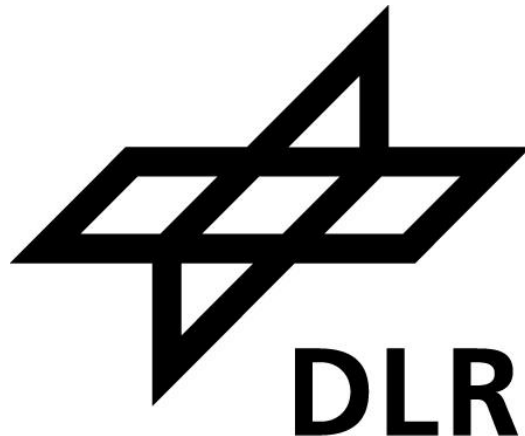


Studiengang: Sustainable Energy Competence (SENCE)

MASTERTHESIS



„Identifikation und Reduktion unterschiedlicher
systematischer Einflussgrößen auf die Messung von
Hochtemperatur-Wasserstoffpermeation an
Parabolrinnenreceivern“

Hannes Kraus



Vorgelegt durch: Hannes Kraus

Matrikelnummer:

Adresse:

Datum: 22.03.2024

Erstprüfer: Dr. Martin Brunotte

Hochschule für Forstwirtschaft Rottenburg

Kienzle Bau, Raum 6.11

72108 Rottenburg a.N

Zweitprüfer: Dipl.-Ing. Christoph Hilgert

Deutsches Luft und Raumfahrttechnikzentrum

Gebäude 3e

Linder Höhe

51147 Köln

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Technische Grundlagen und Stand der Technik.....	2
2.1	Sonnenwärmekraftwerke.....	2
2.2	Parabolrinnenkraftwerke	2
2.3	Receiverelement eines Parabolrinnenkraftwerks.....	3
2.4	Glas-Hüllrohr.....	4
2.5	Faltenbalg	5
2.5.1	Annulus-Vakuumisolierung.....	5
2.5.2	Receiverrohr	8
2.5.3	Wärmeträgermedium (HTF)	9
3	Permeationsprozess im Rohrreceiver.....	10
4	Mögliche Messverfahren zur Ermittlung der Permeationsrate.....	11
4.1	Messung des Druckanstiegs im System.....	11
4.2	Auswertung über ein Massenspektrometer	11
4.2.1	Sektorfeld Massenspektrometrie	11
4.2.2	Quadrupol Massenspektrometrie	13
4.3	Getter- Beladungsanalyse.....	14
5	Zielsetzung.....	15
5.1	Referenzen aus der Literatur.....	16
6	Versuchsaufbau und Versuchsvorbereitung.....	18
6.1	Vakuumentstand und Steuerungseinheit – PermRec	19
6.1.1	Anpassungen am Vakuum Teststand.....	20
6.1.2	Abgleich der Drucksensoren im System.....	24
6.1.3	Receiverrohr - adaptiertes Messobjekt.....	26
6.1.4	Transformatoraufbau der Impedanzheizung.....	29
6.1.5	Anpassungen am Transformator	30
6.1.6	Receiverrohr - Anpassungen.....	31

6.2	Kalibrierung des Lecksuchers und Kompensation von Kalibrierungsungenauigkeiten.....	33
6.2.1	Berechnung der theoretischen Wasserstoff - Leckrate am Testleck	35
7	Versuchsdurchführung	39
7.1	Indirekte Permeationsmessung	39
7.1.1	Messvorgehensweise.....	40
7.1.2	Temperaturverlauf im Vakuum	41
7.1.3	Berechnung der Permeationsrate anhand des Druckanstieges	44
7.2	Direkte Permeationsmessungen	45
7.3	Versuchsplanung	46
8	Mesergebnisse.....	47
8.1	Messreihe 1 - Initialisierungsmessungen.....	47
8.2	Messreihe 2 – Reduzierung der Messunsicherheiten des ASM-340 Lecksuchers	49
8.2.1	Test der Messwiederholbarkeit.....	50
8.2.2	Abweichungen zu Beginn einer Lecksucher-Messung mit dem Testleck.....	53
8.2.1	Anpassung der Messmethodik	56
8.2.2	Übertragung der Drift auf die direkte Permeationsmessung	56
8.2.3	Einfluss des Testleck-Spülvorgangs auf die Messwerte	57
8.2.4	Einfluss der Umgebungstemperaturen auf die Messunsicherheit	59
8.2.5	Untersuchung des Einfluss von Regenerationspumpen auf Messungen des ASM340-Lecksuchers.....	60
8.2.6	Abweichung durch fehlerhafte Kalibrierung des Lecksuchers.....	63
8.2.7	Zusammenfassung der Ergebnisse und Veränderung der Messabfolge.....	63
8.3	Messreihe 3 – Dynamischer Ausströmversuch.....	64
8.4	Unsicherheitsbetrachtung des dynamischen Ausströmversuches	68
8.5	Messergebnisse des dynamischen Ausströmversuches.....	69
8.5.1	Anpassung des Messablaufes.....	72

