Arbeitsgruppe MSCT durchgeführt wurden, erlauben es, die für die tatsächlich auftretende Degradation von Solarabsorberschichten massgeblichen Faktoren zu bestimmen. Im einzelnen sind dies:

- Degradation durch thermische Belastung (Oxidation)
- Degradation durch die Einwirkung hoher Feuchte oder durch Kondensation von Wasser auf der Absorberoberfläche (Hydratisierung und Hydrolyse)
- Degradation durch feuchte Luft mit einem geringen Anteil an Schwefeldioxid (atmosphärische Korrosion)

Um diese Faktoren quantifizieren zu können, wurden unterschiedliche Kollektoren an unterschiedlichen Standorten in Europa über mehrere Jahre hinweg betrieben und messtechnisch beobachtet. Dabei wurden sowohl normale Betriebszeiten als auch Zeiten der Stagnation, wie diese etwa in den Sommerferien auftreten können, berücksichtigt.

Eine Beschleunigung der Degradation durch Bestandteile der Atmosphäre lässt sich erreichen in dem etwa deren Konzentration erhöht wird. Dies ist zum Beispiel beim Schwefeldioxid, welches in der natürlichen Umgebung nur in Spuren vorkommt, möglich. Der Normentwurf für die Beständigkeitsprüfung von Solarabsorberschichten gegenüber atmosphärischer Korrosion nutzt diesen Beschleunigungsmechanismus aus. Wie bereits erwähnt, soll hier jedoch nicht näher darauf eingegangen werden.

Im Falle von Degradation verursacht durch Oxidation bzw. Hydratisierung und Hydrolyse muss jedoch eine Beschleunigung durch Temperaturerhöhung erzielt werden, da Sauerstoff bzw. Wasser bereits natürlich in hohen Konzentrationen in der Atmosphäre im Kollektor vorkommen. Sei  $t_{ref}$  die Zeit während der eine Probe einer Referenzbelastung (z.B. einer Temperatur  $T_{ref}$ ) ausgesetzt ist. Sei ferner  $t_n$  die Zeit während der eine

Probe desselben Absorbers einer anderen Belastung (etwa einer höheren Temperatur  $T_n$ ) ausgesetzt werden muss um dieselbe Degradation zu erzielen. Dann ist die erreichte Beschleunigung gegeben durch:

$$a_n = \frac{t_{ref}}{t_n} \quad (1)$$

Für Degradationen die durch Diffusionsprozesse, chemische Reaktionen oder Desorption verursacht werden, kann die Temperaturabhängigkeit der Vorgänge durch die Arrhenius'sche Beziehung beschrieben werden:

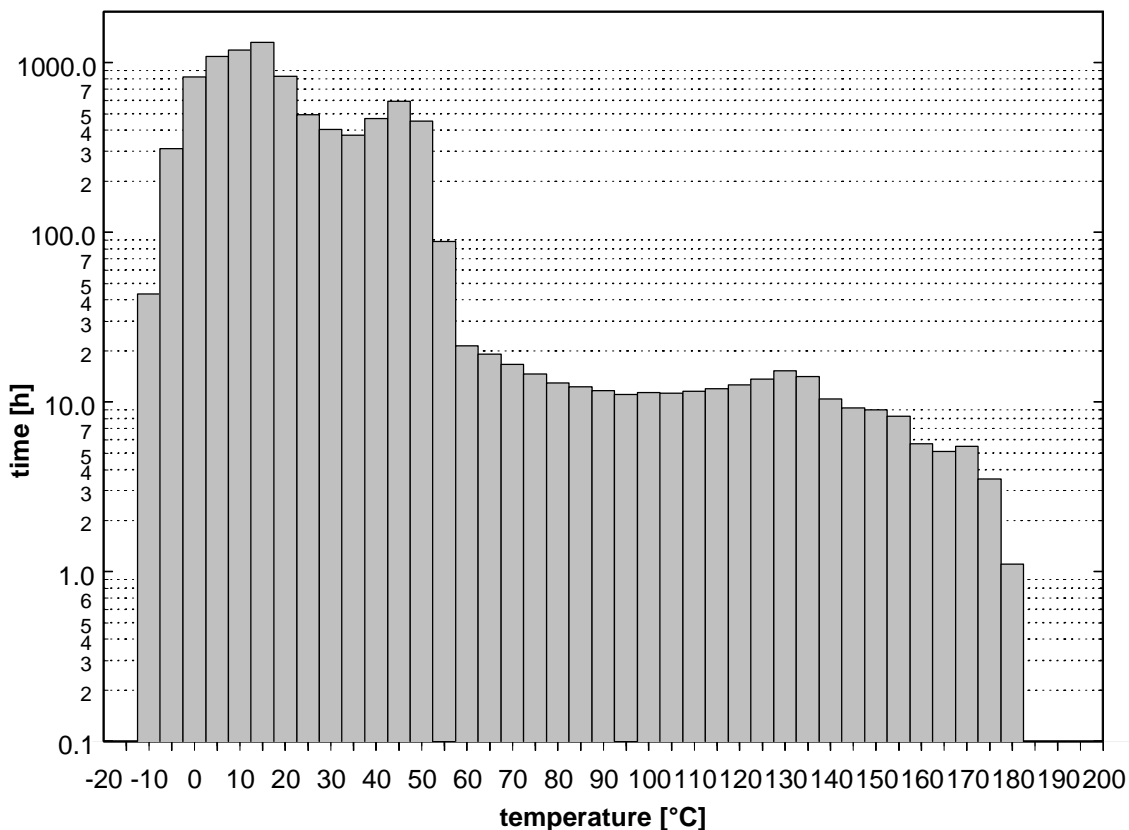
$$a_n = \exp \left[ \frac{E_T}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_n} \right) \right] \quad (2)$$

