

Detailregelungen der Güte- und Prüfbestimmungen RAL-GZ 896 auf der Homepage der Gütegemeinschaft PCM e.V.

1 Geltungsbereich

1.1 Begriffsbestimmungen

Phase Change Verbund-Material (PCM-V)

Weitere Beispiele für PCM-V:

(Anmerkung:

Die derzeit in den Güte- und Prüfbestimmungen angegebenen Beispiele „PCM-Graphit-Matrix, Granulate, Putz, Holzfasern, PCM-Schaumstoffmatrix, PCM-Folie, PCM-Textilien (als Stoff, nicht als fertiges Bekleidungsstück etc.), alle schüttfähigen Materialien“ sind derzeit ausreichend und werden bei Bedarf ergänzt.)

2 Gütebestimmungen

2.1 Anforderungen an PCM und PCM-V

2.1.3 Zyklusstabilität (PCM / PCM-V)

Zu prüfende Qualitätskriterien während der Prüfung der Zyklusstabilität:

Bei der Untersuchung der Zyklusstabilität sind folgende Qualitätskriterien bei PCM und PCM-V im Heiz- und Kühlfall zu prüfen:

- Phasenübergangstemperatur
- Gespeicherte Wärmemenge

2.2 Anforderungen an PCM-O

2.2.3 Reproduzierbarkeit des Phasenübergangs

Zu prüfende Qualitätskriterien während der Prüfung der Zyklusstabilität:

Bei der Untersuchung der Zyklusstabilität sind folgende Qualitätskriterien bei PCM-O im Heiz- und Kühlfall zu prüfen:

- Phasenübergangstemperatur
- Gespeicherte Wärmemenge

3 Prüfbestimmungen **Prüfgrundsätze der Gütegemeinschaft PCM e.V. für die Fremdüberwachung**

3.3 Anpassung der Prüfungen an den Stand der Technik

Im Vergleich zu den Güte- und Prüfbestimmungen (Ausgabe September 2009) vom Güteausschuss neu zugelassene Messmethoden:

3.6 Besondere Prüfbestimmungen für PCM und PCM-V

3.6.1 Phasenübergangstemperatur und gespeicherte Wärmemenge

3.6.1.2 Durchführung der Messung

Vorgaben der Gütegemeinschaft PCM zur Durchführung der Messungen:

- *Anzahl der Proben und Messungen*

Pro Produkt sind mindestens 3 Proben zu untersuchen. Pro Probe ist mindestens 1 Messung (bestehend aus jeweils 3 Zyklen (Heiz- und Kühlrampe) über den Temperaturbereich des vollständigen Phasenwechsels) durchzuführen. Die Wahl des Temperaturbereiches ist unter Berücksichtigung der Herstellerangaben so zu wählen, dass die Probe nicht beschädigt wird. Alle Messungen an einem Material sind immer mit dem gleichen Gerät durchzuführen um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Liegt bei einer der drei untersuchten Proben ein Schadensfall vor, dann werden noch einmal zwei weitere Proben untersucht. Die Prüfung des Produkts hinsichtlich der geprüften Qualitätskriterien gilt dann als bestanden, wenn kein Schadensfall bei 3 durchgeführten Messungen bzw. maximal ein Schadensfall bei 5 durchgeführten Messungen festgestellt wurde.

- *Verfahren zur Sicherstellung des thermischen Gleichgewichts*

Die Probe muss während der Messung innerhalb der Messgenauigkeit isotherm sein. Die Verfahren zur Sicherstellung des thermischen Gleichgewichtes innerhalb der Probe unterscheiden sich in Abhängigkeit von der verwendeten Messmethode:

a) dynamische Messung mit konstanter Heiz-, Kühlrate:

Bei dynamischen Messungen mit konstanter Heiz- und Kühlrate, z.B. in Hf-DSC bzw. Calvet-Kalorimetern, ist eine ausreichend niedrige Heiz- und Kühlrate zu verwenden. Dies ist einmalig an einer der zu vermessenden Proben vorab durch Variation der Heiz- und Kühlrate zu testen. Hierzu wird die Heizrate (sinnvolle Heizraten sind geräteabhängig zu wählen) so lange halbiert, bis eines der folgenden Kriterien eingehalten wird. Dazu ist zunächst die Enthalpie jeder Heiz- und Kühlrampe in einer Grafik über der Temperatur wie in den Grafiken 3.6.1.2.A bzw. 3.6.1.2.B. Betrachtet werden jeweils die Wendepunkte der Heiz- und Kühlkurve. Die maximal zulässige Heizrate ist erreicht, wenn sich:

- i) die Temperatur im Wendepunkt jeweils der Heizmessungen untereinander und der Kühlmessungen untereinander bis maximal 0,2 K abweichen

oder

ii) die Temperatur im Wendepunkt der Heiz- und Kühlkurven bei gleicher Heizrate bis maximal 0,5 K voneinander abweichen.

Die langsamere der beiden Heizraten, bei der erstmals eines der Kriterien eingehalten wurde, wird bei allen weiteren Messungen an diesem Probenmaterial als maximale Heizrate eingesetzt.

Treten mehrere Phasenübergänge bei der Vermessung des Materials auf müssen die Kriterien für alle Phasenübergänge einzeln betrachtet eingehalten werden.

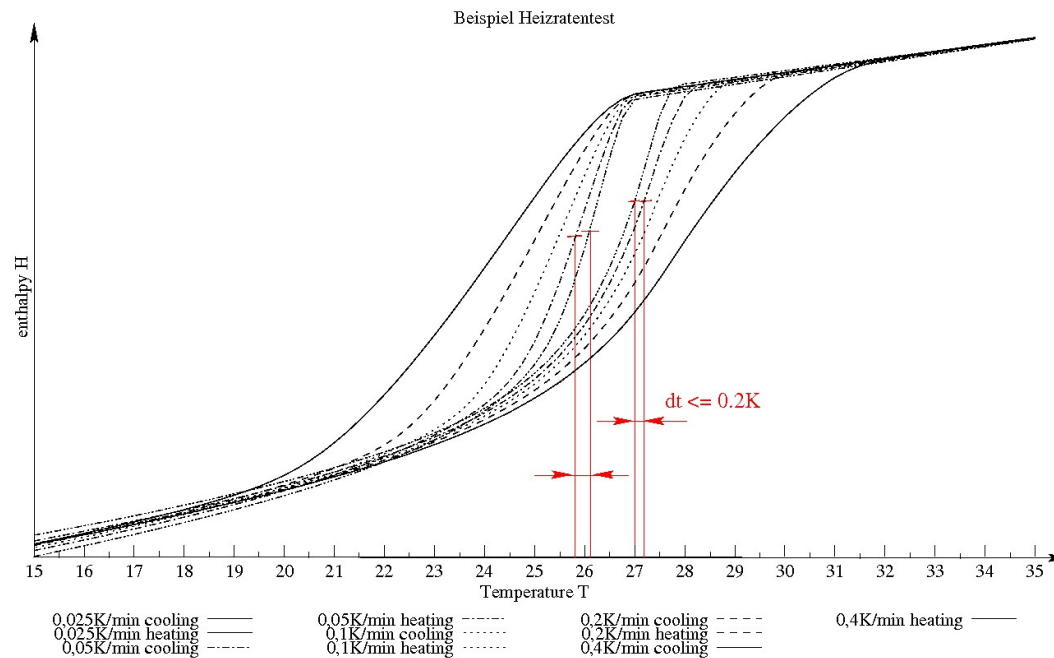


Bild 3.6.1.2.A: Sicherstellung des thermischen Gleichgewichts in der Probe:
Variante i): Die Wendepunkte jeweils der Heizkurven und Kühlkurven untereinander verändern sich bei Halbierung der Heizrate um weniger als 0,2 K

