

SPF-ITR • Oberseestr.10 • CH-8640 Rapperswil

Bundesamt f. Energie
BFE

3003 Bern

<i>Handled by</i>	<i>Date</i>	<i>Reference</i>	<i>Page</i>
Stefan Brunold, stb	22.06.2004	-	1 (11)

Vakuumtest für Solarabsorber: Ergebnisse dreier unterschiedlicher Schichten

Konto Nr.: 55200030

Projekt Nr.: 100520

Vertrag Nr.: 150643

Einleitung

Beschleunigte Alterungsuntersuchungen sind inzwischen eine etablierte Methode, um die Langzeitstabilität von Solarabsorberschichten zu überprüfen. Diese gut beschriebene Prüfung ist jedoch auf Absorberschichten für den Einsatz in abgedeckten Flachkollektoren beschränkt.

Vorliegender Bericht präsentiert Ergebnisse von Untersuchungen zur Stabilität von Solarabsorberschichten für den Einsatz in nicht konzentrierenden, evakuierten Kollektoren. Die Untersuchungen basieren auf denselben Prinzipien wie diese bereits in oben genannter Methode Verwendung finden.

Aufgrund limitierter Ressourcen können nicht alle auf dem Markt befindlichen Absorberschichten in die Untersuchung mit einbezogen werden. Die präsentierten Ergebnisse beschränken sich daher exemplarisch auf 3 Absorberschichten unterschiedlicher Beschichtungstechnologie.

1. Grundlagen

Die durchgeführten beschleunigten Alterungsuntersuchungen basieren auf der Annahme, dass die Ablaufgeschwindigkeit der Prozesse, die zur Degradation führen, von der Temperatur abhängig sind, und diese Abhängigkeit durch die Arrhenius'sche Beziehung beschrieben werden kann. Insbesondere bedeutet dies, dass Temperaturerhöhung die Degradation beschleunigt. Somit kann die tatsächliche thermische Belastung, der ein Solarabsorber im Einsatz in einer Solaranlage während 25 Jahren unterliegt, in einem deutlich kürzeren Zeitraum (dafür bei höherer Temperatur) im Labor nachgestellt werden.

Wird der zeitliche Degradationsverlauf bei verschiedenen Temperaturniveaus bestimmt, kann daraus zum einen die angenommene Arrhenius'sche Beziehung bestätigt werden, mit der Aktivierungsenergie E_A als Parameter. Zum andern können damit aber auch durch elementare Transformationen Voraussagen über die Beständigkeit des Absorbers in einer realen Solaranlage getroffen werden. Die physikalischen und mathematischen Details dieses Vorgehens werden in mehreren Publikationen beschrieben [1 –7].

Um die nötigen Transformationen so einfach wie möglich zu halten, ist es vorteilhaft, die Laborversuche bei konstanter Temperatur durchzuführen. Insbesondere bedeutet dies, dass die Aufheiz- und Abkühlzeiten möglichst kurz gehalten werden sollen. Dies führt zu der Forderung, dass die thermischen Massen, die es umzutemperieren gilt, möglichst klein gehalten werden.

Daher wurde ein spezieller Vakuumofen aufgebaut (siehe Abb. 1.1) der diesen Anforderungen dadurch gerecht wird, dass der Ofen selbst aus einer heißen Zone konstanter Temperatur und einer aktiv gekühlten Zone besteht. Die Proben werden erst nachdem die heisse Zone die Prüftemperatur erreicht hat, mittels eines Probenwagens, in diesen Bereich verschoben. Nach Ablauf der Prüfzeit werden diese wieder in den gekühlten Bereich gerollt. Dadurch müssen, ausser den Proben und dem Probenwagen, keine Massen umtemperiert werden.

