

LEBENSDAUERABSCHÄTZUNG BEI BELASTUNGEN, DIE VON EIGENSCHAFTEN DES PRÜFLINGS ABHÄNGEN

M. Köhl(1), M. Heck(1), S. Brunold(2), U. Frei(2), B. Carlsson (3), K. Möller (3)

(1) Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Heidenhofstr. 2, 79110 Freiburg

(2) Institut für Solartechnik SPF, Rapperswil, Schweiz

(3) National Testing and Research Institute, Borås, Schweden

Abstract

Solarabsorberschichten dienen der Wandlung von Sonnenenergie in Wärme. Maßgeblich für deren Effizienz und die erreichbaren Maximaltemperaturen sind die optischen Eigenschaften der Beschichtung: der Absorptionsgrad für die Solarstrahlung im Spektralbereich zwischen 0,3 und 2,5 μm , der für die Erwärmung des Absorbers sorgt, und der für die Abstrahlungsverluste entscheidende Emissionsgrad für Wärmestrahlung im Spektralbereich 2,5-40 μm . Deshalb sind die optischen Eigenschaften nicht nur die Größen, deren Veränderung bei der Alterungsprüfung zu verfolgen sind, sondern sie bestimmen auch die maximalen Belastungen der Schichten. Die Absorbtemperatur ist – neben Feuchte und Kondensation – der Hauptabbaufaktor bei der witterungsbedingten Degradation der Beschichtungen. Um eine angemessene, das heißt für die Probe relevante Temperaturprüfung für eine Gebrauchsdauerabschätzung durchführen zu können, wurde ein Verfahren entwickelt, aus den eingangs ermittelten optischen Kenngrößen die adäquate Temperaturbelastung (Temperaturen und Prüfdauern) für die Prüflinge individuell zu ermitteln.

Einleitung

Solarabsorberschichten dienen der Wandlung von Sonnenenergie in Wärme in Sonnenkollektoren, deren gängigste Bauform die sogenannten belüfteten Flachkollektoren sind (siehe Skizze Bild 1). Maßgeblich für deren Effizienz und die erreichbaren Maximaltemperaturen sind die spektralen optischen Eigenschaften der Absorberschichtung (siehe Bild 2), aus denen durch gewichtete Integration zwei Kennzahlen gewonnen werden: der Absorptionsgrad α_s für die Solarstrahlung im Spektralbereich zwischen 0,3 und 2,5 μm und der für die Abstrahlungsverluste entscheidende Emissionsgrad $\varepsilon(T)$ für Wärmestrahlung im Spektralbereich 2,5-40 μm bei der Oberflächentemperatur T .

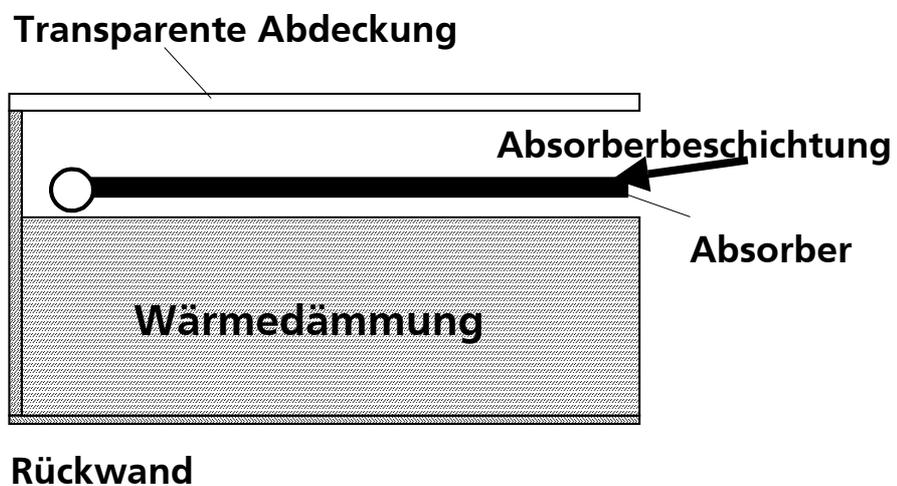


Bild 1: Aufbau eines Sonnenkollektors

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

- die Absorberschicht wird in verglasten Flachkollektoren zur Brauchwarmwassererwärmung angewandt.
- die maximale Lebensdauer der Absorberschicht ist erreicht, wenn aufgrund der Verschlechterung ihrer optischen Werte durch Degradation der jährliche solare Wärmeertrag einer Anlage zur Brauchwassererwärmung um 5% abnimmt
- die Lebensdauer muss mindestens 25 Jahre betragen