mit

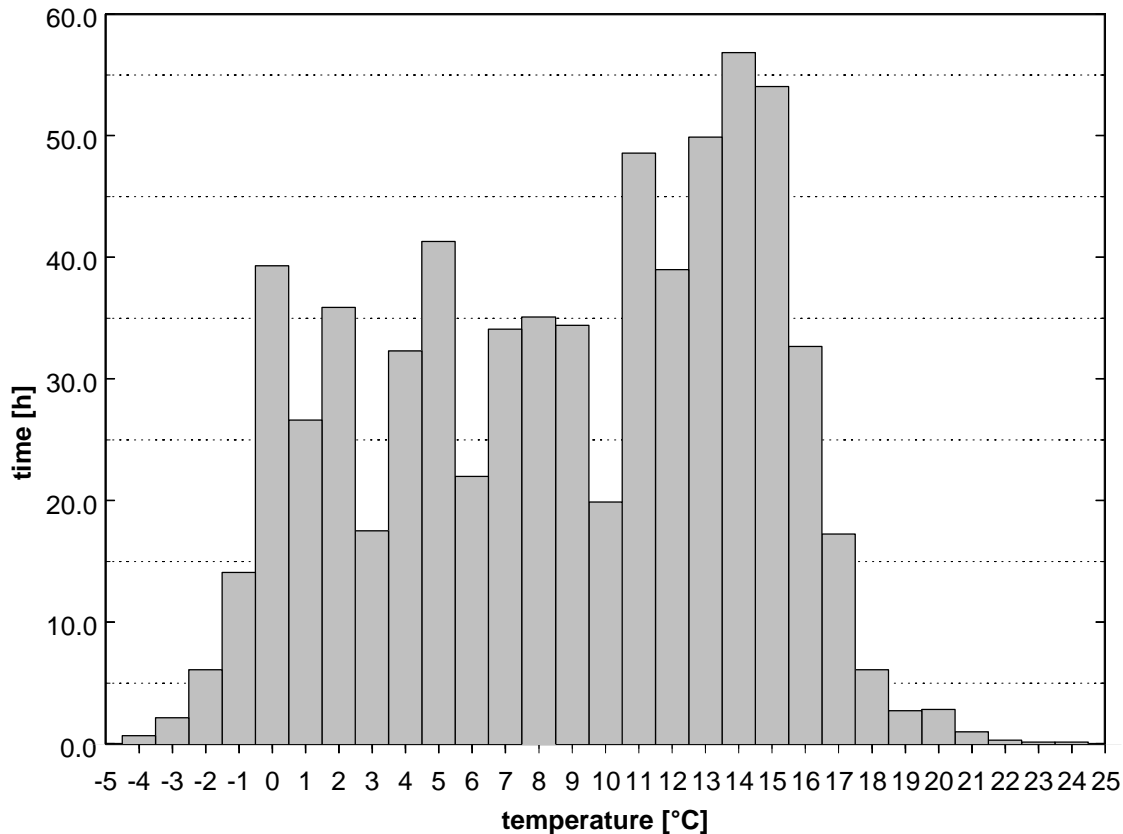
$E_T$  Aktivierungsenergie nach Arrhenius, die die Temperaturabhängigkeit der Degradation beschreibt

$R$  ideale Gaskonstante ( $R = 8.314 \text{ J/K/mol}$ )

Aus den Langzeitmessungen können für beide Belastungstypen (Oxidation bzw. Hydratisierung und Hydrolyse) spezifische Belastungsprofile in Form von Temperaturhistogrammen (siehe auch Abbildung 1) erstellt werden. Um alle möglichen jahreszeitlich abhängigen Betriebszustände gleich zu werten, wird der Beobachtungszeitraum auf ein Kalenderjahr festgelegt.



**Abb. 1a:** Histogramm der Absorbtemperatur für den Referenzkollektor für ein Jahr



**Abb. 1b:** Referenzbelastung bezüglich Kondensation & Feuchte. Das Histogramm basiert auf Messungen des Mikroklimas von ‚TeknoTerm‘ Kollektoren und ist gültig für Feuchten im Kollektor über 99%. Der Beobachtungszeitraum beträgt ein Jahr.

Als Maß für die Belastung erweist sich nun die effektive Mitteltemperatur  $T_{\text{eff}}$  der Absorberschicht während der Betriebsdauer von einem Jahr als hilfreich:

$$\exp\left(-\frac{E_T}{R} \cdot T_{\text{eff}}^{-1}\right) = \int_{T_{\text{min}}}^{T_{\text{max}}} \exp\left(-\frac{E_T}{R} \cdot T^{-1}\right) \cdot f(T) \cdot dT \quad (3)$$

mit

$f(T)$  Häufigkeitsverteilung der Absorbtemperatur über ein Jahr gültig für die betrachtete Belastung: bei Betrachtung der thermischen Degradation ist  $f(T)$  der Zeitanteil in einem Jahr, in dem die Absorbtemperatur zwischen  $T$  und  $T+dT$  liegt (siehe Abb.1a); bei Betrachtung der Degradation durch Kondensation & hohe Feuchte ist  $f(T)$  der Zeitanteil in einem Jahr, in dem die Absorbtemperatur zwischen  $T$  und  $T+dT$  liegt und die relative Feuchte im Kollektor 99% übersteigt oder Kondensation auf der Absorbtoberfläche stattfindet (siehe Abb.1b).

$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$  minimale / maximale Absorbtemperatur während dieses Jahres für die interessierende Belastung

Die wechselnde Belastung des Absorbers in einem Kollektor während eines Jahres entspricht also der Belastung mit der nach (3) bestimmten effektiven Temperatur  $T_{\text{eff}}$  ebenfalls für die Zeitdauer eines Jahres. Dieselbe Degradation lässt sich aber mit Hilfe von (1) und (2) auch durch Exposition bei einer höheren Temperatur für eine kürzere Zeitspanne erreichen. Im Falle einer Mindest - Lebensdauer von 25 Jahren, muss also die ‚failure time‘ bei einem beschleunigten Test bei konstanter erhöhter Temperatur  $T_R$  mindestens  $t_R$  (Jahre) betragen:

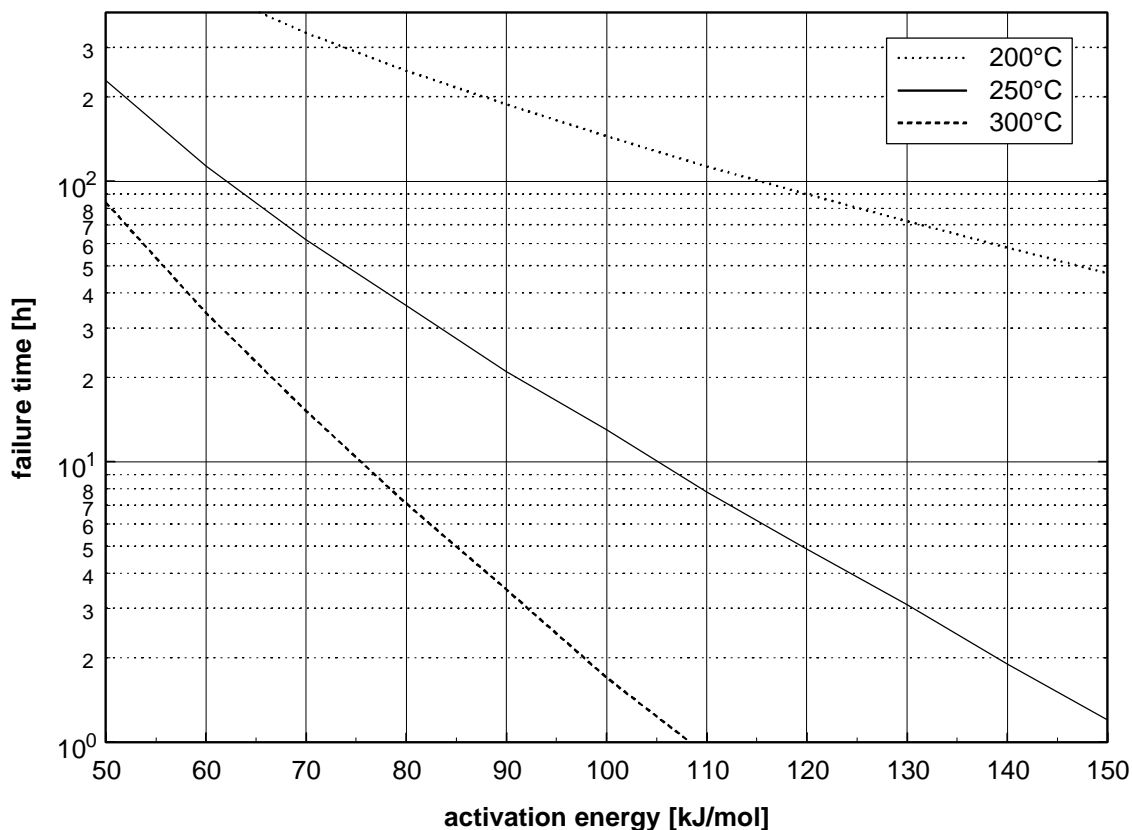
$$t_R = 25 \cdot \exp \left[ -\frac{E_T}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T_R} \right) \right] \quad (4)$$