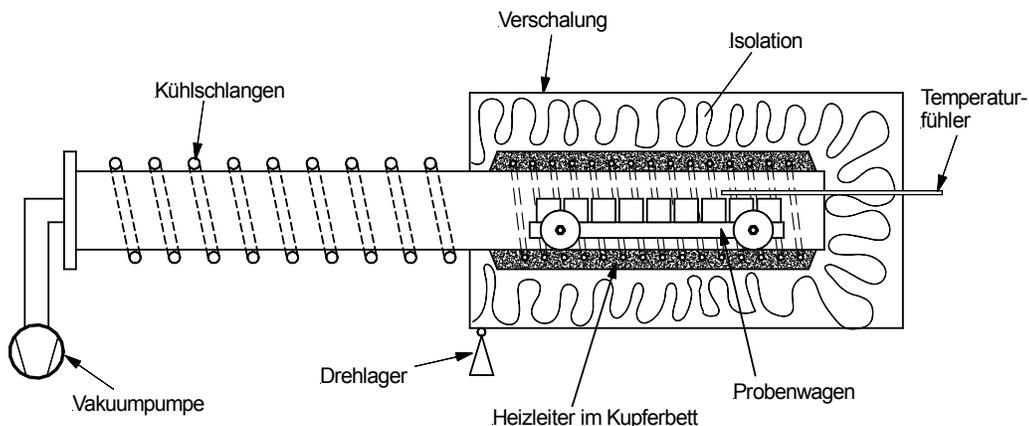


Abb. 1.1: Vakuumofen mit Probenwagen in der beheizten Zone. Durch Kippen kann der Wagen zur schnellen Aufheizung (Abkühlung) in die beheizte (gekühlte) Zone rechts (links) gefahren werden.

Zur Bestimmung der thermischen Belastung, welcher ein Absorber in einer Vakuumröhre einer thermischen Solaranlage unterliegt, bedient man sich der effektiven Mitteltemperatur

T_{eff} . Diese kann durch eine Arrhenius Transformation mit Integration aus dem tatsächlichen Verlauf der Absorbentemperatur ermittelt werden und ist damit eine Funktion der Aktivierungsenergie E_A . Als Integrationszeitraum wird üblicherweise 1 Jahr gewählt. Damit entspricht die Belastung des Absorbers während einem Jahr in einer Solaranlage genau derjenigen bei konstanter Temperatur T_{eff} , ebenfalls für den Zeitraum eines Jahres.

Da der zeitliche Verlauf der Absorbentemperatur in erster Linie von der Art der Solaranlage abhängt, wurden für folgende 5 unterschiedliche Anlagentypen Jahressimulationen mittels Polysun [9] durchgeführt:

1. Brauchwarmwasser im EFH
2. Brauchwarmwasser mit Heizungsunterstützung im EFH
3. Brauchwarmwasser im MFH
4. grosse Kälteanlage mit hohem solaren Deckungsanteil
5. industrielle Prozesswärmeanlage

Als Verschärfung zum Normalbetrieb wurde bei jedem Anlagentyp ein 20 tägiger Zeitraum der Stagnation im Sommer angenommen.