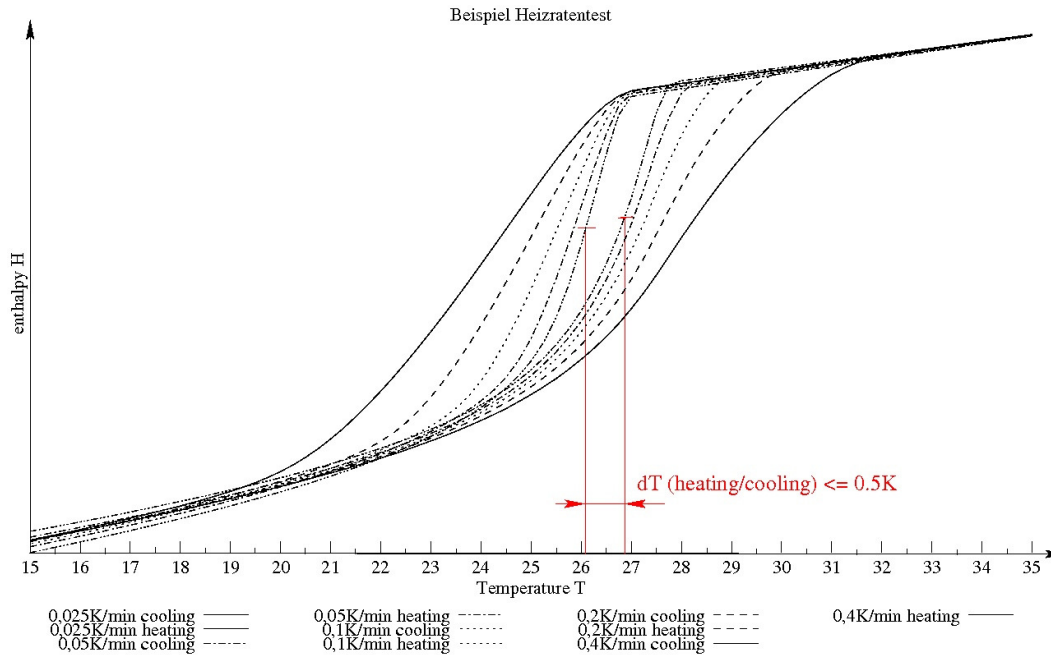


Bild 3.6.1.2.B: Sicherstellung des thermischen Gleichgewichts in der Probe:

Variante ii): Die Wendepunkte der Heiz- und Kühlkurve bei einer Heizrate liegen $\leq 0,5$ K auseinander (hier nicht der Fall).

b) bei *dynamischen Messungen nach der T-History-Methode* ist analog eine geeignete Endtemperatur der Messung auszuwählen. Dies ist an einer der zu vermessenden Proben vorab durch Variation der Endtemperatur zu testen. Eine geeignete Endtemperatur ist erreicht, wenn:

- i) sich die jeweiligen Ergebnisse bei einer Halbierung der Temperaturdifferenz zwischen Schmelz- (Heizfall) bzw. Kristallisationstemperatur (Kühlfall) und Endtemperatur um weniger als 0,2 K ändern oder
- ii) zwischen dem Ergebnis aus Heiz- und Kühlmessung weniger als 0,5 °C Unterschied besteht.

Zur Überprüfung der Temperaturgenauigkeit kann eine Heizrate bzw. ein Temperatursprung gewählt werden, bei dem eine Enthalpieauswertung nicht mehr möglich ist.

c) Bei *isothermer Messung (Stufenmessung) in DSC bzw. Calvet-Kalorimetern* ist eine ausreichend lange Relaxationszeit zu wählen, um der Probe zu erlauben, in das thermische Gleichgewicht überzugehen. Dies ist durch ein Absinken des Messsignals auf die Basislinie erkennbar.

3.6.1.3 Inhalt des Prüfergebnisses und Prüfbericht

Über die Güte- und Prüfbestimmungen hinausgehende Vorgaben der Gütegemeinschaft PCM zu Inhalt des Prüfergebnisses und Prüfbericht:

- *gespeicherte Wärmemenge*

Die verwendete Intervallbreite darf 1 K nicht überschreiten. Angaben müssen für den Temperaturbereich des vollständigen Phasenwechsels (Heizen und Kühlen) ± 5 K über Onset- und Offset hinaus gemacht werden.

Die Angaben zur gespeicherten Wärmemenge müssen zwingend den latenten und sensiblen Anteil umfassen. Dieser kann jedoch unterschiedlich hervorgehoben werden. Anzugeben sind die Mittelwerte über mindestens 3 Proben, wobei nur jeweils der 3. Messzyklus jeder Messung ausgewertet wird. Die Standardabweichung der Messergebnisse ist anzugeben.

