

# 상업용 Black Chrome 태양선택 흡수면의 특성 Characterization of a Commercial Black Chrome Solar Coating

이길동 \*      최영희 \*      오정무 \*  
K. D. Lee      Y. H. Chea      P. C. Auh

## ABSTRACT

Microstructural basis for the thermal degradation of electrodeposited black chrome "solar-L-foil" heated in air has been investigated using scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray analysis, X-ray diffraction techniques and UV-VIS-NIR spectrophotometer.

Experimental result, the change in the shape of the particle comprising the film from their initial needle like structure to a more spherical shape with an oxide after 1hr annealing at 600°C has been observed. The effect is to degrade solar absorptance of the thin film.

## I. 서      론

태양열집열기에는 높은 광열변환을 얻기위해 선택흡수면 (Selective Surface) 이 사용된다. 이 선택흡수면은 태양복사스펙트럼 영역에서 태양흡수율 ( $\alpha$ ) 은 크고 열복사 스펙트럼 영역에서 복사율 ( $\epsilon$ ) 이 작아야 태양열집열기의 성능을 최적화 시킬 수 있다.<sup>1)</sup> 선택흡수면은 Tabor 가 연구한 이래 많은 연구자들에 의하여 주로 금속기판 위에 black copper, black nickel, black chrome 등 흑색도금 방법으로 제작되어 왔으며<sup>2~8)</sup> 특히 black chrome 은<sup>9~14)</sup> 성능이 우수하여 널리 실용화되고 있다. 최근에 와서 Harshaw chemical co. 에서 연구 개발한 black chrome 제작용 "Chromonyx" 전기도금액을<sup>15)</sup> 사용하여 제작한 black

chrome 태양선택 흡수면의 표면물성에 관한 연구가 AES, SIMS, FIM, XPS, SIPS 및 TDS 의 방법으로 활발히진행되고 있다.<sup>16~20)</sup> 그러나 선택흡수 mechanism, 온도상승에 따른 열적 퇴화기구 및 표면구조에 대해서는 아직도 명확히 규명되지 않고 있다. Zajad<sup>9)</sup> 등은 black chrome 을 300°C 이상 가열했을때 Cr 금속입자의 산화가 증가하면서 입자의 충전률 밀도 및 Cr 금속입자의 volume fraction 이 점차 감소하여 광흡수퇴화가 일어난다고 보고한바 있다. Hogg 와 Smith<sup>21)</sup> 및 Granquist 등은<sup>22)</sup> 수정된 Maxwell-Garnet 이론을 사용하여 단순화된 흡수 mechanism 을 제시하고 표면을 모델화 하였으나 실제적인 흡수 mechanism 을 설명하지 못했으며 Pettit<sup>23)</sup> 등은 표준 chromonyx

\* 정회원 : 한국동력자원연구소

bath의 조성액중  $Cr^{3+}$  ion의 양을 감소시켜 열적안정성을 증가시킨 경우도 있었다.

본 실험에서는 mti solar inc.에서 제작한 시료인 black chrome solar-L-foil을 사용하여 가열퇴화 시험을 하여 시료의 온도변화에 따른 표면 구조변화와 표면광흡수특성을 조사하였다. 또 열처리전 시료와 열처리로 퇴화된 시료를 옥외에서 실제로 태양복사 에너지에 노출시켜 비교 가열시험을 하였다.

## II. 실험

### 1. 시편제작

실험에 사용한 시편은 mti solar inc에서 구입한 두께 0.002"의 구리판에 광택 nickel 도금한후 그면에 다시 전기도금법으로 black chrome 처리한 solar-L-foil을 2 cm x 3 cm의 크기로 절단한 것으로 그 단면은 Fig.1에 나타낸 것과 같다. 이때 제작된 흡수면의 표면구조, 도금액의 조성과 성분 및 도금조건등은 알려져 있지 않다.

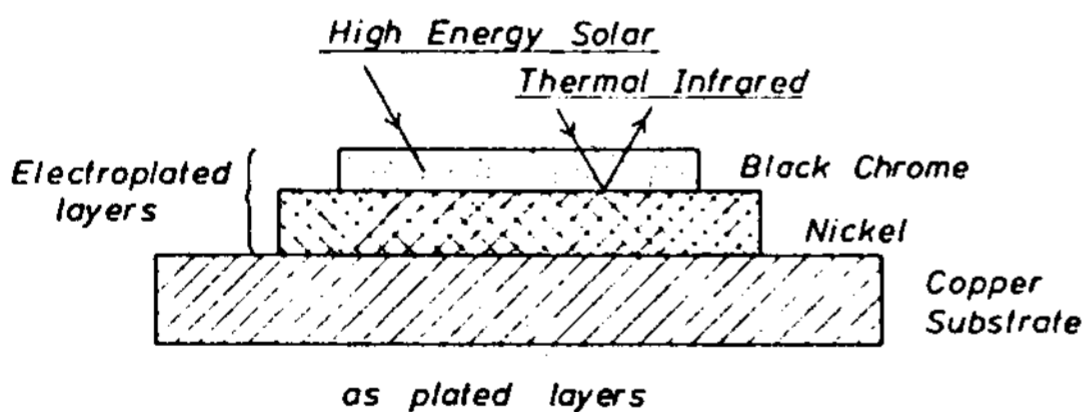


Fig. 1 Cross section of the black chrome plated solar absorber

### 2. 측정

태양흡수율( $\alpha$ )을 결정하기 위해서 total hemispherical reflectance를 integrating sphere spectrophotometer(Varian Cary 17D)로 파장 0.2 - 1.8  $\mu m$ 영역에서 측정하였다.