Um die Änderung der Leistungsfähigkeit einer Absorberschicht in diesem Sinne zu quantifizieren, wurden 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 den solaren Wärmeertrag beschreibt:

$$PC = -\Delta\alpha_s + 0,5 * \Delta\varepsilon$$

Dabei entspricht ein Wert des ‚performance criterions‘ von 0,05 einer Einbuße des jährlichen solaren Deckungsgrades einer Anlage zur Brauchwassererwärmung von 5%. Die Zeit, die vergeht bis dieser Wert erreicht ist, ist die ‚failure time‘.

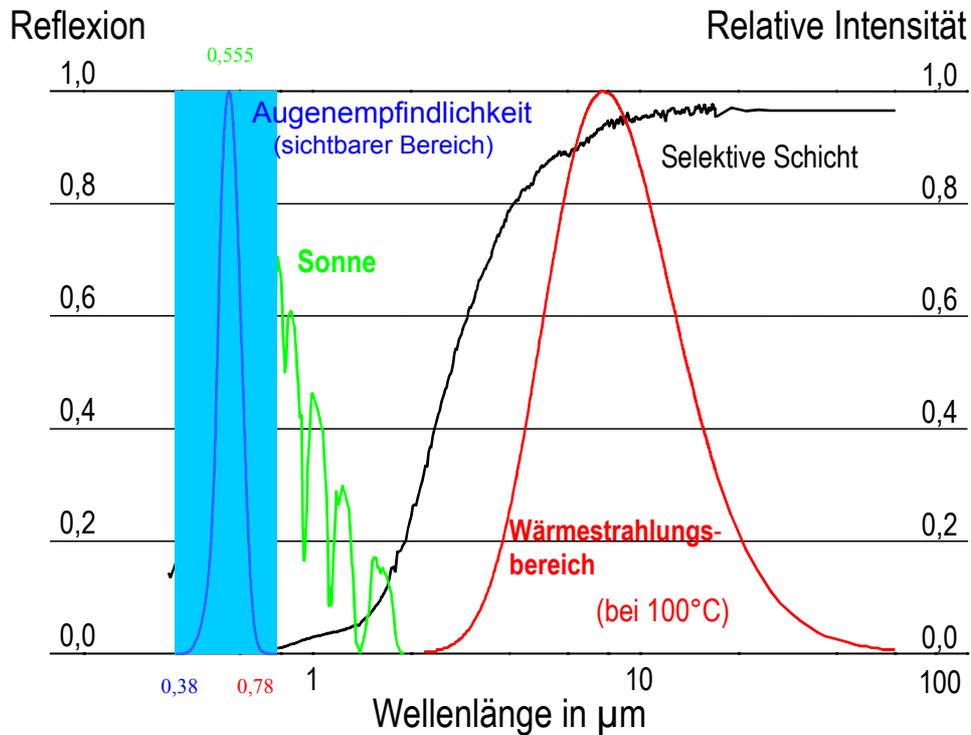


Bild 2: Intensitätsverläufe des Sonnenspektrums und von Temperaturstrahler (Plancksche Strahlungsverteilung bei 100°C Oberflächentemperatur) und Reflexionsspektrum eines selektiven Solarabsorbers.

Umgebungseinflüsse, Zeittransformation und beschleunigtes Testen

Umfangreiche Untersuchungen des Mikroklimas in Flachkollektoren erlaubten es, die für die 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, wenn keine Nutzenergie dem Kollektor entnommen wird und die Beschichtung in den von ihren optischen Eigenschaften dominierten thermodynamischen Gleichgewichtszustand läuft, die etwa in der Sommerurlaubszeit oder während der Montage und Anlagenausfällen 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. Im Falle von Degradation 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 in guter Näherung 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 $R = 8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$

Aus den Langzeitmessungen konnten für beide Belastungstypen (Oxidation bzw. Hydratisierung und Hydrolyse) spezifische Belastungsprofile in Form von Temperaturhistogrammen (siehe auch Bild 4) erstellt werden.