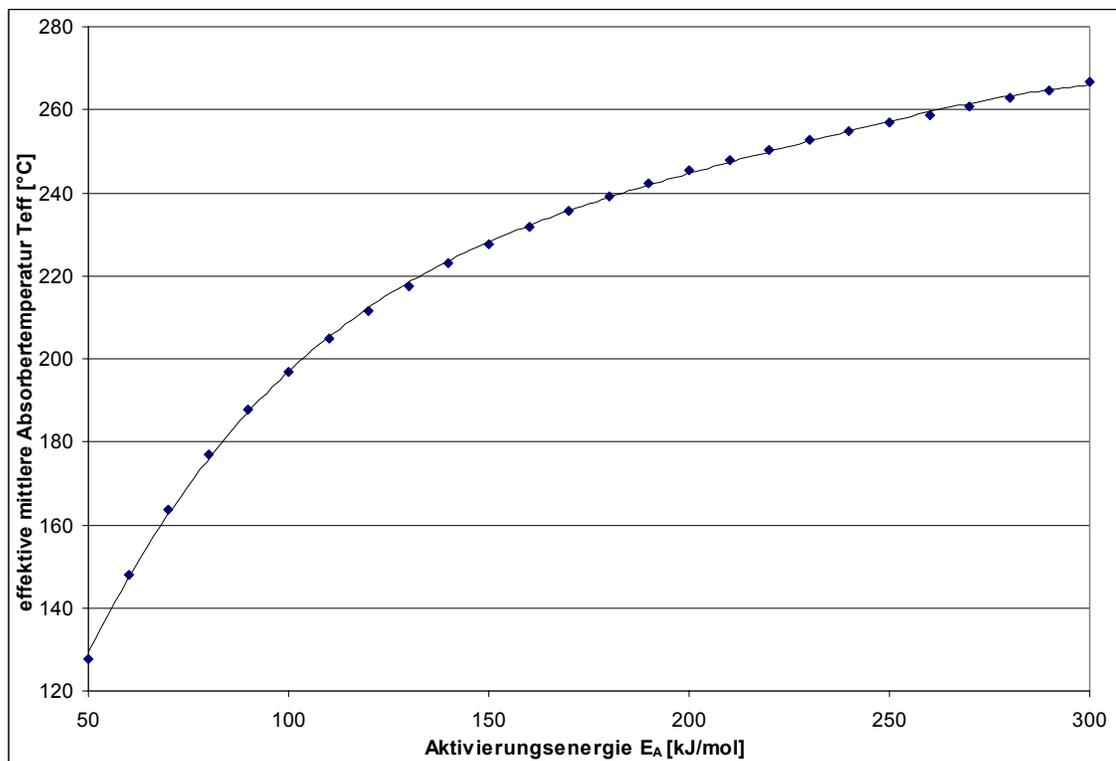


Abb. 1.2: Effektive mittlere Absorbentemperatur für Vakuumröhren mit 20 (Sommer-) Tagen Stagnation pro Jahr (keine konzentrierenden Systeme).

Aus den simulierten Temperaturverläufen wurde anschliessend die effektive Mitteltemperatur T_{eff} (siehe Abb. 1.2) berechnet. Dies führte zu dem Ergebnis, dass die thermische Belastung des Absorbers praktisch von den Zeiten der Stagnation dominiert wird und nur sehr gering-

fällig vom Anlagentyp abhängt. Eine Unterscheidung der o.g. 5 Anlagentypen ist daher nicht nötig. Es gilt jedoch zu beachten, dass dieses Resultat keinesfalls ohne die nötigen Berechnungen auf gänzlich andere Systeme (wie etwa Parabolrinnenkraftwerke etc.) ausgeweitet werden darf.

Um die Änderung der Leistungsfähigkeit einer Absorberschicht zu quantifizieren, wurden von Hollands et.al. im IEA Task X [1] 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:

$$PC = -\Delta\alpha_s + k * \Delta\varepsilon \quad (\text{Gl. 1.1})$$

Dabei entspricht ein Wert des ‚performance criterions‘ von 0.05 einer Einbusse des jährlichen solaren Deckungsgrades einer Brauchwarmwasseranlage von 5%. Wird diese Einbusse als maximal hinnehmbar betrachtet, so nennt man die Zeit die vergeht bis dieser Wert erreicht ist, die ‚failure time‘.

Der Faktor k in (Gl. 1.1) ist ein Mass für den Einfluss des Emissionsvermögens im Vergleich zum Absorptionsvermögen auf die Leistungsfähigkeit einer Solaranlage. Für Brauchwarmwasseranlagen mit Standard Flachkollektoren ist $k = 0.25$. Für Anlagen mit hohem solaren Deckungsgrad (ca. 50% und mehr) und Heizungsunterstützung beträgt $k = 0.5$. Dieser Wert findet auch hier Verwendung.

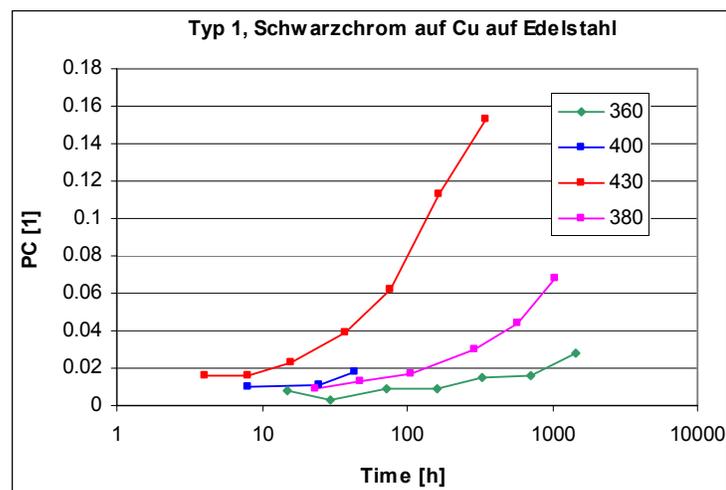
2. Experimentelle Ergebnisse

2.1 Ergebnisse für Typ 1

Bei Typ 1 handelt es sich um eine galvanisch abgeschiedene Schwarzchromschicht auf Edelstahl Substrat mit einer Cu Zwischenschicht zur Minimierung des Emissionsgrades.