이 반사율로부터 태양흡수율( $\alpha$ )은

$$\alpha = \frac{\int_{200 \text{ nm}}^{1800 \text{ nm}} (1 - R_{\lambda}) W_{s,\lambda} d\lambda}{\int_{200 \text{ nm}}^{1800 \text{ nm}} W_{s,\lambda} d\lambda} \dots\dots(1)$$

로 계산할 수 있다. 여기서  $W_{s,\lambda}$ 는 파장에 따른 AM 2 태양복사 강도이며,  $R_{\lambda}$ 는 directional-hemispherical spectral reflectance이다.

복사율( $\epsilon$ )은 specular reflectance을 파장 2.5 - 50  $\mu m$ 영역에서 IR spectrophotometer(Perkin - Elmer 599)로 측정하여 Kirchhoff의 법칙에 따라 복사율( $\epsilon_{\lambda}$ )

$$\epsilon_{\lambda} = \alpha_{\lambda} = 1 - R_{\lambda} \dots\dots\dots(2)$$

로 구하고 100  $^{\circ}C$  흑체복사의 규격화된 파장분포에 대한 면적비로써 복사율을 계산하였다.

가열퇴화 시험은 각각의 시료를 전기로에 넣어서 200 - 600  $^{\circ}C$ 까지 1시간씩 가열한 후 시료의 외관을 관찰하고 흡수율 및 복사율을 측정하였다. 온도상승에 따른 표면구조변화는 주사형 전자현미경(SEM, Hitachi s-800)으로 조사하였으며 원소의 정량정성분석은 energy dispersive X-ray(EDX, Kevex 8004)로 분석하였다.

열처리에 의한 black chrome의 퇴화로 형성된 표면구조의 변화는 X-선 회절분광기(XRD, phillips PW 1730)를 사용하여 조사하였다.

이때 X선원은 bent graphite monochromator를 사용하여  $CuK_{\alpha}$  선의 파장이 1.5418  $\text{\AA}$  되게 하였다.

측정시 가속전압은 40KV, 필라멘트 전류는 20mA로 하였으며 full scale은  $4 \times 10^2$  cps였다. 주사를 실시한 영역은  $2\theta$ 를 30-95  $^{\circ}$ 로 하였다. 비교 가열실험은 광흡수가 퇴화된 시료(600  $^{\circ}C$ , 1hr)와 퇴화전시료(as plated)를 상자속에 30  $^{\circ}$ 로 경사지게 놓고 유리를 통해서 태양복사 에너지에 의해서 직접

가열되도록 했으며 시료의 표면 가장자리에 copper - constantan thermocouple을 부착시켜 자동적으로 온도가 HP computer에 기록되게 하였다.

### III. 결과 및 논의

#### 1. 표면광흡수 특성

공기중 분위기에서 200°C-600°C까지 각각 1시간씩 가열되화 시킨후 UV-VIS-NIR 반사율 변화를 Fig.2에 나타내었다.

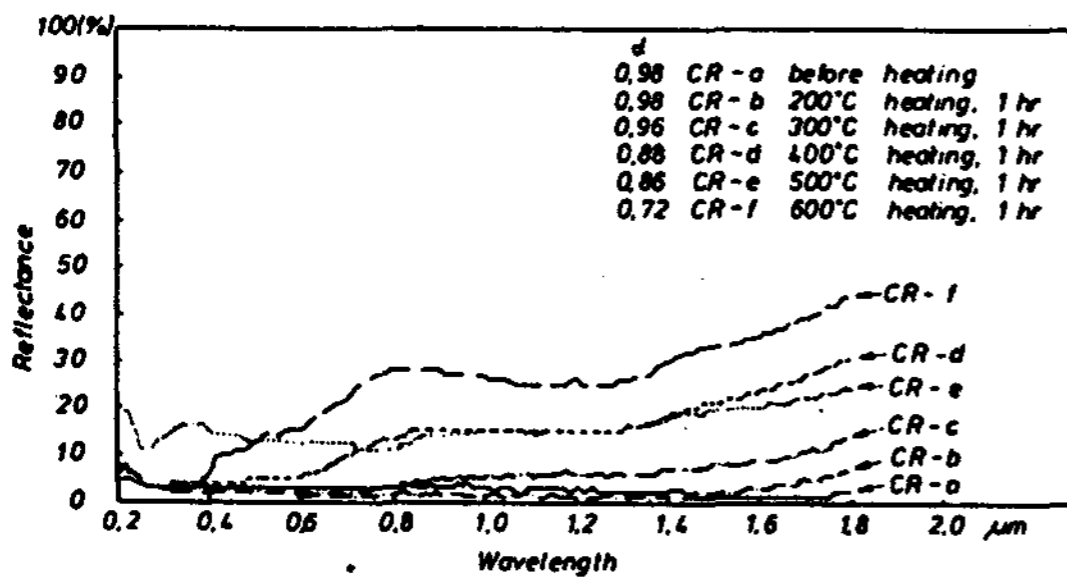


Fig. 2 Spectral reflectance of the samples heated in air for 1 hours at 200°C-600°C range

Fig.2에서 보면 가열전 시료CR-a의 반사율은 0.2 - 1.0 μm의 파장 영역에서 약 2%였고 1.4 - 1.8 μm영역에서는 이보다 더 낮았다.

200°C에서 가열한 시료의 경우도 이와 유사하였으나 300°C에서 1시간 가열한 시료 CR-c의 반사율은 0.8 - 1.8 μm의 파장영역에서 CR-a의 반사율에 비해 증가하여 그 흡수율이 0.98에서 0.96으로 떨어졌으나 300°C까지는 열적 안정성이 있는 것으로 추정된다. 공기중 400°C에서 1시간 가열한 시료 CR-d, 500°C에서 1시간 가열한 시료 CR-e, 600°C에서 1시간 가열한 시료CR-f의 반사율은 0.4 - 1.8 μm의 파장영역에서 가열전시료 CR-a에 비해 상당히 증가했다. 따라서 태양흡

수율은 0.98에서 각각 0.88, 0.86, 0.72로 떨어졌다.