Als Maß für die Belastung erweist sich nun die effektive Mitteltemperatur T_{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

$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$ 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_{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_n mindestens t_n (Stunden) betragen:

$$t_n = 25 \cdot 8760 \cdot \exp\left[-\frac{E_T}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{eff}}} - \frac{1}{T_n}\right)\right] \quad (4)$$

Offensichtlich hängt t_n nicht nur von der effektiven Mitteltemperatur T_{eff} und der höheren Prüftemperatur T_n 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 mindestens 2 Tests bei unterschiedlicher Temperatur nötig.

Accelerated Lifetime-Testing of Solar Absorber Coatings (Temperature)

Time periods of equivalent Degradation (PC) for different aging-processes

Testing method suggested by the International Energy Agency (IEA) :

$$PC = \Delta\alpha - 0.5 \Delta\epsilon = 5\%$$

- | |
|--|
| <p>a) 250°C: till PC(t_{250}) or max. 200 h --> d)</p> <p>b) 200°C: till PC(t_{200})</p> <p>c) stable, if $t_{200} > 1.5 \cdot t_{200,min}$</p> <p>d) 300°C: 80 h
stable, if PC(300°C) > PC(250°C)</p> |
|--|

alltmp2e.opj

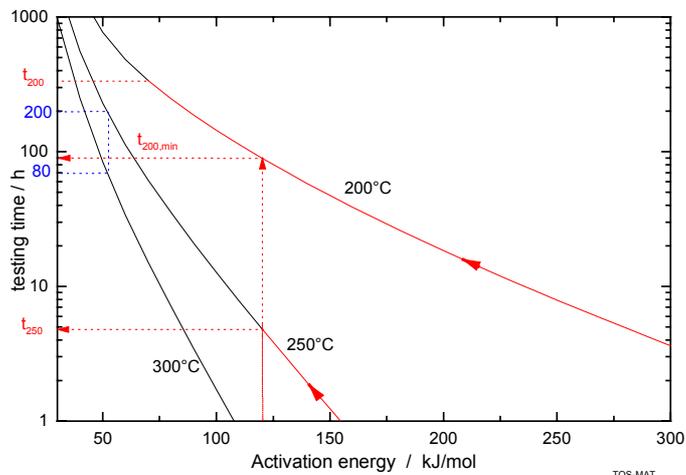


Bild 3: Testprozedur für die Prüfung der Temperaturbeständigkeit von Solarabsorberschichten in konventionellen Sonnenkollektoren

Dieses Verfahren wurde in den Grundzügen bereits bei der Jahrestagung der GUS 1994 vorgestellt. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass zum Einen die Temperaturbelastung – gemäß der Degradationskinetik (Arrhenius) – von den Zeiten hoher Temperatur (also in den oben erwähnten Stagnationsphasen) dominiert ist. Zum Anderen wurde durch die Fortschritte der Materialentwicklung die Effizienz der Solarabsorberschichten gesteigert, was zur Folge hat, dass ihre Temperaturbelastung zunimmt bzw. Beschichtungen entwickelt, die weniger effizient sind, dafür aber andere Vorzüge haben, was zu einer geringeren Temperaturbelastung führt. Um diesen Entwicklungen Rechnung zu tragen, wurde das im Folgenden beschriebene Verfahren entwickelt.

1. Ausgangspunkt ist ein gemessener Temperaturverlauf des Absorbers (siehe Bild 4) in einem Sonnenkollektor während eines Sommertages ohne Wärmeentnahme (Stagnation), der die maximale Belastung darstellt (siehe Bild 5). Es wird davon ausgegangen, dass solche Belastungen während 30 Tagen pro Jahr vorkommen können, also insgesamt 750 Tage für die erforderliche Gebrauchsdauer von 25 Jahren.