8.6	Versuchsablauf für eine reduzierte Messdatenverfälschung der direkten und der direkten Messung der Permeationsrate	74
8.6.1	Messvorbereitungen.....	74
8.6.2	Hintergrundleckage ermitteln	74
8.6.3	Einleiten von Wasserstoff.....	75
8.6.4	Kalibrieren des Lecksuchers	75
8.6.5	Überprüfung der Kalibrierung und des Driftverhaltens des Lecksuchers	76
8.6.6	Messung der direkten und indirekten Permeationstrate.....	76
8.7	Messreihe 4 - Abschließende Messung der Permeation.....	77
8.7.1	Hintergrundleckage des Druckabstiegsversuches.....	77
8.7.2	Messergebnisse der direkten und indirekten Permeation	78
8.1	Systematische Unsicherheitsbetrachtung nach GUM.....	80
8.1.1	Systematische Unsicherheitsbetrachtung der direkten Messmethode	81
	Systematische Unsicherheitsbetrachtung der indirekten Permeationsmessung ...	83
8.1.2	Übereinstimmung der Messverfahren.....	85
9	Résumé.....	86
9.1	Ausblick	87
10	Anhang.....	89
10.1	Inficon TL4 Prüfzertifikat.....	98
10.2	LabVIEW Bedienoberfläche für Graphen.....	99
10.3	LabVIEW Bedienoberfläche für Messwerte	100
10.4	Abkürzungsverzeichnis	101
	Formelzeichen	103
	Messgrößen und Unsicherheiten am Permeationsteststand	104

Abstract

Die Vakuumisolierung von Receiverrohren in Parabolrinnenkollektoren kann durch Hochtemperatur-Wasserstoff-Permeation aus der Wärmeträgerflüssigkeit beschädigt werden. Zur Vermessung der Wasserstoff-Permeation an Parabolrinnenreceivern wird ein Argon-Wasserstoff-Gasgemisches bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Labor-Testaufbau innenseitig durch ein Receiverrohr geleitet. Der isolierende Vakuumingraum des zu vermessenden Receiverrohrs wird dafür mit einem Vakuumanschluss adaptiert, während einer Messung wird der Receiver mit einer Impedanzheizung temperiert. Die Messung der Permeationsraten erfolgt entweder anhand des Druckanstieges im Vakuumingraum oder über ein angeschlossenes Massenspektrometer. Zur Homogenisierung der Messbedingungen wurde der Teststand bezüglich Temperaturdatenaufnahme, Heizungsregelung und thermischen Abstrahlungsverlusten überarbeitet. Für die Permeationsbestimmung über den Druckanstieg wurde eine an die Druckverhältnisse angepasste Berechnung der Durchschnittstemperatur des Vakuumingraums implementiert. Außerdem wurden Messdaten zur Bewertung der Messunsicherheit des Massenspektrometers mithilfe eines Testlecks erzeugt und der Teststand durch eine zusätzliche unabhängige Vergleichsmethode der Messwerte erweitert. Aus den über den Vergleich identifizierten systematischen Einflüssen auf die Messunsicherheit wurde eine verbesserte Messprozedur entwickelt. Durch die vorgenommenen Anpassungen konnten die Abweichungen zwischen den Messverfahren von eingangs 54 % auf 40 % gesenkt werden. Die verbleibende Abweichung zwischen den Messmethoden liegt nun in der Schnittmenge der kombinierten Messunsicherheiten beider Messmethoden.