0.4 μm의 파장영역에서 시료 CR-d, CR-f의 반사율은 시료CR-a에 비해 급격히 증가하기 시작하여 0.8 μm의 파장 근방에서 반사율은 각각 13%, 30%을 나타내다가 광흡수 전이위치는 1.3 μm파장 근방에서 일어났으나 시료 CR-e의 반사율은 0.2 - 1.8 μm의 파장영역까지 큰 변화폭을 보이지 않았으며 이때 이 시료의 외관은 연두색의 색깔을 띠었다.

따라서 위 그림에서 나타난 것과 같이 온도상승에 따른 반사율의 증가는 표면 성분인 금속 Cr 입자의 부분적인 산화에 그 원인이 있는 것으로 볼 수 있다. 24)

Table 1은 식(1), 식(2)을 이용하여 계산한 태양흡수율(α)과 복사율(ε)을 나타내었다.

Table 1. Integrated absorptance and emittance (100°C) for heat treated black chrome in air

Sample No	heat treatment	α	ε	Δα
CR-a	none, as Plated	0.98	0.13	0
CR-b	200°C, 1hr	0.98	0.12	0
CR-c	300°C, 1hr	0.96	0.10	- 0.02
CR-d	400°C, 1hr	0.88	0.12	- 0.1
CR-e	500°C, 1hr	0.86	0.09	- 0.12
CR-f	600°C, 1hr	0.72	0.12	- 0.26

Table 1에서 온도상승 (>300)에 따라 표면 성분의 산화가 증가되어 흡수율의 퇴화가 일어났음을 알 수 있으며 600°C에서는 열퇴화 Δα = - 0.26가 되어 표면의 많은 부분에 산화가 일어났음을 추정할 수 있다.

Lampert 25)가 chromonyx 도금액을 사용하여 Ni Plated Cu위에 chrome black 처리한 흡수면을 600°C에서 1시간 가열되화시킨후 측정된 Δα = 0.20의 값과 비교해 보면 Solar - L - foil의 열적안정성은 약간 떨어진다.

사료의 외관은 200°C, 300°C까지는 표면색깔이 black으로 나타나 별다른 변화를 보이지 않았지만 400°C에서는 표면이 무수히 많은 연두색의 반점이 생기기 시작하였는데 이는 Cr 산화물이 생성된 것으로 추정되며 500°C에서는 진한 연두색으로 변하고, 600°C에서는 완전히 회색으로 변색하여 가열에 따른 표면 조성이 변한것을 입증해 준다.

solar - L - foil 의  $\alpha = 0.98$ ,  $\epsilon = 0.13$ 의 값은 Driver<sup>26)</sup> 등의  $\alpha = 0.935$ ,  $\epsilon = 0.30$  McDonald<sup>27)</sup> 등의  $\alpha = 0.96$ ,  $\epsilon = 0.10$ , Mar<sup>28)</sup> 등의  $\alpha = 0.95$ ,  $\epsilon = 0.14$ , Sowell<sup>29)</sup> 등의  $\alpha = 0.97$ ,  $\epsilon = 0.31$ , Pettit<sup>30)</sup> 등의  $\alpha = 0.97$ ,  $\epsilon = 0.21$ 과 비교해 보아 큰 차이를 보이지 않는다.

## 2. 표면구조 변화

Fig.3은 온도상승에 따른 표면구조변화를 SEM 사진으로 나타낸 것인데 Fig.3의 a.

b. c. d. e. f.에서 알 수 있듯이 200°C - 500°C까지 각각 1시간씩 가열되화 시킨후의 black chrome의 표면구조는 가열되화전의 표면구조와 비교해 보아 거의 변화를 보이지 않고 있으나 수많은 작은 needle-like grain(0.25 - 0.3  $\mu m$ )이 모여서 덩어리 형태(agglomeration)로 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.

600°C에서 가열되화한 시료의 표면구조는 가열전 시료에 비해 표면구조가 완전히 변하여 구형에 가까운 큰 덩어리(평균 직경 0.8  $\mu m$ )로 이루어져 있음을 볼 수 있다.