Offensichtlich hängt  $t_R$  nicht nur von der effektiven Mitteltemperatur  $T_{eff}$  und der höheren Prüftemperatur  $T_R$  ab. Vielmehr wird diese Zeit auch noch von der Aktivierungsenergie des Degradationsmechanismus bestimmt. Daher sind zur Beurteilung der Qualifikation einer Absorberbeschichtung für jeden Belastungstyp in der Regel 2 Tests bei unterschiedlicher Temperatur nötig.

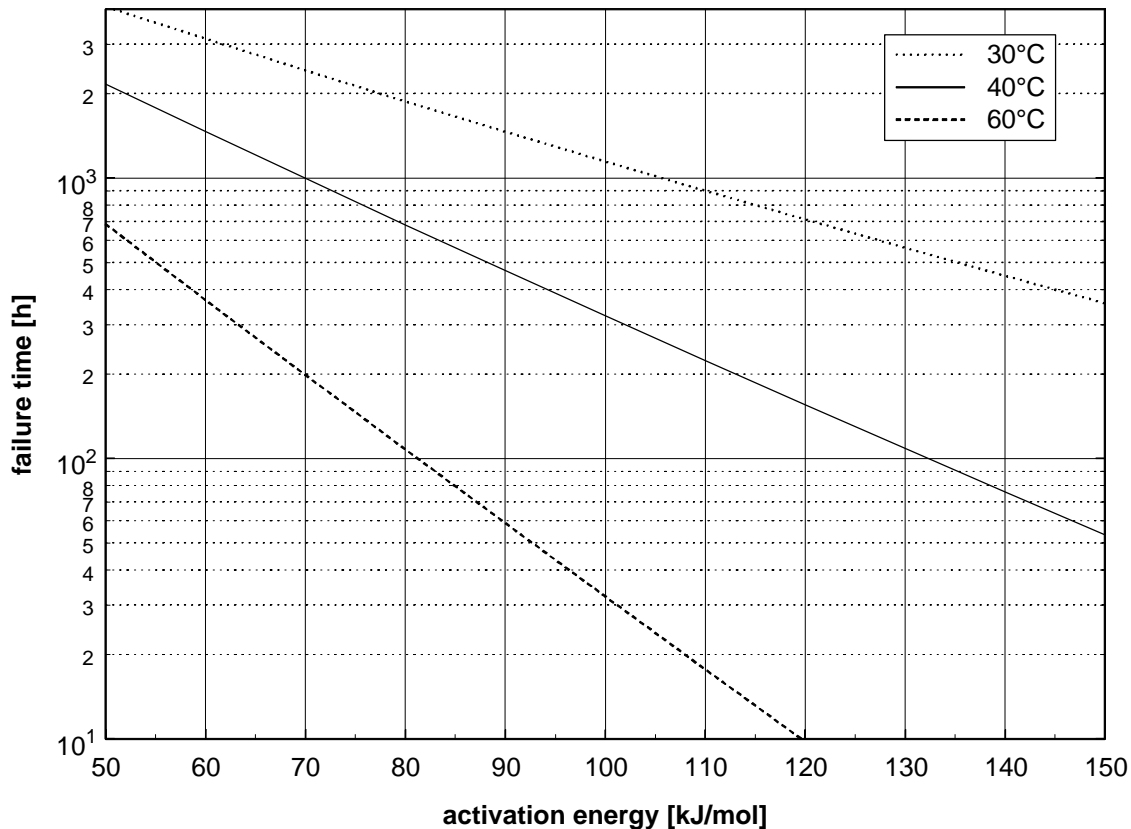
In Abbildung 2 ist die ‚failure time‘ in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie für verschiedene Tests bei konstanter Temperatur eingezeichnet, die alle einer Lebensdauer von 25 Jahren entsprechen. Was auf den ersten Blick verblüfft ist, dass für Prozesse niedriger Aktivierungsenergie wesentlich längere Prüfzeiten nötig sind. Dies wird jedoch bei einer genaueren Betrachtung von Gleichung (2) plausibel. Offensichtlich ist bei Prozessen hoher Aktivierungsenergie die durch eine Temperaturerhöhung von  $T_{ref}$  auf  $T_n$  verursachte Beschleunigung wesentlich grösser, als bei Prozessen niedriger Aktivierungsenergie.

Wie aus (3) ersichtlich, variiert mit der Aktivierungsenergie  $E_T$  auch die effektive Mitteltemperatur  $T_{eff}$ . Wäre  $T_{eff}$  aus Gleichung (4) eine Konstante, so würden sich für die Kurven in der logarithmischen Skalierung der Abbildung 2 Geraden mit negativer Steigung ergeben. Diese Geraden würden mit geringer werdenden Prüftemperatur  $T_R$  immer flacher liegen, bis hin zur Waagerechten bei  $T_R = T_{eff}$ , die bei  $t_R = 219000$  Stunden (oder 25 Jahren) die y – Achse schneidet.

Eine weitere Absenkung der Prüftemperatur unter die tatsächliche Belastung durch  $T_{eff}$  (also  $T_R < T_{eff}$ ) würde sich selbstverständlich ‚lebensverlängernd‘ auswirken. Die Geraden haben dann positive Steigung und mit steigender Aktivierungsenergie nehmen auch, wie erwartet, die ‚Prüfzeiten‘ zu.