- *Grad der Unterkühlung*

Der Grad der Unterkühlung wird durch die Bestimmung der Nukleationstemperatur, d.h. der Temperatur, bei der der Phasenwechsel ausgelöst wird, ermittelt. Hierzu werden, falls möglich, im DSC drei Proben mindestens sechs Mal zyklisiert. Ist auf Herstellerwunsch eine größere Probenmenge zu testen als im DSC möglich, so kann ein geeignetes anderes Kalorimeter verwendet werden. Ab dem 3. Zyklus erfolgt die Auswertung, indem die minimale Nukleationstemperatur ermittelt wird, bei der bei allen Kühlmessungen der Phasenwechsel sicher ausgelöst wurde. Da die Nukleationstemperatur zu einem gewissen Grad abhängig von der Probengröße ist, ist zudem die kleinste der vermessenen Probengrößen (Volumen und Masse) anzugeben. Die Durchführung dieser Messungen kann mit den Messungen zur Ermittlung des Phasenübergangs und des Enthalpie-Temperatur-Verlaufs kombiniert werden.

3.6.2 Zyklenstabilität

3.6.2.1 Prüfung der Qualitätskriterien

Von der Gütegemeinschaft PCM festgelegte zu prüfende Qualitätskriterien und einzuhaltende Grenzwerte:

- *Gespeicherte Wärmemenge*

Ein Schadensfall liegt vor bei einer Abweichung von mehr als - 10 % im Vergleich zu den Angaben des Herstellers.

- *Phasenübergangstemperatur*

Ein Schadensfall liegt vor bei einer Abweichung von mehr als ± 1 K für Onset-, Peak- und Offset-Temperatur.

- *Dichtigkeit*

Ein Schadensfall liegt vor wenn bei der rein optischen Prüfung ohne technische Hilfsmittel eine Undichtigkeit festgestellt werden kann.

- *Nukleationstemperatur*
Ein Schadensfall liegt vor wenn der vom Hersteller angegebene Wert unterschritten wird.
- evtl. *Wärmeleitfähigkeit* (nur falls vom Antragsteller / Gütezeichennutzer gewünscht)
Ein Schadensfall liegt vor bei einer Abweichung von mehr als $\pm 10\%$.

3.6.2.3 Durchführung der Messung

Vorgaben der Gütegemeinschaft PCM zur Festlegung der Temperaturrampe:

- *Basis der Messung*

Zunächst muss die Temperaturrampe für die Zyklisierung definiert werden. Dazu ist eine detaillierte Messung der Gesamtenthalpie und des Enthalpie-Temperatur-Verlaufs entsprechend den Güte- und Prüfbestimmungen und den Bestimmungen zur Durchführung der Messungen durchzuführen. Die Gesamtenthalpie wird nach den aktuell gültigen Vorgaben für die Dynamische Differenz Kalorimetrie (in Anlehnung an DIN EN ISO 11 357) ermittelt. Die bei der Initialmessung festgelegten Integrationsgrenzen müssen für alle Folgemessung beibehalten werden, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Diese Messung wird im weiteren Verlauf der Zyklisierung als Initialmessung (Zyklen 0) verwendet. Anhand der Messergebnisse werden die Umschalttemperaturen der Temperierung bestimmt. Eventuelle Haltezeiten sowie Mindest- und Höchsttemperaturen sind Herstellerangaben zu entnehmen.

Im Anschluss an die Initialmessung wird nun bis zu den jeweiligen Kontrollmessung zyklisiert. Die Zyklanzahl ist anhand gemessener Temperaturen in der Probe nachzuweisen.

- *Temperaturgrenzen*

Die Zyklisierung der PCMs erfolgt durch eine vorgegebene Abfolge von Heiz- und Kühlperioden, unter Umständen mit zwischenliegenden Haltephasen.

Um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, muss die Abfolge der Heiz- und Kühlperioden einem definierten Ablauf zwischen materialabhängig festgelegten Temperaturgrenzen folgen. Entscheidend ist, dass die Temperatur der Probe am vom Heiz-/Kühlelement entferntesten Punkt ausreichend weit vom Schmelzbereich entfernt ist, um einen vollständigen Zyklus zu gewährleisten.

Im Folgenden werden zwei mögliche Abfolgen der Heiz- und Kühlperioden festgelegt. Abweichende Grenzwerte können im Ausnahmefall durch die Gütegemeinschaft PCM e.V. erlaubt werden.