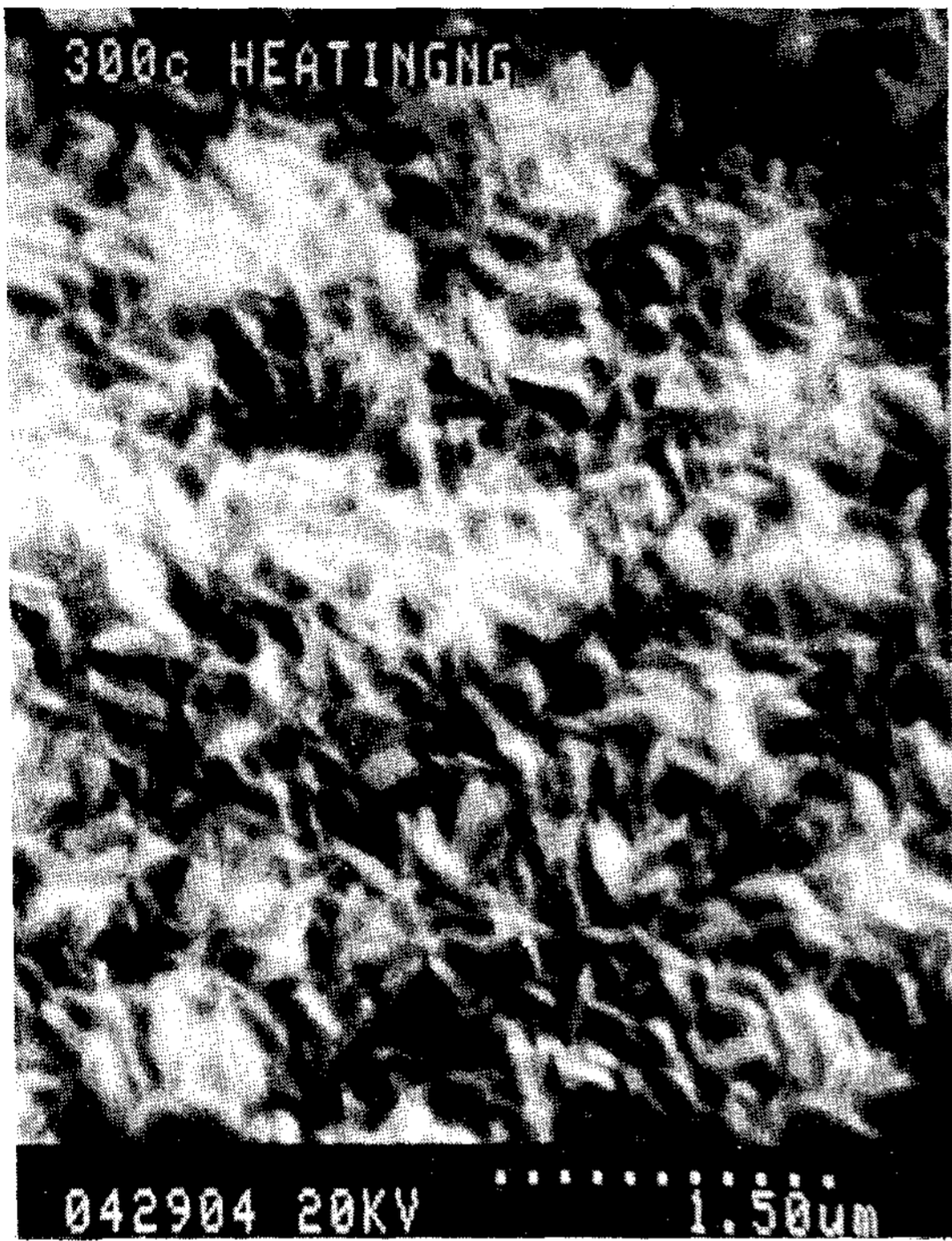
600°C에서 가열한 시료를 제외하고(Fig.3 a. b. c. d. e.) 표면구조는 sintered powder 처럼 porous한 표면상태를 나타내고 있으며 어두운 "Vein like" network는 nickel layer 부분의 grain구조를 나타낸다.



(3-a)



(3-b)



(3-c)



(3-d)



(3-e)



(3-f)

Fig. 3 Surface morphology of the samples by SEM (20KV, 20° tilt and magnification of X20,000)  
(3-a) as plated, (3-b) heated at 200°C, (3-c) heated at 300°C, (3-d) heated at 400°C, (3-e) heated at 500°C, (3-f) heated at 600°C for 1hour.

Lampert<sup>25)</sup>는 400°C 이상의 온도에서 1시간 가열되화 시킨 후 black chrome 의 표면구조 변화를 관찰했으나 본 실험에서는 600°C 에서 1시간 가열되화시킨 후 표면구조변화가 관찰되었다. 이것은 Cr- contained bath 의 조성 과 성분, 제작방법등에 그 원인이 있는 것으로 생각되며 시료의 내구성이 우수함을 나타낸다.

한편 SEM 측정시 black chrome 층에 전자 충격시에 "growing"에 의한 charging 효과가 나타났는데 이러한 charging 효과로부터 우리는 표면이 부도체 혹은 일부 반도체의 물질로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

시료표면 가장자리에는 silver paste 를 발라서 표면 charging 효과를 줄여 image resolution 을 증가시켜 측정했다.

표면 미세부분 ( Fig.3 의 a.d.f. ) 의 EDX 에 의하여 정량정성분석한 결과는 Fig.4-6 및 Table 2 에 나타내었는데 그림에서 가열되화 전 시료 및 400°C 에서 가열되화한 시료의 표면 성분은 Cr 및 Ni 로써 400°C까지는 Cu 의 표면 확산은 없었으나 600°C로 가열 처리한 경우는 다량의 Cu가 검출되어 Cu 의 표면 확산이 있음을 알 수 있다.

이와같은 기관물질의 확산이 표면되화에 미치는 영향은 Bacon<sup>31)</sup>, Smith<sup>32)</sup> 등에 의해서 연구된 바 있다.