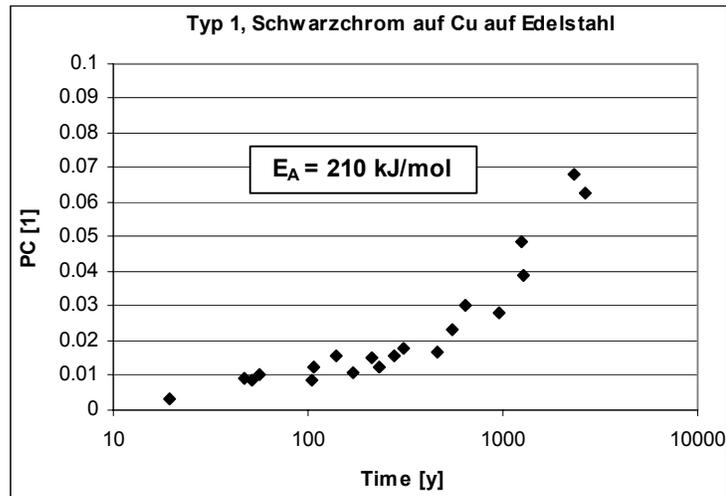
Die Proben wurden im Vakuum bei 360°C, 380°C, 400°C und 430°C getestet. Die Veränderung der optischen Eigenschaften im Laufe der Zeit wurden spektroskopisch erfasst und daraus das Ausmass der Degradation (PC) bestimmt (siehe Abb. 2.1.1).

Abb. 2.1.1: Veränderung der optischen Eigenschaften der Schicht im Laufe der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen unter Vakuum.



Durch eine Arrhenius Transformation mit einer Aktivierungsenergie $E_A = 210 \text{ kJ/mol}$ konnten diese 4 unterschiedlichen Degradationsverläufe auf einen Verlauf bei einer effektiven Mitteltemperatur $T_{\text{eff}} = 247^\circ\text{C}$ überführt werden (Abb.2.1.2). Danach wäre erst nach einem Zeitraum von über 1000 Jahren mit einem Versagen der Schicht zu rechnen ($PC > 0.05$). Im relevanten Zeitraum von 25 Jahren muss mit einer Leistungseinbusse von ca. 1% gerechnet werden.

Abb. 2.1.2: Verlauf der Degradation bei einer effektiven Mitteltemperatur von 247°C . Die Lebensdauer der Schicht ($PC > 0.05$) übersteigt die geforderte Mindestlebensdauer von 25 Jahren deutlich.



Zur Schichtanalyse wurde die Auger-Spektroskopie (AES) angewendet. Es wurden Tiefenprofile einer jungfräulichen Probe (Abb. 2.1.3) sowie von einer Probe nach einer Belastung von 1468 Stunden bei 360°C (Vakuum) erstellt (Abb. 2.1.4). Das PC der belasteten Probe beträgt zum Zeitpunkt der Analyse 0.028. Die geforderte Mindestlebensdauer von 25 Jahren ist bei dieser Probe schon bei Weitem überschritten.

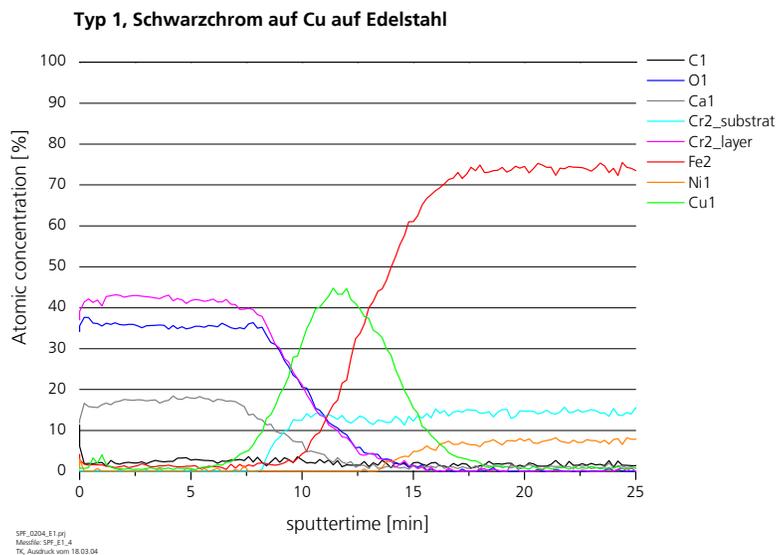


Abb. 2.1.3: Auger Tiefenprofil einer jungfräulichen Probe.

Die ‚sputtertime‘ (Abszisse) ist ein Mass für die Tiefe. Eine ‚sputtertime‘ von 0 min entspricht der Oberfläche der Schicht.