1 Einleitung

Der weltweit steigende Energiebedarf und die damit einhergehende steigende Verwendung von fossilen Energieträgern treibt die globale Klimaerwärmung voran (Voss 2010). Daher ist die Forschung und Weiterentwicklung von nachhaltigen bzw. erneuerbaren Energieerzeugungsmethoden nötig. Diese reduzieren den Verbrauch von Kohle, Öl, sowie Gas und damit den klimaschädlichen Treibhausgasausstoß. Weitere Vorteile von erneuerbaren Energieträgern sind:

- Die genutzten Ressourcen: Sonne, Wind und Wasser sind abgesehen von Wetterschwankungen dauerhaft vorhanden und die Verfügbarkeit damit nicht von externen Faktoren oder Personen abhängig (Dillig und Karl 2014).
- Da Wind, Wasser und Sonne kostenlos zur Verfügung stehen, sind die Betriebskosten von erneuerbaren Energien geringer, sodass die Stromgestehungskosten perspektivisch insgesamt fallen (Voss 2010).
- Die Kraftwerke werden in Größe und Form den örtlichen Gegebenheiten angepasst, zudem findet eine lokale Wertschöpfung statt, die Arbeitsplätze und Steuern generiert (Valencia und Caspary 2008).
- Die Kraftwerke können nachträglich mit geringem Aufwand erweitert oder erneuert werden (Repowering) (bmwk 2024).

Für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland muss neben der herzustellenden Erzeugungsleistung auch das Verteilungsstromnetz auf die Belastung durch viele dezentrale Einspeisungen von Wind oder Solarparks, sowie die Bereitstellung hoher Stromabnahmemengen für Wärmepumpen und Nachladung von Elektroautos ausgelegt werden. Für die Herstellung einer Grundlastfähigkeit und Abschaltung der herkömmlichen Kraftwerke muss zudem die Speicherfähigkeit des Stromnetzes erhöht werden, um Erzeugungsschwankungen auszugleichen (Umweltbundesamt 2024) (EE gegen Klimakrise 2024; EE Vorteile Nachteile 2024).

2 Technische Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Sonnenwärmekraftwerke

Im Bereich der solaren Energieerzeugung kommen neben Photovoltaik sogenannte „Sonnenwärmekraftwerke“ oder „Concentrated Solar Power“ „CSP“ zum Einsatz. Diese bündeln die einfallenden Solarstrahlen durch Spiegel oder Linsen und konzentrieren sie dann auf eine aufnehmende Einheit, welche die thermische Energie aufnimmt und mithilfe von Wärmekraftmaschinen in elektrischen Strom umwandelt. Zum Ausgleich von Dunkelflauten, etwa während der Nachtstunden oder bei bewölktem Wetter, kann die Wärmeenergie in Wärmespeichereinheiten zwischengelagert und bedarfsorientiert abgegriffen werden (Pitz-Paal 2021; Lovegrove und Stein 2012).

2.2 Parabolrinnenkraftwerke

Parabolrinnenkraftwerke waren 2016 mit einem 83 % Anteil die weltweit am meisten eingesetzten CSP-Anlagen (Mohammed Quader und Steffen Stückrad 2016). Sie bündeln das einfallende Sonnenlicht mithilfe von parabelförmig gebogenen Spiegeln, den sogenannte „Solar Collecting Elements“, „SCE“ auf eine Brennnachse. In dieser Brennnachse wird ein wärmeenergieaufnehmender Receiver angebracht, welcher mit einem Wärmeträgermedium (englisch: Heat Transfer Fluid – HTF) durchströmt wird, damit die thermische Energie aufnimmt, abtransportiert und nutzbar macht. Die Parabolspiegel werden dabei meist auf einer Nord-/Süd-Achse angebracht und über den Tag stetig in ihrer Ausrichtung von Osten nach Westen der Sonne nachgeführt. Dadurch befindet sich der Receiver dauerhaft auf die Brennnachse des Parabolspiegels und kann die konzentrierte Solarstrahlung in Wärme und damit nutzbare Energie umwandeln. Die Wärmeenergie wird im Anschluss über eine Dampfturbine in elektrische Energie umgewandelt und in das Stromnetz eingespeist. Die erzeugte Energie kann jedoch auch in Salzscheidungsanlagen zwischengelagert werden um sie bei Dunkelflauten, beispielsweise nachts oder bei bewölktem Wetter nutzen zu können. Ist dies nicht ausreichend, oder werden Spitzenlasten abgerufen, welche die Leistungsfähigkeit des Solarfeldes überschreiten, gibt es zudem in vielen Anlage auch die Möglichkeit, das HTF durch zusätzliche Feuerung zu erhitzen und damit die Energieversorgung und die Netzstabilität konstant zu halten (Stippe 2023; Watter 2019).