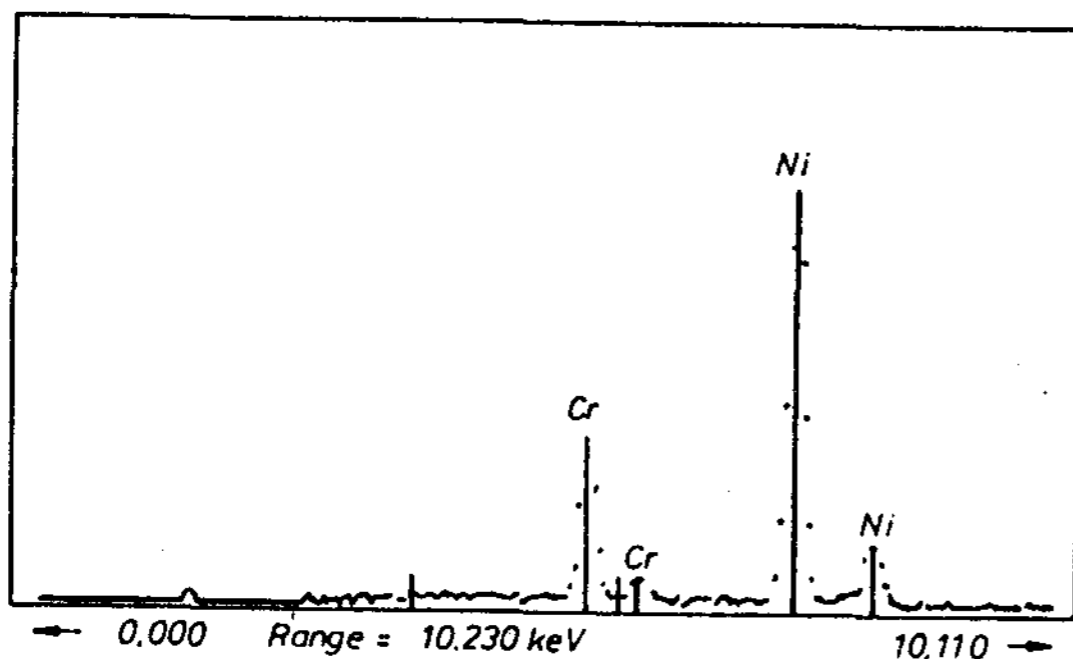


Fig. 4 EDX spectrum of the sample before heating

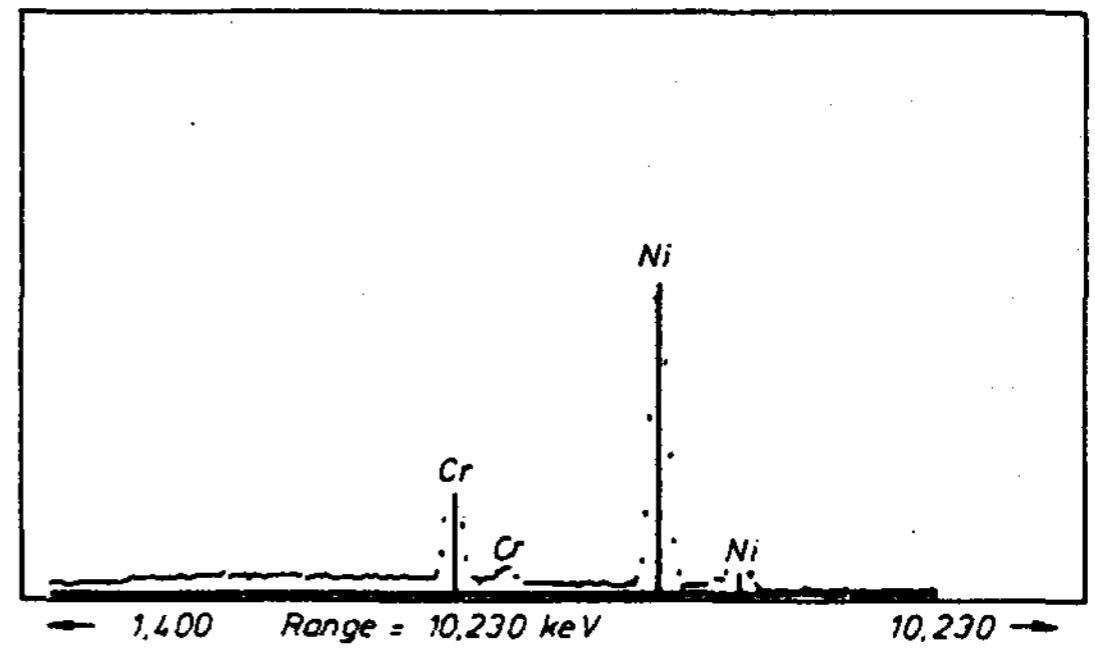


Fig. 5 EDX spectrum of the sample heated at 400°C for 1 hour

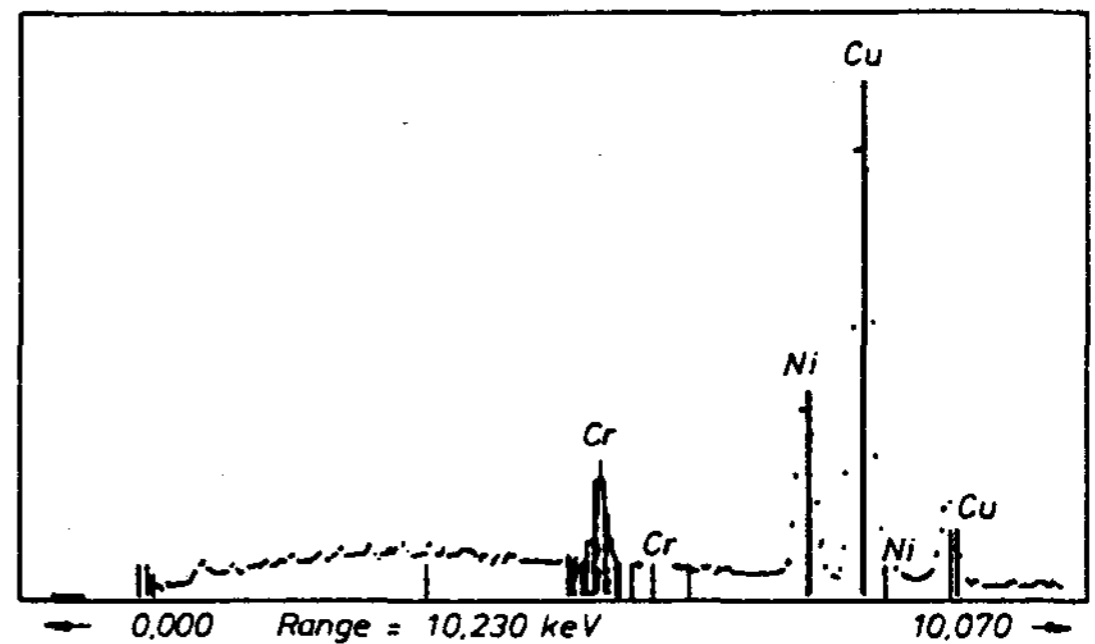


Fig. 6 EDX spectrum of the sample heated at 600°C for 1 hour

Table 2. Variation of the atomic percent of the metal atoms at the surface determined by EDX

heating element	as plated	400 °C	600 °C
Cr	17.02	14.36	5.25
Ni	82.98	85.64	20.63
Cu	0	0	74.12

Table 2 에서 600°C 에서 가열되화 시킨 후 표면성분을 가열전 시료와 비교해 보면 Cr 및 Ni 의 원자농도가 상당히 감소하였다.