**Abb. 2a:** Kürzeste akzeptable ‚failure time‘ für eine Absorberschicht in unterschiedlichen Temperaturprüfungen. Die ‚failure time‘ entspricht jeweils einer Lebensdauer von 25 Jahren.



**Abb. 2b:** Kürzeste akzeptable ‚failure time‘ für eine Absorberschicht in unterschiedlichen Kondensations- und Feuchterprüfungen. Die ‚failure time‘ entspricht jeweils einer Lebensdauer von 25 Jahren.

Bei den oben beschriebenen Transformationen wird angenommen, dass die zeitliche Entwicklung der Degradation mit dem Arrhenius Gesetz beschrieben werden kann. Ferner wird davon ausgegangen, dass nur ein einzelner Degradationsmechanismus aktiv ist. Dies hat zur Konsequenz, dass, sollte eine Absorberschicht die im Normvorschlag beschriebene beschleunigte Alterungsprüfung nicht bestehen, dies nicht automatisch zu einer Disqualifikation derselben führt. Vielmehr kann nur eine Qualifikation nicht ausgesprochen werden. In diesem Fall sind eingehendere Alterungsuntersuchungen, die dann durchaus zu einer Qualifikation führen können, angebracht.

Wichtig zu erwähnen ist ferner, dass von einem einzelnen Belastungstest im Labor, durchgeführt bei einer bestimmten Prüftemperatur, nicht auf die Stabilität der Schicht im tatsächlichen Einsatz geschlossen werden darf. Dies bedeutet zum Beispiel, dass eine Schicht A, welche im Labor bei einer angenommenen Prüftemperatur von 250°C deutlich schneller degradiert als eine Schicht B, im Feldeinsatz hinsichtlich ihrer thermischer Stabilität durchaus überlegen sein kann. In diesem Falle wäre einfach die aufgrund einer Temperaturerhöhung erreichbare Beschleunigung des Alterungsprozesses grösser.

### 2.3. Eingangsprüfung

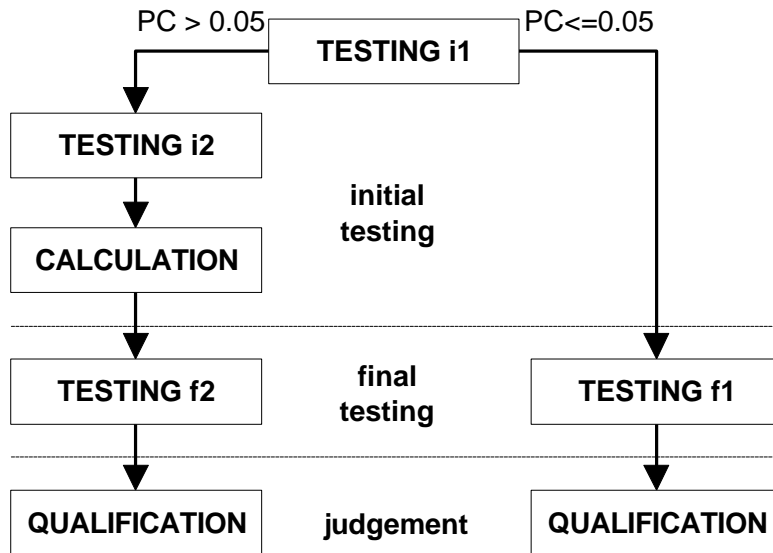
Zur Durchführung aller im Normentwurf vorgesehenen Tests werden bis zu 21 Prüflinge mit einer Grösse von etwa 50x50 mm<sup>2</sup> benötigt. Um für die Prüfung qualifiziert zu sein, darf die Standardabweichung dieser 21 Proben für die solare Absorption  $\sigma_\alpha$  einen Wert von 0.01 und für die thermische Emission  $\sigma_\epsilon$  einen Wert von 0.04 nicht überschreiten.

Zusätzlich wird an 3 zufällig ausgewählten Proben das Haftungsvermögen der Absorberschicht auf dem Substrat getestet. Dies geschieht entweder nach dem in ISO 4624 normierten Verfahren oder anhand eines

einfachen Klebeband - Tests. Falls die ISO 4624 angewandt wird, muss die Adhäsion für jede der 3 Proben grösser als 0.5 MPa sein.

#### 2.4. Testprozedur zur Qualifikation hinsichtlich thermischer Beständigkeit

Zur Überprüfung der thermischen Beständigkeit einer Solarabsorberschicht wird ein Umluftofen benützt, der bei Prüftemperaturen von 200°C bis 300°C über eine Temperaturgenauigkeit und –verteilung von besser als



$\pm 1$  K verfügt. Da die Aufheizgeschwindigkeit solcher Öfen in der Regel klein ist, werden die Proben erst dann in den Ofen gelegt, wenn dieser die gewählte Prüftemperatur bereits erreicht hat.

Die Abkühlphase muss für die ersten 100 K mit mindestens 10 K/min erfolgen. Es werden immer 3 Proben gleichzeitig geprüft. Der zu betrachtende Wert für das performance criterion PC bezieht sich immer auf den Mittelwert dieser 3 Proben.

**Abb. 3:** Schema des Prüfungsablaufs

Der Verlauf der Prüfung ist im Flussdiagramm in Abbildung 3 illustriert. Die Prüfung beginnt mit TESTING i1:

**TESTING i1:** die Proben werden für 200 Stunden einer Temperatur von 250°C ausgesetzt. Ist danach  $PC(i1) \leq 0.05$  wird die Adhäsion geprüft. Ist diese nicht ausreichend kann die Schicht nicht qualifiziert werden, ansonsten wird die Prüfung mit TESTING f1 fortgesetzt. War  $PC(i1) > 0.05$  wird mit TESTING i2 fortgefahren

**TESTING i2:** da nach TESTING i1  $PC(i1) > 0.05$  war, werden 3 neue Proben erneut mit 250°C belastet. Die Zeit für diesen Test in Stunden beträgt  $10 / PC(i1)$

**CALCULATION:** aus den Wertepaaren (t, PC) aus TESTING i1 und TESTING i2 sowie dem Startwert (0, 0) wird mittels Interpolation die ‚failure time‘ für den durchgeführten 250°C Test bestimmt; das ist die Zeit, die zu einem PC – Wert von 0.05 geführt hätte. Anhand des Diagrammes 2a wird die zu dieser ‚failure time‘ gehörende Aktivierungsenergie ermittelt. Diese Aktivierungsenergie führt zu einer dem 200°C Test entsprechenden ‚failure time‘

**TESTING f2:** 3 neue Proben werden mit 200°C für die Dauer der dazugehörenden ‚failure time‘ belastet

**QUALIFICATION:** die getestete Schicht ist qualifiziert, wenn nach TESTING f2  $PC(f2)$  kleiner als 0.05 ist und sie eine ausreichende Adhäsion aufweist