- a) *Grenzen relativ zur Peakbreite*

Erreicht der Punkt der Probe mit der größten Entfernung zur Heizfläche eine Temperatur von *mindestens dem 2,5-fachen*

der Peakbreite über der Offset-Temperatur der Heizkurve, gilt der Heizzyklus (evtl. nach einer vom Hersteller des PCMs geforderten Haltezeit) als abgeschlossen. Erreicht der Punkt der Probe mit der größten Entfernung zur Kühlfläche eine Temperatur von *mindestens dem 2,5-fachen der Peakbreite unter der Offset-Temperatur der Kühlkurve*, gilt der Kühlzyklus (evtl. nach einer vom Hersteller des PCMs geforderten Haltezeit) als abgeschlossen.

b) Grenzen absolut

Bei Materialien mit sehr breiten oder mehreren sich überlagernden Schmelzpeaks kann obige Definition zu unrealistisch großen Temperaturspreizungen führen. In diesen Fällen gilt: Erreicht der Punkt der Probe mit der größten Entfernung zur Heizfläche eine Temperatur von *mindestens 5 K über der Offset-Temperatur der Heizkurve*, gilt der Heizzyklus (evtl. nach einer vom Hersteller des PCMs geforderten Haltezeit) als abgeschlossen. Erreicht der Punkt der Probe mit der größten Entfernung zur Kühlfläche eine Temperatur von *mindestens 5 K unter der Offset-Temperatur der Kühlkurve*, gilt der Kühlzyklus (evtl. nach einer vom Hersteller des PCMs geforderten Haltezeit) als abgeschlossen.

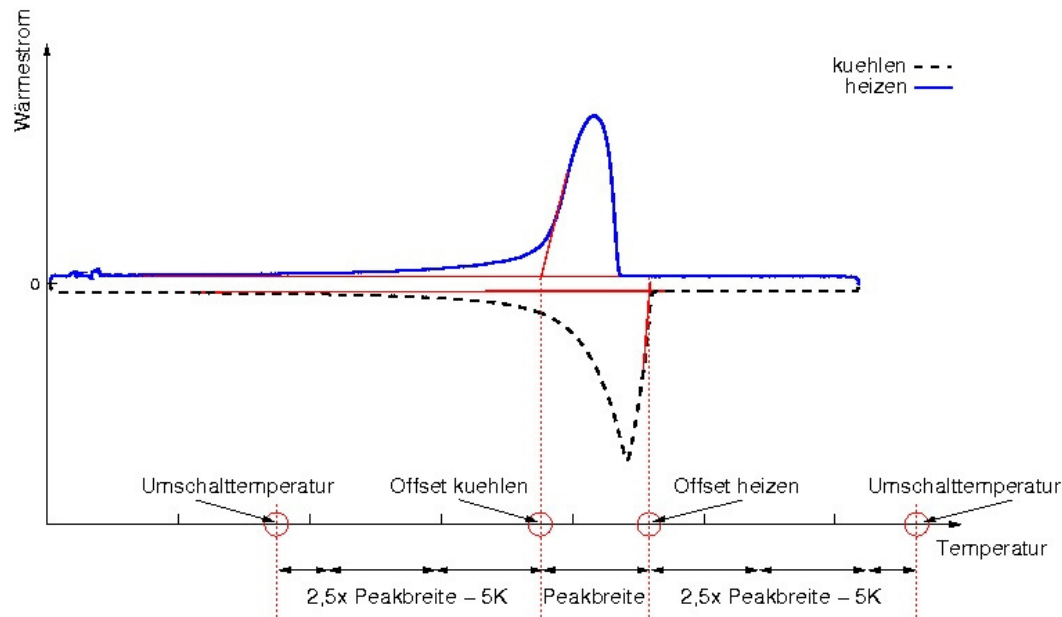


Abbildung 3.6.2.3.1: Definition der Peakbreite und daraus resultierende Umschalttemperaturen und maximale Antriebstemperaturen für die Zyklierung bei relativer Definition