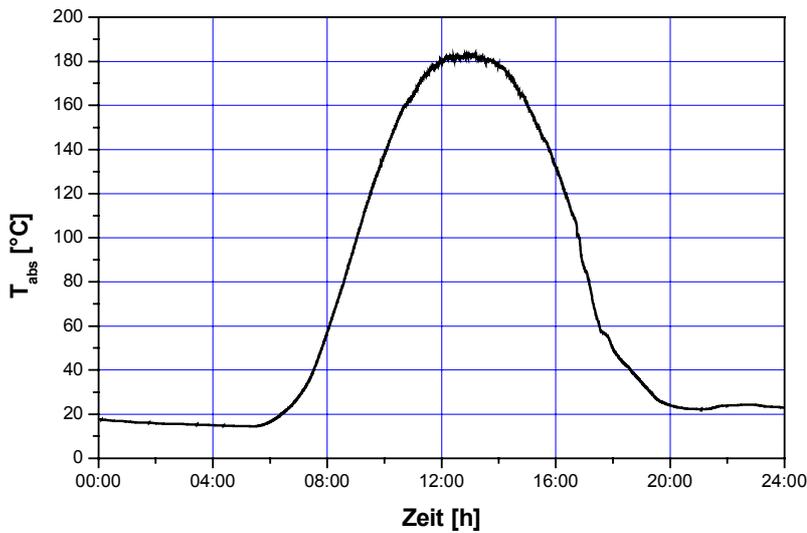


Bild 4: Gemessener Temperaturverlauf des Absorbers in einem Sonnenkollektor während eines Sommertages ohne Wärmeentnahme

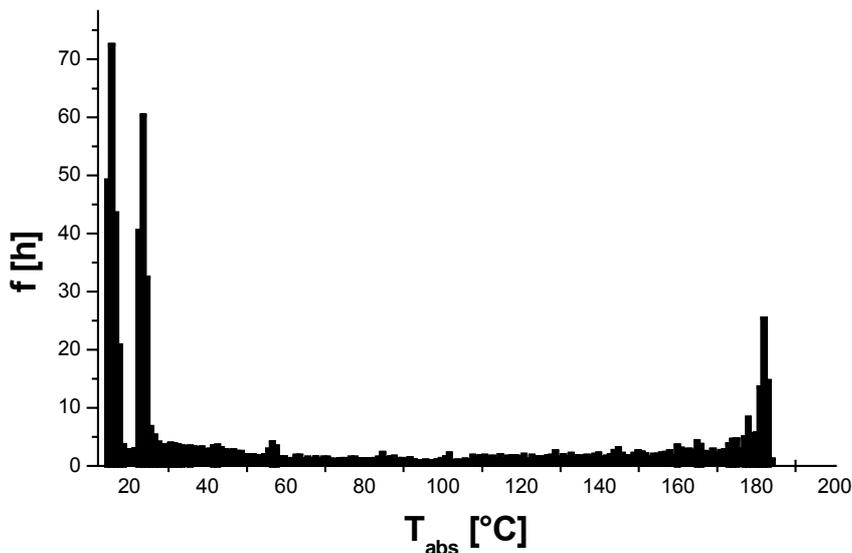


Bild 5: Häufigkeitsverteilung der Temperatur des Absorbers in einem Sonnenkollektor während eines Sommertages ohne Wärmeentnahme

2. Mit Hilfe eines Modells für den Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und der Oberflächentemperatur wurde die maximal erreichbare Oberflächentemperatur für die optischen Eigenschaften (α_s und ε (373 K)) der zu prüfenden Beschichtung ermittelt (Bild 6). Eine einfache Abbildungsvorschrift (Bild 7) transferiert das Temperaturbelastungshistogramm (Bild 5).

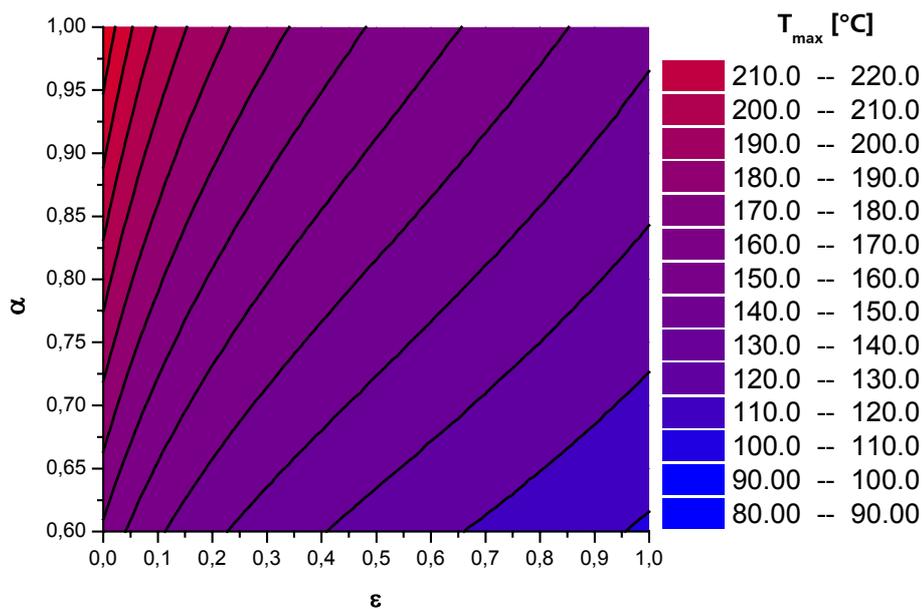


Bild 6: Ergebnis von Modellrechnungen zur maximal erreichbaren Temperatur von Solarabsorberschichten in Abhängigkeit ihrer optischen Eigenschaften (Solarer Absorptionsgrad α_s und thermischer Emissionsgrad ϵ (373 K))