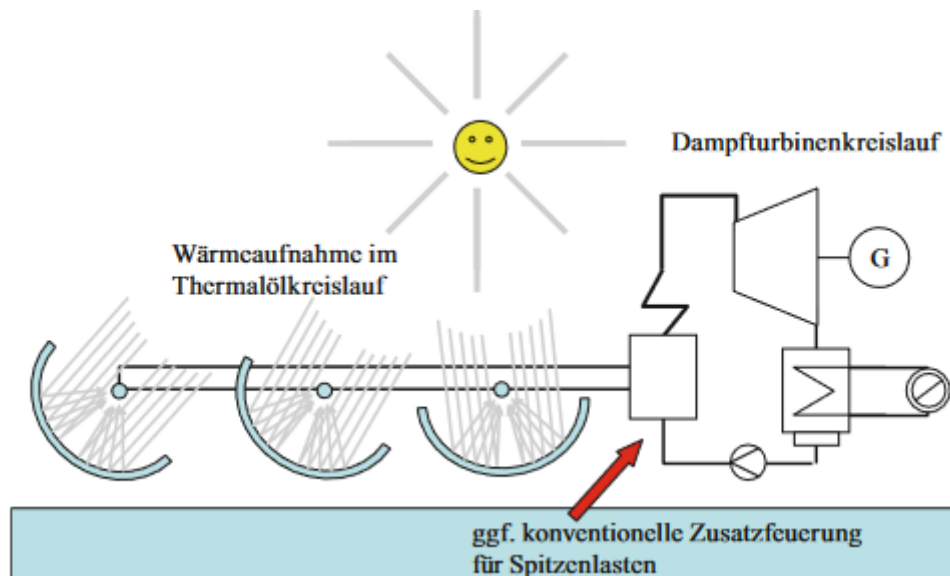


Abbildung 1: Prozessschaubild Parabolrinnenkraftwerk mit eingezeichneten Reflexionen der Solarstrahlung am Parabolrinnenreceiver (Watter 2019)

2.3 Receiverelement eines Parabolrinnenkraftwerks

Die in einem Parabolrinnenkraftwerk eingesetzten Receiverelement oder „Heat Collecting Elements“, kurz: „HCE“, bestehen aus einem Edelstahlrohr, welches von einem Glaszylinder umschlossen ist. Der Zwischenraum beider Röhren wird bei der Herstellung über einen Ansaugstutzen am Glas evakuiert und dieser im Anschluss verschmolzen um eine maximale Dichtheit des Systems zu erlangen. Der Zwischenraum wird daher Vakuum-Ringraum oder Annulus genannt. Aufgrund der Temperaturspanne von Umgebungstemperaturen bei Nacht und 393 °C im Betrieb des Parabolrinnenreceivers wird die dabei entstehende unterschiedliche thermische Expansion des Receiverstahls und des Glashüllrohrs durch Faltenbalge ausgeglichen.

Das HCE stellt das Bindeglied zwischen der solaren Einstrahlungsenergie und der entnommenen thermischen Energie dar, deshalb beeinflusst es den Wirkungsgrad der Anlage maßgebend. Aufgrund der Tatsache, dass Wasserstoff durch die Edelstahlwandung des Receivers hindurch permeieren kann, werden zudem im Ringraum sogenannte nicht verdampfbare Getter oder NEG (Non Evaporable Getter) eingesetzt. Diese bestehen aus einer Zirkoniumlegierung, können Wasserstoff aufnehmen und in ihre Atomstruktur einbinden, wodurch das Vakuum und damit die Isolationswirkung aufrechterhalten wird (Stippe 2023; Zhifeng Wang 2023; Price et al. 2008).