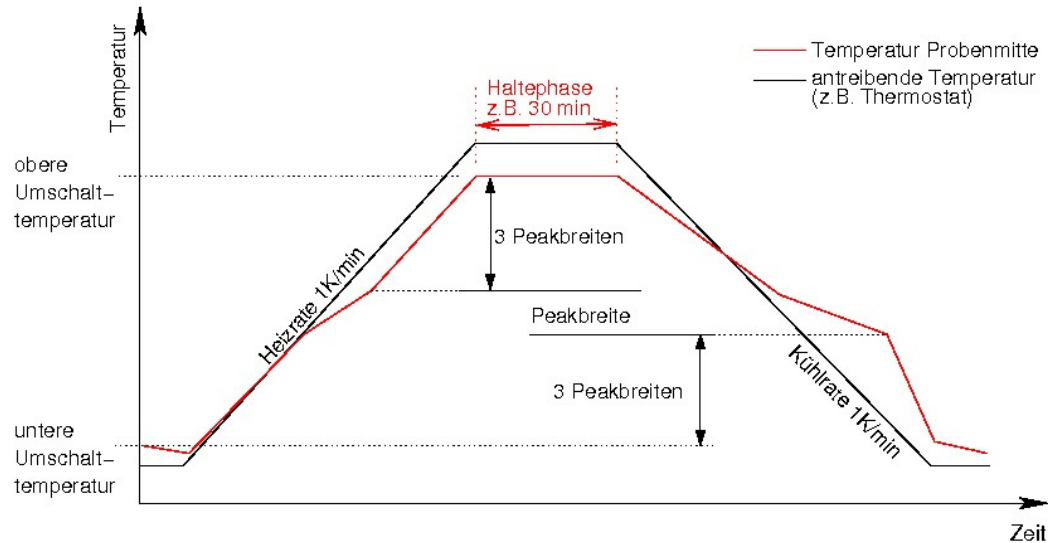


Abbildung 3.6.2.3.2: Beispiel eines vollständigen Zyklus mit Haltephasen

- *Messung der Probentemperatur*

Die Temperaturmessung erfolgt in der größten Entfernung zu den Temperierflächen. Bei Wärmeeintrag von mindestens zwei gegenüberliegenden Heizflächen über einen in der Probe mittig platzierten Temperatursensor, bei einseitigem Wärmeeintrag auf der der Heizfläche gegenüberliegenden Probenoberfläche.

- *Temperaturprogramm*

Als Heizrate wird 1 K/min ($\pm 0,1$ K/min) am Metallkontakt bzw. in der Badflüssigkeit empfohlen. Die Heizrate innerhalb der Probe ist jedoch immer geringer. Abweichende Werte insbesondere für beschleunigte Zyklisierung kann die Gütegemeinschaft PCM e.V. genehmigen. Darüber hinaus kann es bei manchen PCM notwendig sein, Haltezeiten einzuhalten, um dem PCM die Möglichkeit zur thermischen Relaxation zu geben. Hier müssen die Vorgaben der Hersteller berücksichtigt werden. Dies ist im Prüfprotokoll zu vermerken.

3.6.2.4 Inhalt des Prüfergebnisses und Prüfbericht

Über die Güte- und Prüfbestimmungen hinausgehende Vorgaben der Gütegemeinschaft PCM zu Inhalt des Prüfergebnisses und Prüfbericht:

Der Prüfbericht muss, soweit zutreffend, folgende Angaben enthalten:

1. Hinweis auf diese „Prüfgrundsätze für die Durchführung einer Erstprüfung bzw. Fremdüberwachung der Gütegemeinschaft PCM e.V.“
2. alle nötigen Angaben für die vollständige Identifizierung des untersuchten Materials
3. Präparation der Probekörper für Zyklisierung
4. Methode der Zyklisierung (Luft-, Flüssigkeit- oder Metallkontakt)
5. erreichte Klasse
6. Startmessung und Kontrollmessungen
 - a. bisher durchgeführte Zyklenanzahl
 - b. Präparation der Probekörper
 - i. Verfahren der Präparation der Probekörper
 - c. Bestimmung der Probendichte
 - i. Beschreibung des Messverfahrens
 - ii. Ergebnis
 - d. Bestimmung der gespeicherte Wärmemenge als Funktion der Temperatur
 - i. Auswahl der Probenbehälter
 1. Material und
 2. Größe
 - ii. Auswahl des Messverfahrens
 1. Verwendete Messmethode
 2. Typ des verwendeten Gerätes
 - iii. Durchführung der Messungen
 1. Temperaturbereich
 2. Messprogramm, Parameter des Temperaturprogramms, einschließlich Anfangstemperatur, Heizrate, Endtemperatur und Kühlrate
 3. Ergebnis der Überprüfung auf isotherme Messung
 - iv. Ergebnis
 1. Anzahl der Proben, Gewicht
 2. Messkurven und Ergebnis (Onset, Peak, Offset) der Einzelauswertung
gespeicherte Gesamtwärmemenge als Funktion der Temperatur in Tabellenform für den Heiz- und Kühlfall nach Mittelwertbildung über Einzelergebnisse bezogen auf die Probenmasse in J/g
7. Zyklisierung
 - a. Parameter des Temperaturprogramms, einschließlich Umkehrtemperaturen, maximale und minimale Temperaturen der Temperierflächen, Haltezeiten
 - b. Nachweis durchgeführte Zyklen (grafisch oder Messdaten)
8. Datum der Prüfungen