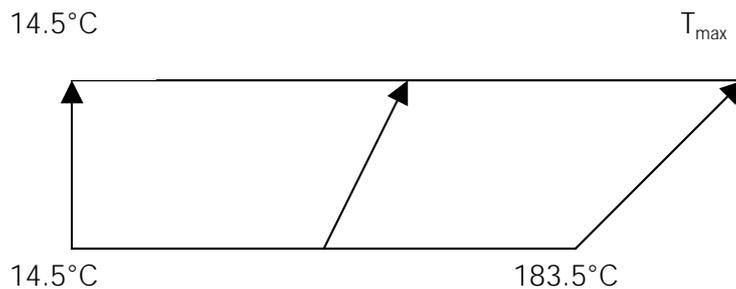


Bild 7: Schematische Darstellung der Abbildungsvorschrift für das Umskalieren der Temperaturverteilung

3. Die Arrhenius-Relation als Zeittransformationsvorschrift (Gl. (3) und (4)) erlaubt die Integration der Histogramme mit der Aktivierungsenergie als Parameter zu äquivalenten Konstant-Temperatur-Belastungen und zugehörigen Prüfzeiten, die so gewählt werden, dass die Temperatur so niedrig wie möglich bleibt, während die Prüfzeiten für beschleunigte Laborprüfungen angemessen sind. Für eine einfache Qualifikationsprüfung wird von folgenden Annahmen ausgegangen:
- Als Aktivierungsenergie wird 50 kJ/mol angenommen, was eine relativ geringe Beschleunigung der Alterungsprozesse ergibt. Dies führt zwar zu einer langen Prüfdauer, erhöht aber die Sicherheit bei der Gebrauchsdauerabschätzung.
 - Die maximale Prüfdauer soll 600 Stunden betragen.

Dadurch ergibt sich die in Bild 8 dargestellte Zuordnung zwischen der maximal erreichbaren Absorbiertemperatur und der Prüftemperatur für eine konstante Temperaturbelastung, die für einen Degradationsprozess mit einer Aktivierungsenergie von 50 kJ/mol bei einer Prüfdauer von 600 Stunden einer Gebrauchsdauer von 25 Jahren entspricht.

4. Wird während dieser Prüfung das oben dargestellte performance criterium nicht erreicht, so ist die Beschichtung temperaturbeständig genug, wenn die Aktivierungsenergie des Degradationsprozesses nicht kleiner als 50 kJ/mol ist. Dies wird durch eine einmalige Prüfung bei einer weiteren Temperaturbelastung, die für diese Aktivierungsenergie der ersten Belastung entsprechen würde und nach Gleichung (4) transformiert wurde, abgeprüft. In der Tabelle 1 sind diese Prüfbedingungen unter Temperatur T_3 dargestellt. Da diese Temperatur T_3 größer als die erste Temperatur (T_1) ist, muss für Prozesse mit Aktivierungsenergie >50 kJ/mol nach dieser Prüfung eine stärkere Degradation, d.h. ein größeres performance criterium zu messen sein. Ist dies der Fall, so kann man davon ausgehen, dass unter natürlichen Bedingungen, d.h. bei durchschnittlich wesentlich niedrigeren Temperaturen die Alterungsprozesse wesentlich langsamer ablaufen und damit die geforderte Gebrauchsdauer überschritten wird.