**TESTING f1:** da TESTING i1 zu  $PC(i1) \leq 0.05$  führte, werden 3 neue Proben mit 300°C für 75 Stunden belastet

**QUALIFICATION:** die getestete Schicht ist qualifiziert, wenn nach TESTING f1  $PC(f1)$  grösser ist als  $PC(i1)$  oder wenn sowohl  $PC(f1)$  als auch  $PC(i1)$  kleiner sind als 0.01 oder wenn der Unterschied zwischen  $PC(f1)$  und  $PC(i1)$  kleiner ist als 0.01

## 2.5. Testprozedur zur Qualifikation hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber Kondensation und Feuchte

Die Kondensationstests werden in einem Klimaschrank bei (Schrank-) Temperaturen zwischen 35°C und 65°C durchgeführt. Die relative Feuchte wird für alle Tests bei 95% ( $\pm 3\%$ ) gehalten. Die Temperaturgenauigkeit und Homogenität muss besser als  $\pm 1$  K sein. Es werden immer 3 Proben gleichzeitig getestet. Diese werden, elektrisch gegeneinander isoliert, thermisch gut leitend auf einem Kühlblock (Kondensationshalter) befestigt, so dass die Proben einen Winkel von 45° zur Horizontalen einnehmen. Der Kondensationshalter wird über einen Kühlkreislauf thermostatisiert. Die Temperatur der darauf befestigten Proben muss bei den Prüftemperaturen zwischen 30°C und 60°C auf eine Genauigkeit von  $\pm 0.5$  K geregelt werden. Es ist zu beachten, dass die Prüftemperatur der Probentemperatur entspricht und die Temperatur im Klimaschrank immer um 5 K höher liegt. Aufgrund der hohen Feuchte kommt es auf den Proben zu einer ständigen Kondensation.

Der Verlauf der Prüfung ist im Flussdiagramm in Abbildung 3 illustriert. Die Prüfung beginnt mit TESTING i1:

**TESTING i1:** die Proben werden bis zu 600 Stunden einer Temperatur von 40°C ausgesetzt. Optische Messungen zur Bestimmung des performance criterions finden nach 80, 150, 300 und 600 Stunden statt. Sobald ein  $PC(i1) > 0.05$  festgestellt wird, wird die Prüfung mit TESTING i2 fortgesetzt. Ist nach 600 Stunden  $PC(i1) \leq 0.05$  wird die Adhäsion geprüft. Ist diese nicht ausreichend kann die Schicht nicht qualifiziert werden, ansonsten wird die Prüfung mit TESTING f1 fortgesetzt

**TESTING i2:** in TESTING i1 wurde ein  $PC(i1) > 0.05$  festgestellt. War dies nach (80 / 150 / 300 / 600) Stunden der Fall, so beträgt die neue Prüfzeit (40 / 115 / 225 / 450) Stunden, bei einer Probentemperatur von unverändert 40°C

**CALCULATION:** aus den Wertepaaren (t, PC) aus TESTING i1 und TESTING i2 sowie dem Startwert (0, 0) wird mittels Interpolation die ‚failure time‘ für den durchgeführten 40°C Test bestimmt; das ist die Zeit, die zu einem PC – Wert von 0.05 geführt hätte. Anhand des Diagrammes 2b wird die zu dieser ‚failure time‘ gehörende Aktivierungsenergie ermittelt. Diese Aktivierungsenergie führt zu einer dem 30°C Test entsprechenden ‚failure time‘

**TESTING f2:** 3 neue Proben werden mit 30°C für die Dauer der dazugehörenden ‚failure time‘ belastet

**QUALIFICATION:** die getestete Schicht ist qualifiziert, wenn nach TESTING f2  $PC(f2)$  kleiner als 0.05 ist und sie eine ausreichende Adhäsion aufweist

**TESTING f1:** da TESTING i1 zu  $PC(i1) \leq 0.05$  führte, werden 3 neue Proben mit 60°C für 85 Stunden belastet

**QUALIFICATION:** die getestete Schicht ist qualifiziert, wenn nach TESTING f1  $PC(f1)$  grösser ist als  $PC(i1)$  oder wenn sowohl  $PC(f1)$  als auch  $PC(i1)$  kleiner sind als 0.01 oder wenn der Unterschied zwischen  $PC(f1)$  und  $PC(i1)$  kleiner ist als 0.01

## 3. Die Teilnehmer am Round Robin Testprogramm

Auf Seiten der Prüflaboratorien beteiligten sich drei Institute am Round Robin. Dabei verfügen alle über eine langjährige Erfahrung bezüglich der Alterungsprüfung von Solarabsorberschichten:

- SP** Swedish National Testing and Research Institute,  
S-501 15 Boras, Schweden
- ISE** Fraunhofer – Institut für Solare Energiesysteme,  
D-79100 Freiburg, Deutschland
- SPF** Institut für Solartechnik Prüfung Forschung, Hochschule Rapperswil,  
CH-8640 Rapperswil, Schweiz

Um die Beständigkeitsprüfungen durchzuführen, wurden 5 unterschiedliche Absorberschichten von 5 Herstellern zur Verfügung gestellt (siehe Tabelle 1). Darunter befinden sich zwei schon seit über 20 Jahren produzierte Schwarzchrombeschichtungen von MTI (auf Kupfer) bzw. von Energie Solaire (auf Edelstahl). Ein neuer Produzent einer Schwarzchrombeschichtung auf Kupfer ist aus Dänemark (ChromeCoat).

Neue Beschichtungen sind die selektive Farbe, entwickelt von der Universität von Lubljana (auf Aluminium) und die Sputterschicht von TeknoTerm. Bezüglich letzterer sollte erwähnt werden, dass das Basismaterial der in diesem Test beteiligten Schicht Edelstahl (und nicht Aluminium) ist.

Zwei weitere Schichthersteller, deren Produkt für diesen Test auch von Interesse gewesen wäre, zogen aus unterschiedlichen Gründen ihre Zusage kurz vor Beginn des Testes zurück.