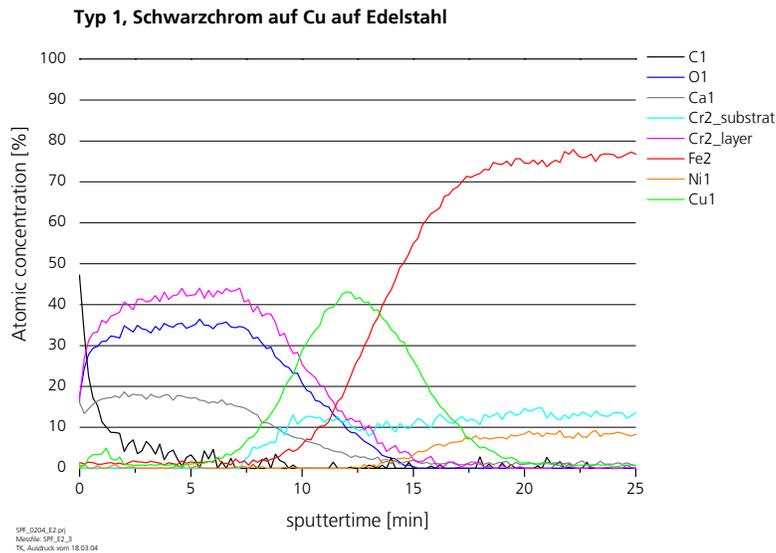


Abb. 2.1.4: Auger Tiefenprofil einer Probe nach 1468h bei 360°C (Vakuum).

Der Vergleich der beiden Profile zeigt, dass sich die Kupfer Zwischenschicht durch die thermische Belastung aufgrund von Diffusion in das Substrat etwas verbreitert. Es ist sogar (wenig) Kupfer an der Schichtoberfläche zu finden. Beide Effekte führen zu einer leichten Abnahme sowohl des Absorptions- als auch des Emissionsvermögens, wie dies durch optische Messungen beobachtet wurde. Die Verschlechterung im Absorptionsvermögen übertrifft jedoch die Verbesserung im Emissionsgrad, wodurch insgesamt die Leistungsfähigkeit fällt und PC grösser wird.

Die scheinbare Abnahme von Chrom und Sauerstoff an der Schichtoberfläche der thermisch belasteten Probe ist auf das Auftreten von Kohlenstoff zurückzuführen. Bei diesem handelt es sich vermutlich um Verunreinigungen, die nach den Versuchen auf die Oberfläche gelangt sind.

Schlussfolgerung:

Die durchgeführten Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass die Absorberschicht vom Typ 1 für den Einsatz in Vakuumkollektoren für folgende 5 Anlagentypen geeignet ist:

1. Brauchwarmwasser im EFH
2. Brauchwarmwasser mit Heizungsunterstützung im EFH
3. Brauchwarmwasser im MFH
4. grosse Kälteanlage mit hohem solaren Deckungsanteil
5. industrielle Prozesswärmeanlage

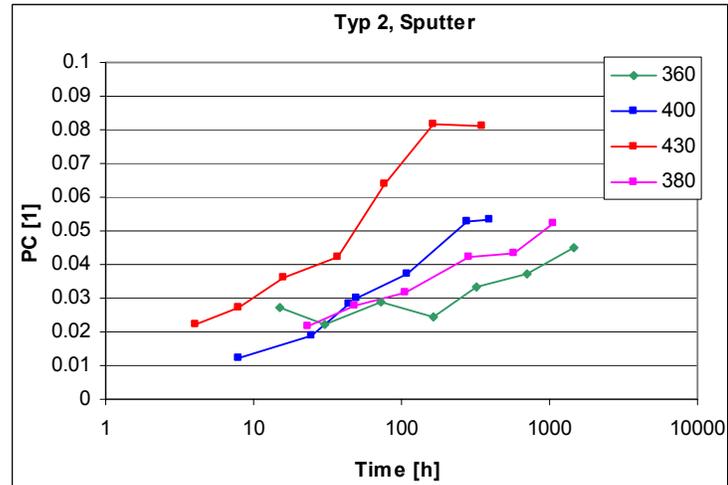
Über konzentrierende Systeme kann keine Aussage getroffen werden, da diese nicht Gegenstand der Untersuchungen waren!

2.2 Ergebnisse für Typ 2

Bei Typ 2 handelt sich um eine durch Sputtern abgeschiedene Chrom-Oxid-Nitrid Schicht auf Kupfer Substrat mit einer Zinnoxid Deckschicht zur Entspiegelung.