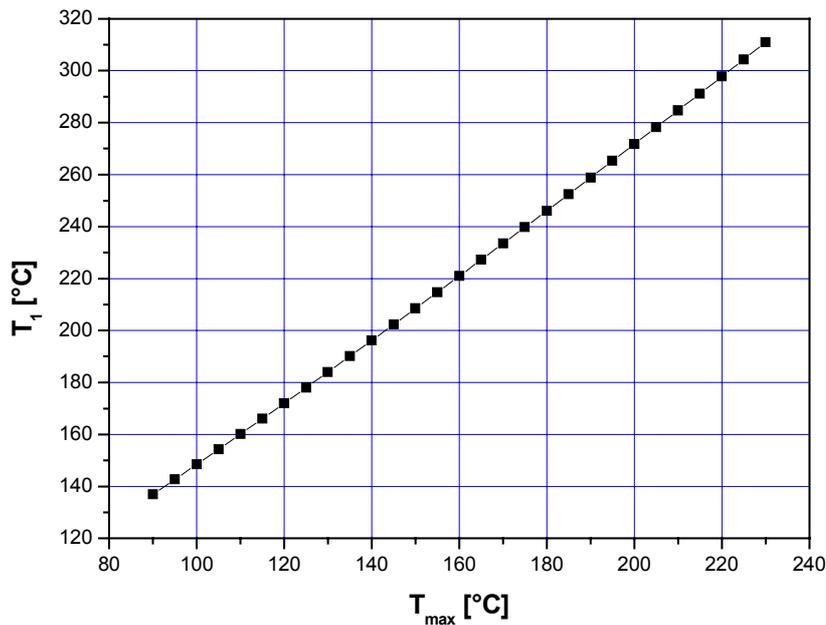


Bild 8: Zuordnung der ersten Prüftemperatur T_1 zur maximal erreichbaren Betriebstemperatur T_{\max}

5. Wird bei der ersten Prüfung das performance criterium von 0,05 bereits bei Prüfzeiten <600 Stunden erreicht, so bedeutet das nicht, dass die geforderte Gebrauchsdauer von dem Prüfling nicht erreicht werden könnte. Die Aktivierungsenergie der Degradationsprozesse muss jedoch entsprechend größer als die angenommenen 50 kJ/mol sein. Deshalb wird diese Konstanttemperaturprüfung bei vorgegebenen Prüfzeiten gemäß Tabelle 1 unterbrochen, um die optischen Eigenschaften zu messen und das performance criterium zu berechnen. Je nachdem, bei welchem Zeitpunkt dieses den Wert von 0,05 überschreitet, muss eine Mindestaktivierungsenergie vorgegeben werden, bei der ein Erreichen der geforderten Gebrauchsdauer möglich ist. Dies stellt sich in den unterschiedlichen Prüfzeiten für die 2. Temperaturprüfung, wie sie in Tabelle 1 aufgelistet sind, dar. Aus pragmatischen Gründen wurde als 2. Prüftemperatur entweder $T_2 = T_1 - 30K$ gewählt, wenn eine stärkere Degradation zu beobachten war, oder $T_3 = T_2 + 30K$, wenn eine geringere Degradation zu beobachten war. Es ist zu beachten, dass bei einer 2. Prüftemperatur, die kleiner als die erste ist, die Degradation (PC) nach der geforderten Prüfzeit kleiner sein muss als bei der Prüfung bei T_1 ($PC(T_2, t_2) < PC(T_1, t_1)$) während bei der größeren Prüftemperatur T_3 dann natürlich $PC(T_3, t_3) > PC(T_1, t_1)$ gefordert ist.
6. Zur Vereinfachung der Prüfvorschriften wurden die Prüfzeiten vorgegeben und (immer im Hinblick auf Verbesserung der Sicherheit der Prüfergebnisse) bei allen Fallunterscheidungen und Intervallen der die Belastung vergrößernde Fall bzw. Grenzfall gewählt. Dies ist in dem Prüfablaufschemata am Ende dieses Artikels dargestellt.

Tabelle 1: Prüfbedingungen

		T ₂ [°C] and time t ₂ [h] at T ₂ for PC just below 0.05 at T ₁ (=time interval with last good PC)					T ₃ [°C] and time t ₃ [h] at T ₃ for PC below 0.05 at T ₁ (=time with last good PC)		
T _{max}	T ₁	T ₂	18 h	36 h	75 h	150 h	T ₃	300 h	600 h
<90	137	107	361	493	689	953	167	83	221
91-100	149	119	321	443	627	877	179	88	233
101-110	160	130	283	397	570	808	190	93	244
111-120	172	142	251	356	519	746	202	98	256
121-130	184	154	222	320	474	690	214	103	267
131-140	196	166	198	289	434	641	226	108	278
141-150	208	178	177	262	400	598	238	114	289
151-155	215	185	168	250	384	578	245	116	294
156-160	221	191	159	239	369	559	251	119	299
161-165	227	197	151	229	355	542	257	121	304
166-170	233	203	144	219	342	525	263	124	309
171-175	240	210	137	210	330	510	270	127	314
176-180	246	216	131	201	319	495	276	129	319
181-185	252	222	125	193	308	481	282	132	323
186-190	259	229	120	186	298	468	289	134	328
191-195	265	235	114	179	289	456	295	136	333
196-200	272	242	110	173	280	444	302	139	337
201-205	278	248	105	166	272	433	308	141	342
206-210	285	255	101	161	264	423	315	144	346
211-215	291	261	97	155	256	413	321	146	350
216-220	298	268	94	150	249	403	328	148	355
221-225	304	274	90	146	243	394	334	151	359
226-230	311	281	87	141	236	386	341	153	363