온도가 증가할수록 Cr.Ni 성분이 감소한 것은 interdiffusion 이 일어나 Ni - Cu 계면 부분이 표면쪽으로 이동했음을 추정할 수 있다.

이것은 Lampert<sup>33)</sup>가 black chrome의 표면조성을 AES로 분석한 결과 계면의 이동을 지적한 사실과 일치한다.

이때 EDX 실험장치는 Na<sup>+</sup> - U<sup>+</sup> 원소까지 X선 검출이 가능하며 산소의 signal을 검출하기 어려워서 표면의 Cr 산화물 여부가 확인되지 못했다.

Fig. 7-9는 표면구조의 상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 한 것인데 200 - 500°C에서 가열되화시킨 시료에서는 Ni, Cu peak만 확인되어졌으나 600°C에서 가열되화한 후 시료 CR-f. 혹은 CR-f-1의 회절 spectra 에서는 Ni Peak가 사라지고 가판물질 Cu의 산화가 일어났음을 볼 수 있다. 이것은 EDX에 의한 정량분석결과 600°C에서 가열되화시킨 전과 후 Ni 원자농도가 82.98%에서 20.63%로 감소하고 가판물질 Cu가 600°C에서 74.12%가 존재하는 것으로 미루어 보아 결과는 XRD 실험치를 뒷받침한다.