**Tab. 1:** Die fünf am Round Robin beteiligten Absorberschichten

Label	Hersteller	Schicht Name	Substrat
F	Energie Solaire S.A., CH-3960 Sierre	C2-80	Edelstahl
G	MTI, Sommerset, New Jersey 08873, USA	Solar-H-Foil	Kupfer
H	Hersteller zog Zusage an der Beteiligung zurück		
K	ChromeCoat A/S, DK-4681 Herfolge	ChromeCoat	Kupfer
L	TeknoTerm Energi AB, S-43634 Askim	Sunstrip – Sputter	Edelstahl
M	Nat. Inst. of Chemistry, SI-1001 Ljubljana	selective paint	Aluminium
N	Hersteller zog Zusage an der Beteiligung zurück		

## 4. Ergebnisse und Diskussion

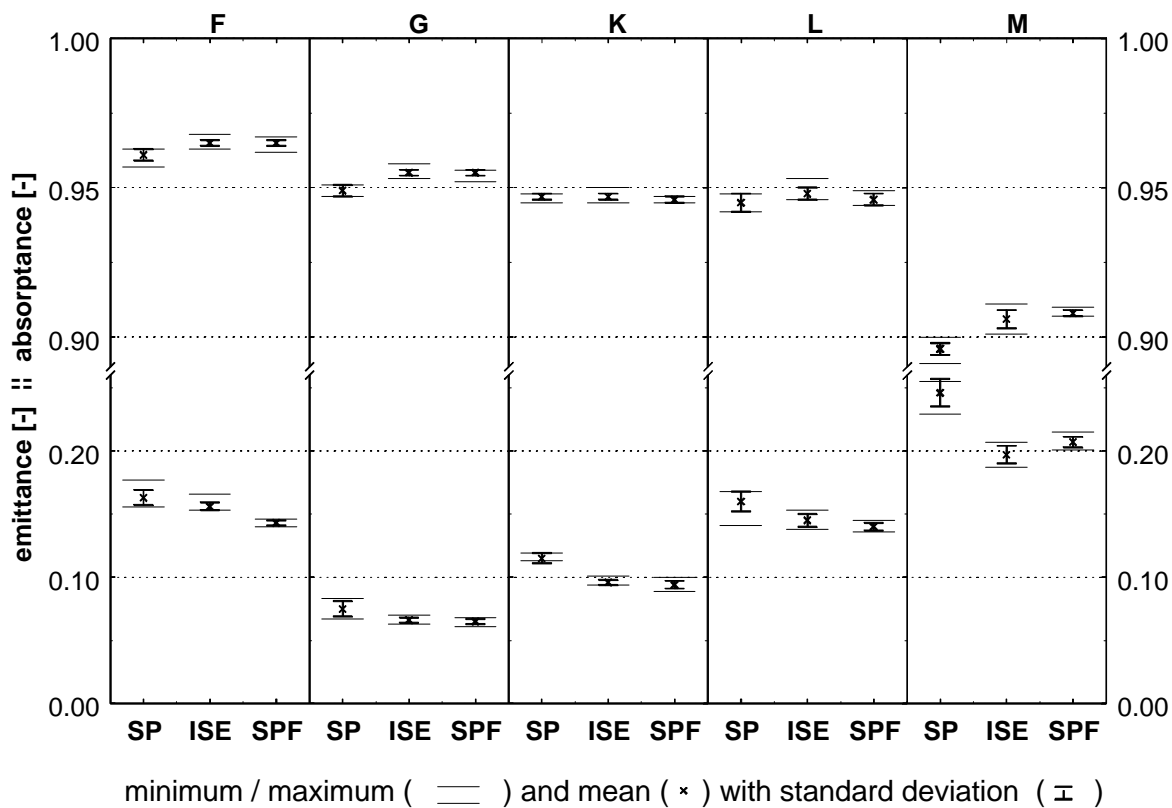
Alle Prüfungen wurden entsprechend der Prüfprozedur wie sie in [4] beschrieben ist durchgeführt. Dies entspricht dem Stand des Normentwurfes vom Januar 1997. Eine Ausnahme besteht jedoch in der Prüfung der Adhäsion der Schichten auf dem Substrat, welche laut [4] nach ISO 4624 zu erfolgen hätte. Da sich damals jedoch bereits abzeichnete, dass die Adhäsionsprüfungen auch durch einen einfachen Klebeband – Test durchgeführt werden könnte, wurde diese aufwendige Prüfung nach ISO 4624 nur von einem Labor durchgeführt. Die so ermittelten Werte für die Adhäsion lagen in allen Fällen weit oberhalb der geforderten Mindestanforderungen von 0.5 MPa für die ungealterten bzw. 0.15 MPa für die gealterten Proben.

### 4.1. Optische Homogenität der Proben

Als Eingangsprüfung müssen von jeder der 21 Proben (pro zu prüfender Schicht) die optischen Werte des solaren Absorptionsvermögens  $\alpha_s$  und des thermischen Emissionsvermögens  $\epsilon$  bestimmt werden. Um für die Prüfung qualifiziert zu sein, muss die Standardabweichung des Absorptionsvermögens kleiner als 0.01 und des Emissionsvermögens kleiner als 0.04 sein.

In Abbildung 4 sind die optischen Werte aller 5 Schichten wie diese durch die 3 Labors ermittelt wurden eingetragen. Im oberen Teil des Diagramms sind die Werte für die Absorption, im unteren Teil die der Emission zu finden. Neben den Mittelwerten sind die Extremwerte und die Standardabweichungen mit eingezeichnet. Da die Standardabweichungen in allen Fällen unter den geforderten Mindestwerten liegen, sind alle Schichten durch alle Labors für die Prüfung qualifiziert worden.

Insgesamt zeigen die von den unterschiedlichen Labors ermittelten optischen Werte ein sehr gute Übereinstimmung. Nur die Emissionswerte von SP zeigen gegenüber denen von ISE bzw. SPF eine systematische Abweichung. Diese ist auf das unterschiedlich verwendete Messprinzip zurückzuführen. Während SP mit einem Emissometer (Breitbandmessung) misst, verwenden ISE und SPF ein Spektrometer mit integrierenden Kugeln. Da jedoch für die beschleunigte Alterungsuntersuchung nur Änderungen der optischen Größen verwendet werden, ist dies ohne Belang.



**Abb. 4:** Optische Homogenität der am Round Robin Test verwendeten Proben.

#### 4.2. Thermische Beständigkeit

Der Verlauf der Prüfung ist für alle 5 Schichten derselbe und wird durch die rechte Hälfte des Flussdiagramms in Abbildung 3 beschrieben. Die resultierenden Werte für das ‚performance criterion‘ sind in Abbildung 5 eingetragen.