Experimentelle Ergebnisse

Das Verfahren wurde an einer hocheffizienten Solarabsorberschicht (SunSelect) erprobt, die dankenswerter Weise von der Firma Interpane Solarbeschichtungs GmbH zur Verfügung gestellt wurde.

Der Ablauf war wie folgt:

1. Die Messung der optischen Eigenschaften ergab einen solaren Absorptionsgrad von 95,6% bei einem thermischen Emissionsgrad von 4,4%.
2. Durch Simulationsberechnungen ergibt sich daraus eine Maximaltemperatur von 207°C.
3. Aus Tabelle 1 ist dafür eine Prüftemperatur $T_1 = 285^\circ\text{C}$ zu entnehmen. Die Prüfergebnisse sind in Bild 9 dargestellt. Aus dem Degradationsverlauf ergibt sich, dass nach 150 Stunden das PC (Mittelwert von 3 Proben) den Grenzwert von 0,05 überschritten hat. Der PC-Wert beim vorigen Messwert (75 Stunden) war 0,039.

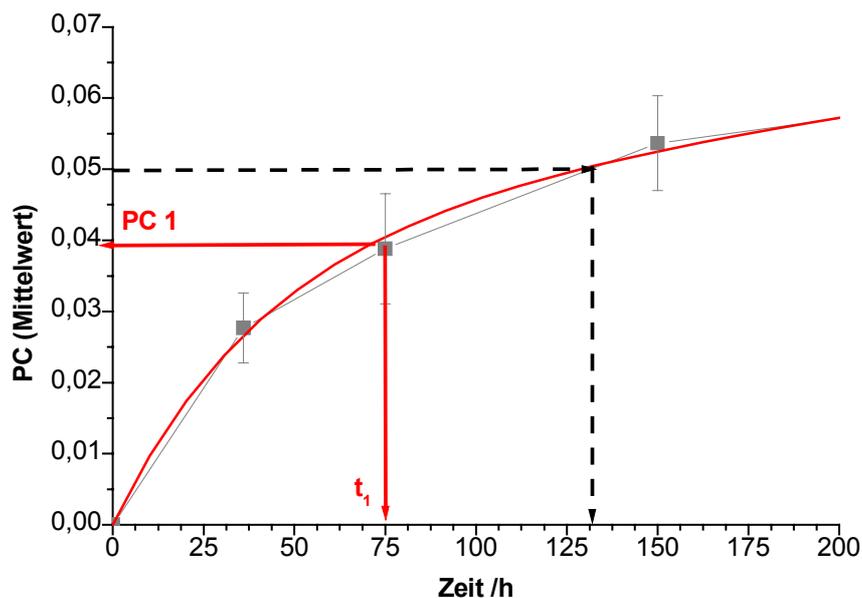


Bild 9: Zeit-Verlauf des Performance-Criterium (Mittelwert aus 3 Prüfungen) bei der ersten Prüftemperatur T_1 (285°C)

4. Aus Tabelle 1 können die Bedingungen für die 2. Prüfung entnommen werden: $T_2 = 255^\circ\text{C}$, $t_2 = 264$ h. Aus praktischen Gründen wurde die Prüfung erst nach 300 Stunden beendet, es ergab sich aber dennoch eine deutlich geringere Degradation (siehe Bild 10), wobei $\text{PC}(T_2, t_2) < \text{PC}(T_1, t_1)$.