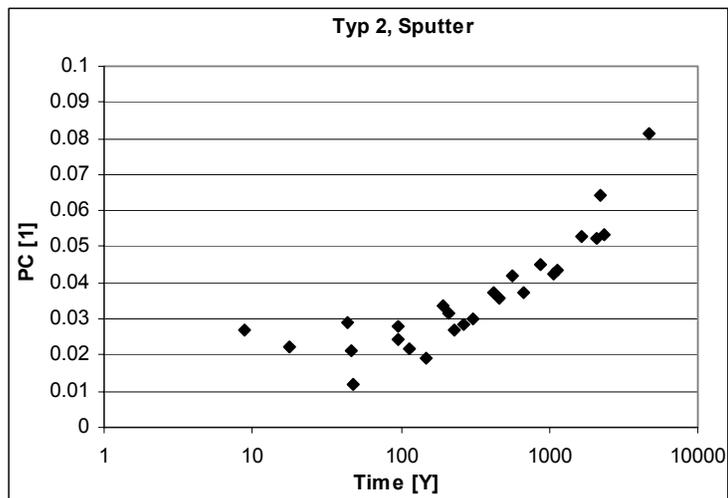
Die Proben wurden im Vakuum bei 360°C, 380°C, 400°C und 430°C getestet. Die Veränderung der optischen Eigenschaften im Laufe der Zeit wurden spektroskopisch erfasst und daraus das Ausmass der Degradation (PC) bestimmt (siehe Abb. 2.1.1).

Abb. 2.1.1: Veränderung der optischen Eigenschaften der Schicht im Laufe der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen unter Vakuum.



Durch eine Arrhenius Transformation mit einer Aktivierungsenergie $E_A = 210$ kJ/mol konnten diese 4 unterschiedlichen Degradationsverläufe auf einen Verlauf bei einer effektiven Mitteltemperatur $T_{eff} = 247^\circ\text{C}$ überführt werden (Abb. 2.1.2). Danach wäre erst nach einem Zeitraum von über 1000 Jahren mit einem Versagen der Schicht zu rechnen ($PC > 0.05$).

Abb. 2.1.2: Verlauf der Degradation bei einer effektiven Mitteltemperatur von 247°C. Die Lebensdauer der Schicht ($PC > 0.05$) übersteigt die geforderte Mindestlebensdauer von 25 Jahren deutlich.



Zur Schichtanalyse wurde die Auger-Spektroskopie (AES) angewendet. Es wurden Tiefenprofile einer jungfräulichen Probe (Abb. 2.1.3) sowie von einer Probe nach einer Belastung von 1468 Stunden bei 360°C (Vakuum) erstellt (Abb. 2.1.4). Das PC der belasteten Probe beträgt zum Zeitpunkt der Analyse 0.045. Die geforderte Mindestlebensdauer von 25 Jahren ist bei dieser Probe schon bei Weitem überschritten.

Die ‚sputtertime‘ (Abszisse) ist ein Mass für die Tiefe. Eine ‚sputtertime‘ von 0 min entspricht der Oberfläche der Schicht.

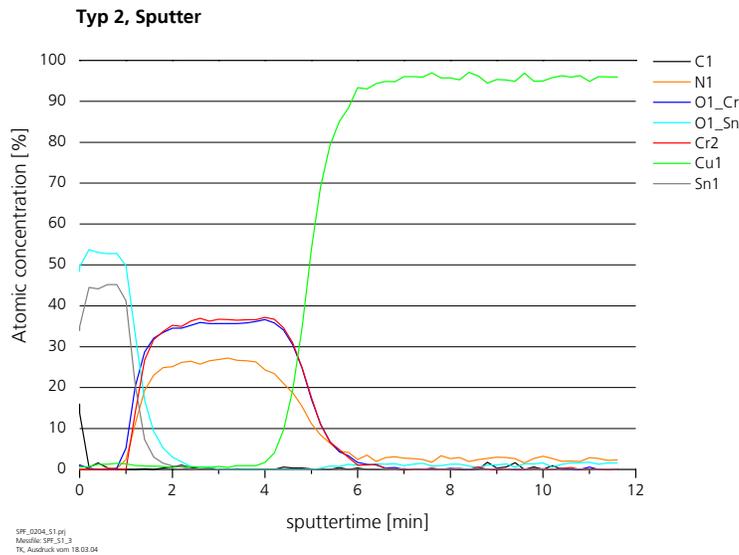


Abb. 2.1.3: Auger Tiefenprofil einer jungfräulichen Probe.