Für alle 5 Schichten resultiert aus TESTING i1 (200 Stunden bei 250°C) ein PC Wert der kleiner ist als 0.05 ( $PC(i1) <= 0.05$ ). Daher wird die Prüfung mit TESTING f1 (75 Stunden bei 300°C) fortgesetzt, woraus PC(f1) resultiert. Eine Schicht wird hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität qualifiziert, falls sie eines der folgenden Qualifikations – Kriterien (QK) erfüllt:

$$PC(f1) > PC(i1) \quad (QK1)$$

oder  $(PC(f1) \text{ und } PC(i1)) < 0.01 \quad (QK2)$

oder  $|PC(f1) - PC(i1)| < 0.01 \quad (QK3)$

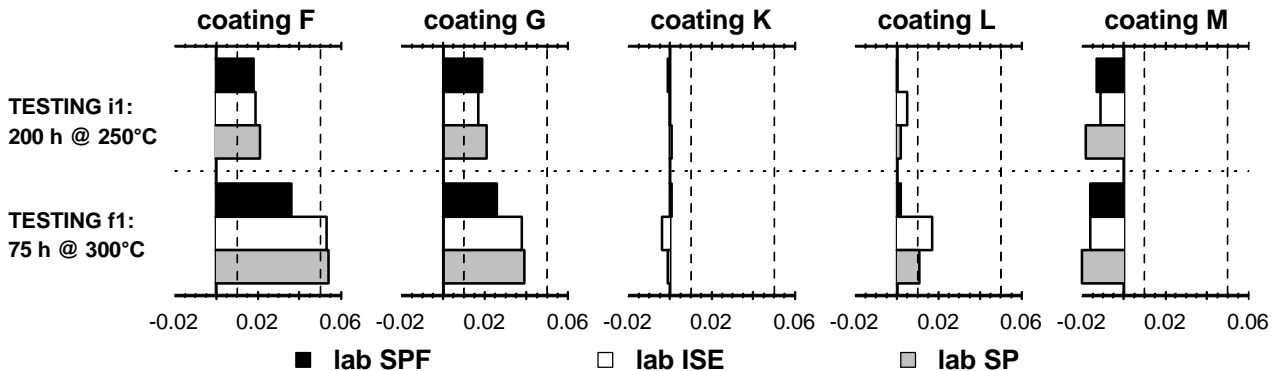
Erwähnenswert ist, dass QK1 und QK3 aufgrund der ‚oder‘ – Verknüpfung zusammengefasst werden können:

$$PC(f1) > PC(i1) - 0.01 \quad (QK1 \text{ ODER } QK3)$$

Wie aus Abbildung 5 ersichtlich ist, kamen alle Labors zu derselben Beurteilung: eine Qualifikation aller Schichten bezüglich ihrer thermischen Stabilität. Auch die resultierenden PC – Werte sind in sehr guter Übereinstimmung. Eine Ausnahme sind einige Werte für PC(f1) vom Labor SPF. Für die Schichten die überhaupt eine nennenswerte Degradation nach dem 300°C Test zeigen (also F, G und L), scheint diese im Schweizer Labor weniger ausgeprägt zu sein.

Wie sich später herausstellte, lag der Grund dafür in einem nicht korrekt arbeitenden Temperaturregler des Umluftofens. Dadurch lag die Temperatur während dieser Prüfung nicht bei den spezifizierten 300°C ( $\pm 1$  K) sondern über längere Zeitabschnitte bei nur 296°C. Durch diese geringere thermische Belastung wurde

natürlich eine geringere Degradation verursacht. Eine Wiederholung dieses Tests mit einigen der Schichten führte zu Ergebnissen die denen der anderen Labors entsprechen.



**Abb. 5:** Die aus der thermischen Beständigkeitsprüfung resultierenden PC - Werte

Abgesehen von diesem Zwischenfall, sind alle Ergebnisse in guter Übereinstimmung. Die Schichten F, G und L sind aufgrund des Qualifikations – Kriteriums (QK1 oder QK3) qualifiziert. Aufgrund der geringeren Belastung im 300°C Test hätte SPF die Schicht L auch aufgrund QK2 qualifizieren können.

Die Schichten K und M sind qualifiziert, da bei beiden Temperaturen die PC – Werte kleiner als 0.01 sind (QK2). Dazu ist zu bemerken, dass TESTING f1, also der 300°C Test, überflüssig gewesen ist. Da PC(i1) kleiner als 0.01 ist, wird die Schicht qualifiziert wenn entweder PC(f1) ebenfalls kleiner als 0.01 ist (QK2) oder PC(f1) grösser ist als  $PC(i1) - 0.01$ . Da PC(i1) aber kleiner als 0.01 ist, ist eine der beiden Bedingungen immer erfüllt.

#### 4.3. Beständigkeit gegenüber hoher Feuchte und Kondensation

Entsprechend den Temperaturbeständigkeitsprüfungen kann auch hier der Verlauf der Prüfung für alle 5 Schichten mit der rechten Hälfte des Flussdiagramms in Abbildung 3 beschrieben werden.

Die Prüfungen beginnen mit TESTING i1 bei 40°C Proben temperatur bis 600 Stunden. Bei 80, 150 und 300 Stunden wird der Test zur Bestimmung des ‚performance criterions‘ unterbrochen (siehe auch Abbildung 6). Da aber auch nach 600 Stunden in keinem Fall ein PC – Wert von 0.05 überschritten wird, wird im Anschluss TESTING f1 (85 Stunden bei 60°C) ausgeführt. Um hinsichtlich der Feuchtestabilität qualifiziert zu sein, muss eines der folgenden Qualifikationskriterien erfüllt sein:

$$PC(f1) > PC(i1) \quad (QK1)$$

oder  $(PC(f1) \text{ und } PC(i1)) < 0.01 \quad (QK2)$

oder  $|PC(f1) - PC(i1)| < 0.01 \quad (QK3)$

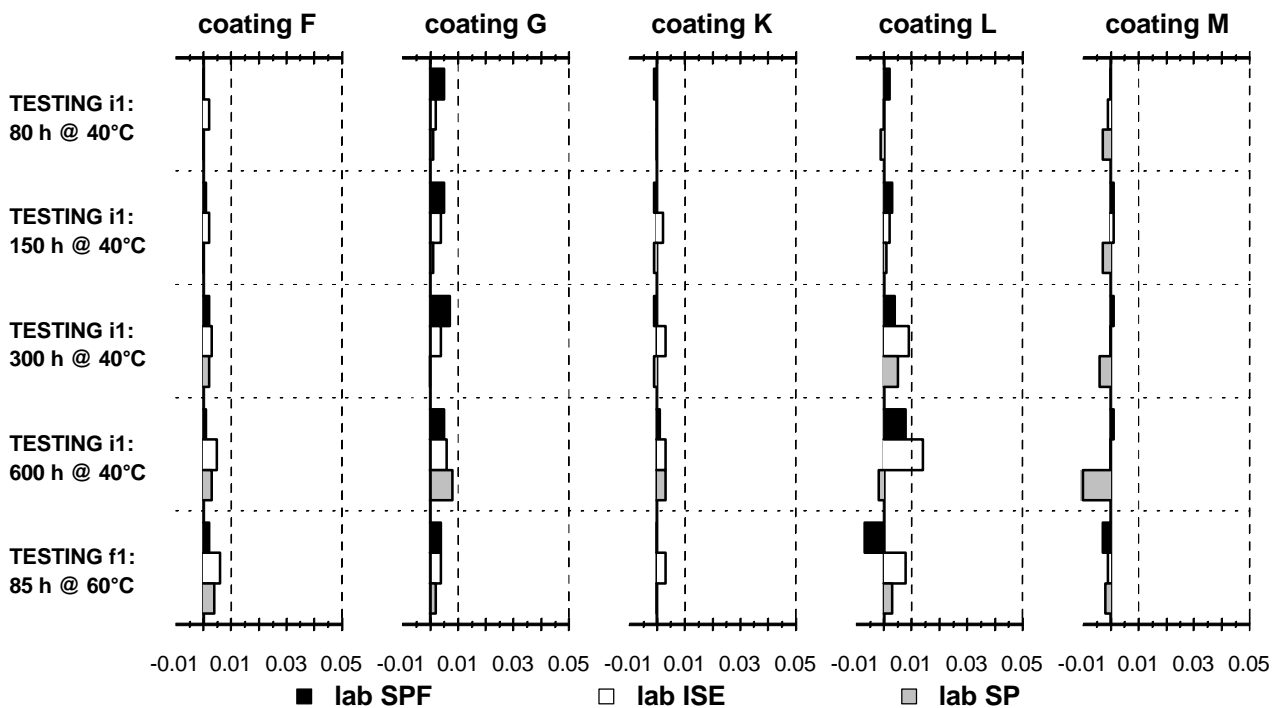
Auch hier kann QK1 und QK3 aufgrund der ‚oder‘ – Verknüpfung zusammengefasst werden:

$$PC(f1) > PC(i1) - 0.01 \quad (QK1 \text{ ODER } QK3)$$

Wie aus den PC – Werten in Abbildung 6 ersichtlich ist, kommen alle Labors zu beinahe denselben Ergebnissen: Qualifikation aller Schichten da sowohl  $PC(i1) < 0.01$  als auch  $PC(f1) < 0.01$ . Eine Ausnahme ist das Verhalten von Schicht L im Labor ISE, die dort aufgrund von (QK3) qualifiziert wurde. Offensichtlich ist die Degradation dort etwas ausgeprägter als in den anderen Labors. Dies kann seine Ursache in einer etwas stärkeren Belastung haben. Die anderen Schichten, die parallel dazu getestet wurden, zeigen dieselbe Tendenz (mit Ausnahme des 600 Stunden Testes von SP, siehe unten). Allerdings sind die beobachteten Veränderungen generell etwas klein um ein zuverlässiger Hinweis zu sein.

Die von SP berichteten Ergebnisse nach 600 Stunden Prüfdauer bei 40°C sind mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Durch einen zunächst unbemerkten Fehler des Spektrometers, wurden falsche Werte für das Absorptionsvermögen bestimmt. Dies wurde aber erst nach erfolgtem Adhäsionstest festgestellt. Daher war der Messfleck der optischen Messung nach der Feuchtestprüfung nicht mehr derselbe wie vor der

Prüfung. Ferner wurden die Proben durch die Adäsionsmessung auch etwas deformiert. Dies dürfte wahrscheinlich der Grund sein für den aus der Reihe fallenden kleinen PC(i1) – Wert der Schicht M nach 600 Stunden.



**Abb. 6:** Die aus der Kondensations- & Feuchte - Beständigkeitsprüfung resultierenden PC - Werte

Wie bereits in Abschnitt 5.3 beschrieben, ist auch hier TESTING f1 überflüssig gewesen, da TESTING i1 zu PC – Werten geführt hat die kleiner als 0.01 sind.

## 5. Zusammenfassung

Mit dem beschriebenen Normentwurf [4] wurde ein Prüfverfahren entwickelt, welches es ermöglicht, durch einzelne wohl definierte Tests im Labor die Alterungsbeständigkeit von thermischen Solarabsorberschichten zu überprüfen. Der anhand dieses Verfahrens durchgeführte Round Robin Test zeigt, dass dieses Verfahren praktikabel ist und zu reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Dies gilt nicht nur für die Hauptaussagen ob eine Schicht qualifiziert werden kann oder nicht. Vielmehr sind auch die Ergebnisse der gemessenen optischen Veränderungen nach einzelnen Tests zum überwiegenden Teil in sehr guter Übereinstimmung.

Eine Ausnahme davon sind die Werte die von SPF nach dem 300°C Test und von SP nach dem 600 Stunden / 40°C Test berichtet werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Abweichungen auf zufällige Fehler in der Laborausüstung zurückzuführen sind und nicht eine Unzulänglichkeit der Prozedur darstellen.

Die Ergebnisse der thermischen Prüfungen der Schichten K, L und M sowie alle Ergebnisse aus den Kondensationsprüfungen zeigen, dass der zweite Test bei einer höheren Temperatur (TESTING f1) überflüssig ist, sollten die PC – Werte im ersten Test (TESTING i1) kleiner sein als 0.01. Dies wird bei einer Überarbeitung der Prüfvorschriften zu Berücksichtigen sein.

## Danksagung

Die Autoren möchten allen an den beschleunigten Alterungsuntersuchungen Beteiligten des IEA Task X sowie der IEA Arbeitsgruppe MSTC ihren Dank aussprechen.

Die Schweizer Beteiligung an der IEA Mitarbeit wurde finanziert durch das Bundesamt für Energie (BFE).

## Referenzen

- [1] G. Stryi-Hipp; ‚Solarthermie in Deutschland und Europa: Marktsituation und Perspektiven‘; Deutscher Fachverband Solarenergie, 1996.
- [2] B. Carlsson, U. Frei, M. Köhl, K. Möller; ‚Accelerated Life Testing of Solar Energy Materials- Case Study of some Selective Solar Absorber Coating Materials for DHW Systems‘; A report of IEA Task X; Solar Materials Research and Development; February 1994; SP Report 94:13; ISBN91-7848-472-3; (Report available from the Swedish national Testing and Research Institute, P.O. Box 857, S-50115 Boras, Sweden)
- [3] Bo Carlson, K. Möller, U. Frei, S. Brunold, M. Köhl; ‚Comparison between predicted and actually observed in-service degradation of nickel pigmented anodized aluminium absorber coatings for solar DHW systems‘; to be published
- [4] Bo Carlson (Editor), Proposal for qualification test procedure for solar absorber surface durability; Working Document of the Working Group ‚Materials in Solar Thermal Collectors‘ of the IEA Solar Heating and Cooling Programme; January 1997; SP-Technical Note 1997:08
- [5] Solar Energy - Materials for flat plate collectors - Qualification test procedures for solar absorber surface durability; ISO/DIS 12592, prepared by ISO /TC 180 ‚Solar Energy‘, International Organisation for Standardisation, Case Postale 56, CH-1211 Genève 20, Switzerland
- [6] B. Carlsson, K. Möller, M. Köhl, U. Frei, S. Brunold; ‚Qualification test procedure for solar surface durability‘, to be published