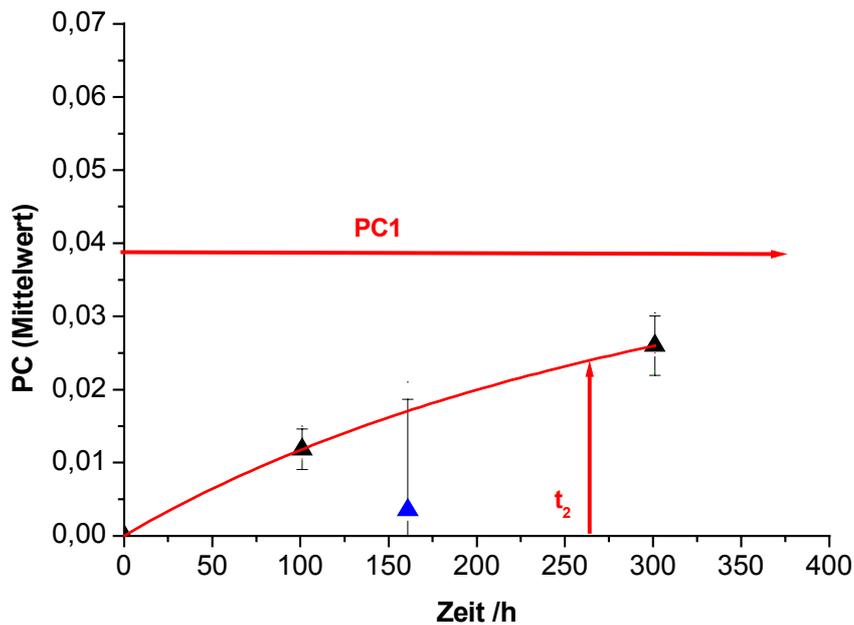


Bild 10: Zeit-Verlauf des Performance-Criterium (Mittelwert aus 3 Prüfungen) bei der zweiten Prüftemperatur T_2 (255°C)

5. Daraus folgt, dass diese Beschichtung die Prüfung bestanden hat und davon ausgegangen werden kann, dass sie eine Gebrauchsdauer von mehr als 25 Jahren unter den oben beschriebenen Annahmen überstehen wird.

Bei diesem Beispiel wurden mehr Messungen der Schichteigenschaften (performance criteria) durchgeführt als vorgeschrieben, um die Degradationsverläufe zu verfolgen. Dies ermöglicht eine Abschätzung der Aktivierungsenergie des Degradationsprozesses (ca. 185kJ/mol) sowie die Zeittransformation der Messergebnisse gemäß Gl. (2) auf eine gewählte Temperatur. Die Ergebnisse in Bild 11 zeigen, dass dabei eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen erzielt werden konnte.

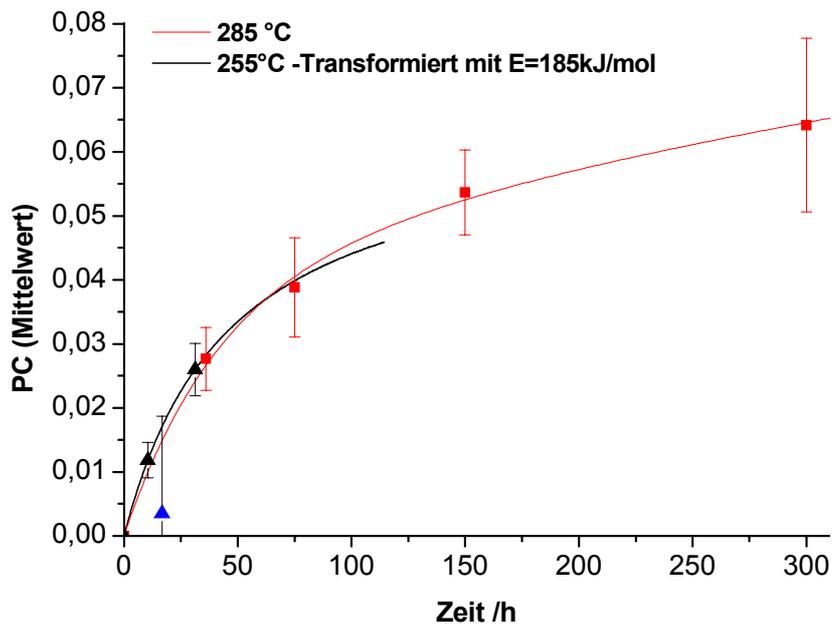


Bild 11: Zeit-Verlauf des Performance-Criterium (Mittelwert aus 3 Prüfungen) bei der ersten Prüftemperatur (285°C) sowie der zeittransformierte Verlauf der Ergebnisse der Prüfung bei 255°C