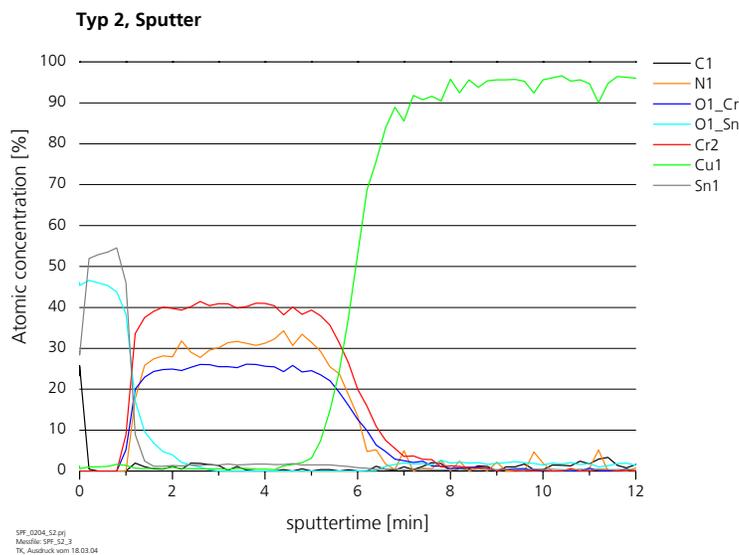


Abb. 2.1.4: Auger Tiefenprofil einer Probe nach 1468h bei 360°C (Vakuum).

Der Vergleich der beiden Profile zeigt, dass durch die thermische Belastung unter reduzierender Atmosphäre (Vakuum) der Sauerstoffgehalt der Deckschicht deutlich abnimmt. Damit steigt der relative Gehalt an Zinn in dieser Schicht, wodurch diese „metallischer“ wird und der Brechungsindex zunimmt. Dadurch verschlechtert diese Schicht ihre Eigenschaft als Entspiegelungsschicht und das Absorptionsvermögen nimmt ab.

Der Sauerstoffverlust zieht sich bis in die Funktionsschicht (zwischen 1 und 5 Minuten Sputterzeit), welche dadurch ebenfalls „metallischer“ wird. Dies führt zu einer weiteren Abnahme des Absorptionsgrades, aber auch zu einer Abnahme des Emissionsvermögens, wie dies mit optischer Spektroskopie auch beobachtet werden konnte. Die Verschlechterung im Absorptionsvermögen übertrifft jedoch die Verbesserung im Emissionsgrad, wodurch insgesamt die Leistungsfähigkeit fällt und PC grösser wird.

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die thermisch belastete Probe aus Abb. 2.1.4 die geforderte Mindestlebensdauer von 25 Jahren bereits deutlich überschritten hat. Die optischen Werte dieser Probe sind jedoch immer noch befriedigend.

Schlussfolgerung:

Die durchgeführten Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass die Absorberschicht vom Typ 2 für den Einsatz in Vakuumkollektoren für folgende 5 Anlagentypen geeignet ist:

1. Brauchwarmwasser im EFH
2. Brauchwarmwasser mit Heizungsunterstützung im EFH
3. Brauchwarmwasser im MFH
4. grosse Kälteanlage mit hohem solaren Deckungsanteil
5. industrielle Prozesswärmanlage

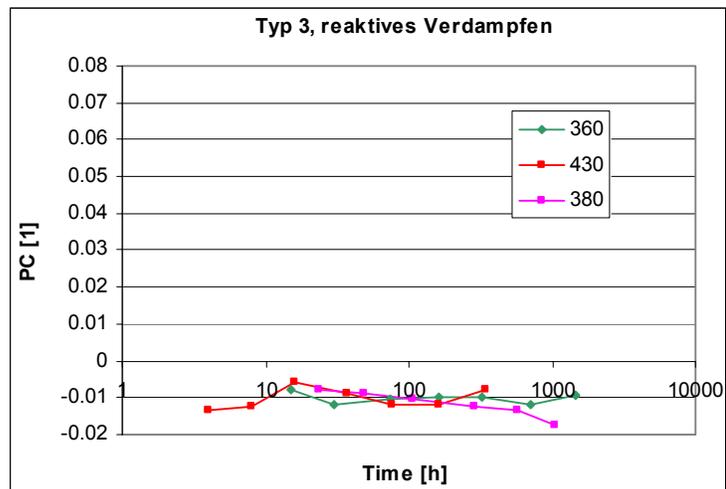
Über konzentrierende Systeme kann keine Aussage getroffen werden, da diese nicht Gegenstand der Untersuchungen waren!