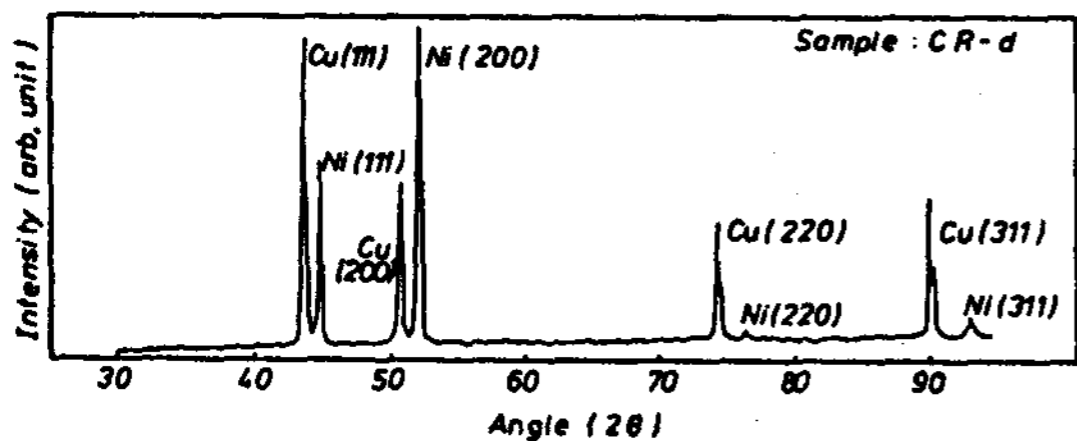


Fig. 7 XRD spectra of the sample heated at 400°C for 1 hour

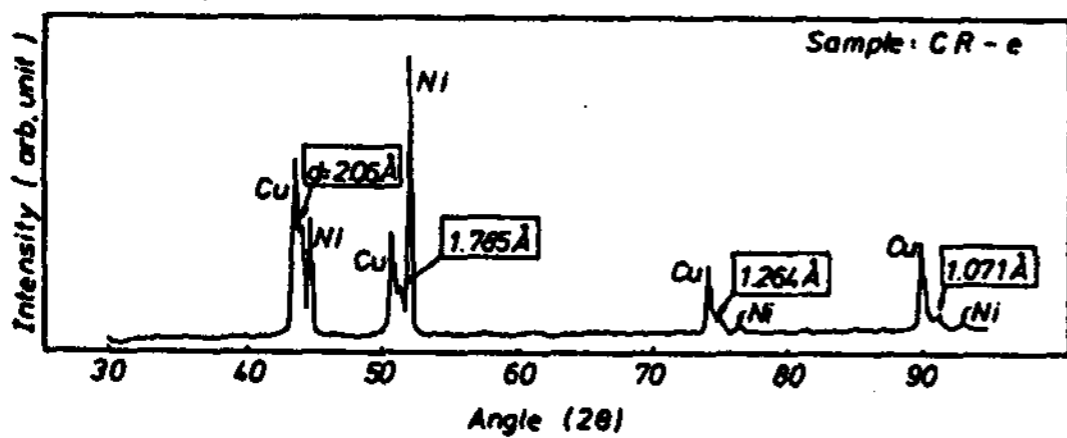


Fig. 8 XRD spectra of the sample heated at 500°C for 1 hour

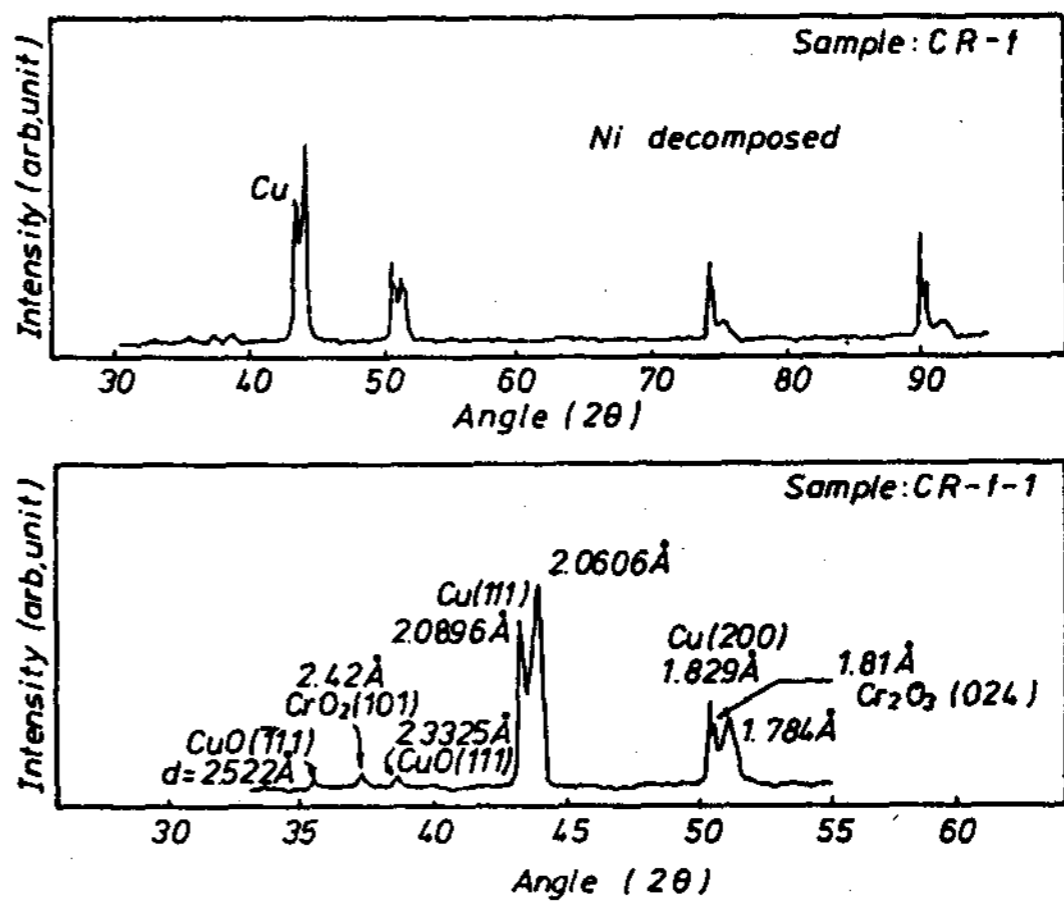


Fig. 9 XRD spectra of the sample heated at 600°C for 1 hour

시료 CR-e 및 시료 CR-f의 표면구조는 CrO<sub>2</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화물로 형성되어 있음이 확인되었으며 [ASTM Card 9-332, d = 2.424 Å, (101), hexagonal 구조, ASTM Card 6-0504, d = 1.8156 Å, (024), hexagonal 구조.]

시료 CR-e 및 CR-f의 회절 강도는 시료 CR-d의 강도에 비해 대단히 약하였다.

### 3. 비교 가열 시험

전기로에서 가열에 의한 퇴화와 실제 태양 복사선에 의한 성능 퇴화 비교를 하기 위하여 Fig. 10은 5월 중순경 옥외에서 직접 태양

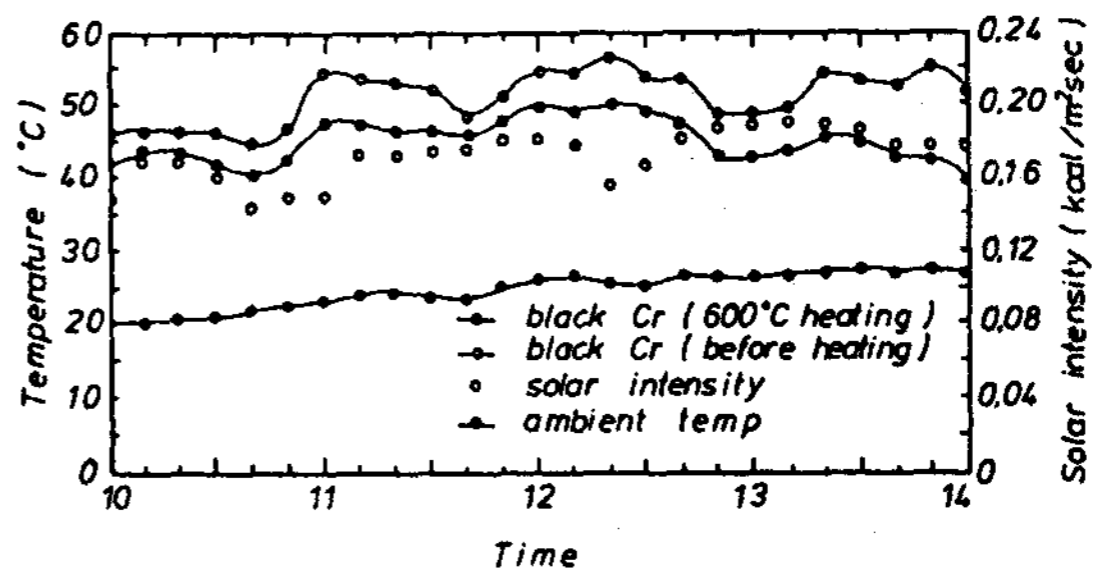


Fig. 10 Temperature variation of the samples under solar radiation

복사에너지에 노출시켜 가열 퇴화전 black chrome 선택흡수면 ( $\alpha = 0.98$ ,  $\epsilon = 0.13$ ) 과 600°C에서 1시간 가열 퇴화한 후의 흡수면과 ( $\alpha = 0.72$ ,  $\epsilon = 0.12$ )의 성능비교를 나타내었다.

그림에서 보면 가열전 시료의 온도가 가열 퇴화한 후의 시료보다 온도상승이 높은 것을 확인할 수 있었으며 가열전 시료의 포화 최고온도는 56°C 상승했으나 가열 퇴화한 후의 시료는 흡수성이 떨어져 47°C 정도로 약 9°C의 온도차를 보여준다.