3.6.3 Wärmeleitfähigkeit

3.6.3.3 Durchführung der Messung

Vorgaben der Gütegemeinschaft PCM zur Durchführung der Messungen:

- *Anzahl der Proben und Messungen*

Pro Produkt sind mindestens 3 Proben zu untersuchen. Pro Probe ist mindestens 1 Messung durchzuführen.

Liegt bei einer der drei untersuchten Proben ein Schadensfall vor, dann werden noch einmal zwei weitere Proben untersucht.

Die Prüfung des Produkts hinsichtlich der geprüften Qualitätskriterien gilt dann als bestanden, wenn kein Schadensfall bei 3 durchgeführten Messungen bzw. maximal ein Schadensfall bei 5 durchgeführten Messungen festgestellt wurde.

3.7 Besondere Prüfbestimmungen für PCM-O

3.7.2 Phasenübergangstemperatur und gespeicherte Wärmemenge

Vorgaben der Gütegemeinschaft PCM zur Angabe bzw. Messung des Grads der Unterkühlung:

Die Eignung der Bestimmungsmethode zur Messung des Unterkühlungsgrades ist vom PCM-O abhängig. Die Eignung der Methode ist vom Fremdüberwachungsinstitut mit der Gütegemeinschaft PCM e.V. abzuklären.

3.7.3 Reproduzierbarkeit des Phasenübergangs

Vorgaben der Gütegemeinschaft PCM zur Prüfung der Dichtigkeit der Verkapselung:

Ein Schadensfall liegt vor wenn bei der rein optischen Prüfung ohne technische Hilfsmittel eine Undichtigkeit festgestellt werden kann.

4 Überwachung

4.2 Erstprüfung

Bei der Erstprüfung sind folgende Gütekriterien durch das Fremdüberwachungsinstitut zu prüfen:

- Phasenübergangstemperatur
- Gespeicherte Wärmemenge
- Zyklenstabilität
- Weitere optionale probenabhängige Eigenschaften, entsprechend Herstellerwunsch oder Vorgabe der Gütegemeinschaft RAL PCM (z.B. Wärmeleitfähigkeit)

4.3 Fremdüberwachung

Die Fremdprüfung findet mindestens alle zwei Jahre nach Verleihung des Gütezeichens statt.

Während der Fremdprüfung entnimmt der Fremdprüfer Proben der gütegesicherten Produkte und stellt diese dem Fremdüberwachungsinstitut zur labortechnischen Prüfung zur Verfügung. Es sollen dabei mindestens 5 Proben pro labortechnisch zu untersuchendem Produkt entnommen werden.

Die labortechnische Prüfung durch das Fremdüberwachungsinstitut soll nur an 10 % der gütegesicherten Produkte stattfinden, mindestens jedoch an einem Produkt. Die Auswahl der zu prüfenden Produkte soll von Fremdprüfung zu Fremdprüfung variieren.

Bei der Fremdprüfung sind folgende Gütekriterien durch das Fremdüberwachungsinstitut zu prüfen:

- Phasenübergangstemperatur
- Gespeicherte Wärmemenge
- Weitere optionale probenabhängige Eigenschaften, entsprechend Herstellerwunsch oder Vorgabe der Gütegemeinschaft RAI PCM (z.B. Wärmeleitfähigkeit)