2.3 Ergebnisse für Typ 3

Bei Typ 3 handelt es sich um eine durch reaktives Verdampfen abgeschiedene Titan-Oxid-Nitrid Schicht auf Kupfer Substrat mit einer Siliziumoxid Deckschicht zur Entspiegelung.

Die Proben wurden im Vakuum bei 360°C, 380°C und 430°C getestet. Die Veränderung der optischen Eigenschaften im Laufe der Zeit wurden spektroskopisch erfasst und daraus das Ausmass der Degradation (PC) bestimmt (siehe Abb. 2.3.1).

Abb. 2.3.1: Veränderung der optischen Eigenschaften der Schicht im Laufe der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen unter Vakuum.



Da sich die optischen Eigenschaften der Proben in keinem der durchgeführten Tests wesentlich ändern, kann auch keine Aktivierungsenergie mittels Arrhenius Transformation bestimmt werden. Die durchgeführten Tests führen jedoch für alle sinnvoll annehmbaren Aktivierungsenergien zwischen 50 kJ/mol und 300 kJ/mol zu einer Lebensdauer grösser als 25 Jahre.

Aufgrund der sich nicht ändernden optischen Eigenschaften der Schicht durch die thermischen Belastung wurde auf eine Schichtanalyse verzichtet.

Schlussfolgerung:

Die durchgeführten Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass die Absorberschicht vom Typ 3 für den Einsatz in Vakuumkollektoren für folgende 5 Anlagentypen geeignet ist:

1. Brauchwarmwasser im EFH
2. Brauchwarmwasser mit Heizungsunterstützung im EFH
3. Brauchwarmwasser im MFH
4. grosse Kälteanlage mit hohem solaren Deckungsanteil
5. industrielle Prozesswärmeanlage

Über konzentrierende Systeme kann keine Aussage getroffen werden, da diese nicht Gegenstand der Untersuchungen waren!

3. Referenzen

1. B. Carlsson, U. Frei, M. Köhl, K. Möller; (1994). 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; 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).
2. Brunold, S.; Frei, U.; Carlsson, B.; Möller, K.; Köhl, M.; (2000). Accelerated Life Testing of Solar Absorber Coatings: Testing Procedure and Results. *Solar Energy* 68, 313-323.
3. Carlsson, B.; Möller, K.; Köhl, M.; Frei, U.; Brunold, S. (2000). Qualification Test Procedure for Solar Absorber Surface Durability. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 61, 225-275.
4. Carlsson, B.; Möller, K.; Frei, U.; Brunold, S.; Köhl, M.; (2000). Comparison between Predicted and Actually Observed In-Service Degredation of a Nickel Pigmented Anodized Aluminium Absorber for Solar DHW Systems *Solar Energy Materials and Solar Cells* 61, 223-238.
5. Brunold, S.; Frei, U.; Carlsson, B.; Möller, K.; Köhl, M.; (2000). Round Robin on Accelerated Life Testing of Solar Absorber Surface Durability. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 61, 239-253.
6. S. Brunold, U. Frei; B. Carlsson, K. Möller, M. Köhl; (1998) ‚Results of a Round Robin on Accelerated Testing of Absorber Surface Durability‘; EuroSun'98 Conference Proceedings

7. S. Brunold, U. Frei; B. Carlsson, K. Möller, M. Köhl; (1998) 'Beschleunigte Lebensdauerprüfung an Solarabsorberschichten – Prüfprozedur und Ergebnisse'; SVU Fachtagung 'Service Life Prediction' 30. Oktober 1998
8. U. Frei; (2003). Solar thermal collectors, state of the art and further development, ISES Fachtagung 2003
9. Polysun, Simulationsprogramm zur Dimensionierung thermischer Solaranlagen, erhältlich bei SPF-HSR, Oberseestr. 10, CH-8640 Rapperswil, www.solarenergy.ch

Diese Untersuchungen wurden finanziert durch das BFE – Forschungsprogramm Solarwärme und Wärmespeicherung des Schweizerischen Bundesamtes für Energie (BFE).

Sämtliche Rechte zur Veröffentlichung – auch auszugsweise – verbleiben vollumfänglich beim Institut für Solartechnik SPF, Hochschule für Technik HSR, Oberseestr. 10, CH-8640 Rapperswil.