이때 외기온은 최저 20 - 25°C까지 변화였다. 온도차이가 많이 나지 않은 것은 집열면적에 비해 solar Intensity(0.144 - 0.19 kcal/m<sup>2</sup>.sec)가 너무 높기 때문에 선택흡수성의 우월성이 무시된 것이다.<sup>34)</sup> 이로 미루어 집열면적이 큰 평판형 집열기에 선택흡수면 ( $\alpha = 0.98$ ,  $\epsilon = 0.13$ )을 사용할 경우 복사손실을 줄여 성능을 상당히 높일 수 있을 것이다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 mti solar inc.에서 제작한 black chrome 태양선택흡수면의 표면광 흡수특성 및 온도상승에 따른 표면구조변화를 Spectrophotometer, SEM/EDX, XRD로 조사분석 하였다.

측정결과  $\alpha = 0.98$ ,  $\epsilon = 0.13$ 인 black chrome 태양선택흡수면을 공기중 200°C - 600°C까지 각각 1시간씩 가열 퇴화시킨 결과 300°C까지는 열적안정성이 있었고 400°C 이상 온도에서는 흡수율의 퇴화가 일어나기 시작했으나, 500°C까지는 표면구조는 큰 변화를 보이지 않았다. 600°C에서는 기관물질 Cu의 확산이 일어났으며 표면구조가 완전히 변하여 구형형태의 Cr 산화물층이 표면을 형성하여 큰 퇴화가 일어난 것으로 확인되었으며, 이러한 구

조변화는 영구적이며 비가역적이다.

#### REFERENCES

1. J. Jurisson, R.E. Peterson and H.Y. Mar. J. Vac. Sci. Techn. 12, 1010 (1975).
2. K.J. Carthro, Sol, Energy Mater. 5, 317 (1981).
3. S.N. Patel, O.T. Inal, A.T. Singh and A. Scherer, Sol, Energy Mater. 11, 381-299 (1985).
4. J.C. Mabon, O.T. Inal, Sol, Energy Mater. 7, 359-376 (1982).
5. L.M. Lampert, Thin Solid Films. 72, 73-81, (1980).
6. Mattox, D.M. and R.R. Sowell, J. Vac. Sci. Technol. 11, 793 (1974).
7. S.I. Yun, D.T. Ro, J.H. Ro and j.N. Kim, New Physics. 20, 215 (1980).
8. S.I. Yun, D.T. Ro, J.H. Ro and J.N. Kim, New Physics. 22, 24 (1982).
9. G. Zajac, G.B. Smith and A. Ignatiev, T.A. Appl. Phys. 51, 5544 (1980).
10. G.Zajac and A. Ignatiev. Sol, Energy Mater. 2, 239 (1980).
11. R.B. Pettit and R.R. Sowell, Proc. 2nd Annual Conf. on Absorber Surface for Solar Receivers SERI/TP-49-182 (1979).
12. C.M. Lampert and J. Washburn, Sol, Energy Mater. 1, 91, (1979).
13. G.B. Smith and A. Ignatiev, Sol, Energy Mater. 4, 119 (1981).
14. G.B. Smith and A. Ignatiev, Sol, Energy Mater. 2, 461 (1980).
15. The Chrom-Onyx Black Chrome Process is covered by us Patent No. 3620935, Harshaw Chemical Company, Cleveland, OH



- 44106, USA.
16. A. Ignatiev, P.O'Neill and G. Zajac, *Sol, Energy Mater.* 1, 69 (1979).
  17. J.N. Sweet, R.B. Pettit and M.B. Chamberlain, *Sol, Energy Mater.* 10, 251 (1984).
  18. D.M. Fell, L.L. Tongson, S.V. Krishnaswamy, R. Messier, and I.S.T. Tsong, *J. Vac. Sci. Technol.* 17, 359 (1980).
  19. G.B. Smith, G. Zajac and A. Ignatiev. *Surface Science.* 114, 614 (1981).
  20. O.T. Inal. and W. Yarbrough, *Thin Solid Films.* 64, 129 (1979).
  21. S.W. Hogg G.B. Smith, *J. Phys. D., Appl. Phys.* 10, 1863 (1977).
  22. C.G. Granquist and G.A. Niklasson, *J. Appl. Phys.* 49(6), 3512 (1978).
  23. R.B. Pettit and R.R. Sowell, *Proceeding of the second Annual Conference on Absorber Surfaces for Solar Receivers, Boulder, Co., Jan. 24-25, (1979).*
  24. G. Zajac and A. Ignatiev, *J. Vac. Sci. Technol.* 16(2), 233 (1979).
  25. C.M. Lampert, *Proceeding 2nd Annual Conference on Absorber Surface for Solar receivers, SERI/TP-49-182 (1979).*
  26. P.M. Driver, R.W. Jones, C.L. Riddiford and R.J. Simpson, *Sol, Energy Mater.* 19, 301 (1977).
  27. G. McDonald and H.B. Curtis, *Lewis Research Center Report N77-11529 (1977).*
  28. H.Y.B. Mar, J.H. Lin, P.B. Zimmer, R.E. Peterson and J.S. Gross, *Honeywell, Inc. Report PB-252383 (1975).*
  29. R.R. Sowell and R.B. Pettit, *Plating and Surface Finishing* 10, 42 (1978).
  30. F.B. Pettit and R.R. Sowell, *Proceedings of the International Solar Energy Society, 1897 (1979).*
  31. D. Bacon and A. Ignative, *Sol, Energy Mater.* 9, 3 (1983).
  32. G.B. Smith, K. Teyrt and P. Hillery, *Sol, Energy Mater.* 9, 21 (1983).
  33. C.M. Lampert, *Thin Solid Film* 72, 73 (1980).
  34. Seraphin, B.O. *Topics in Applied Physics*, 31, B.O. Seraphin, Ed (Berlin Springer, Verlag, 1979).