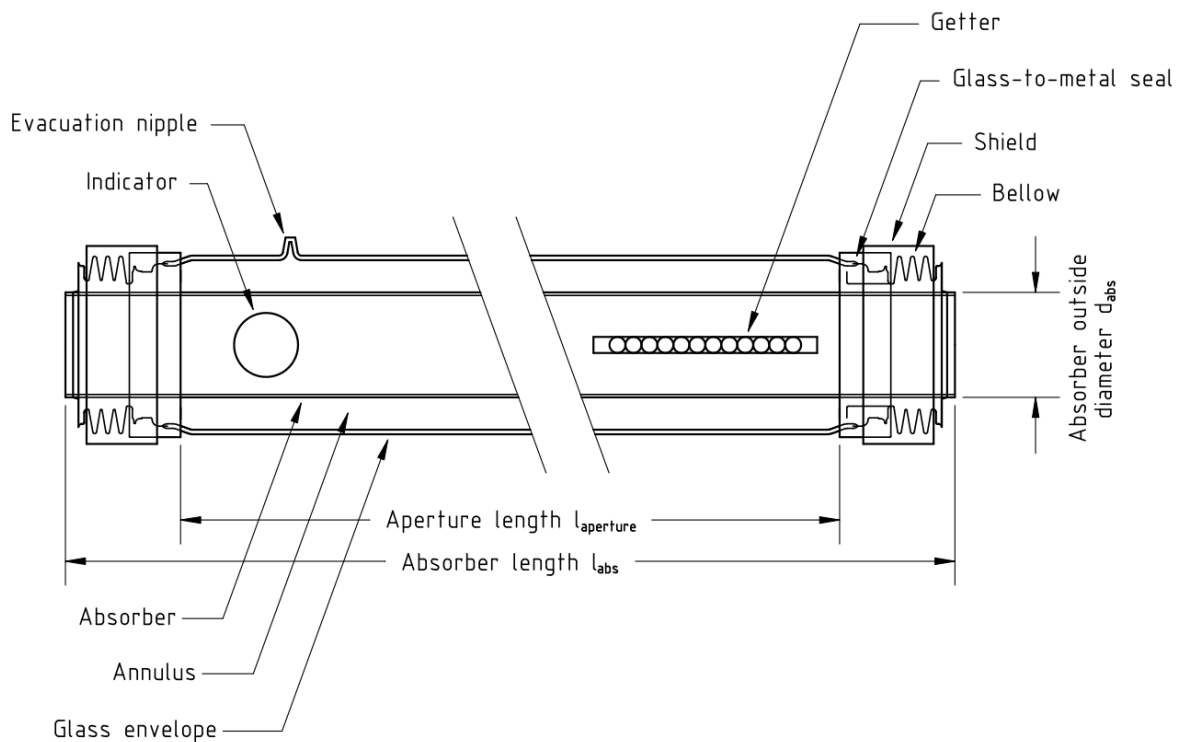


Abbildung 2: Schematische Ansicht eines Parabolrinnenreceivers (Price et al. 2008)

2.4 Glas-Hüllrohr

Das Glas-Hüllrohr (siehe: Glas Envelope in Abbildung 2) benötigt eine hohe thermische Stabilität, da es dem täglichen Temperaturwechsel von über 80 °C Betriebstemperatur tagsüber, sowie der niedrigeren Umgebungstemperatur bei Nacht standhalten muss. Als Bindeglied zwischen dem Glashüllrohr und dem Faltenbalg wird ein Ringblech aus einer Kowar-Legierung eingesetzt, welches die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Glases und des Faltenbalgs ausgleicht. Neben den thermischen Eigenschaften sind die Glashüllrohre den direkten Umwelteinflüssen wie Wind, Sonne, Regen, Staub und je nach Standort auch Sandstürmen ausgesetzt. Daher wird Borosilikatglas verwendet, welches diesen chemischen, sowie mechanischen Belastungen dauerhaft standhalten kann (PTR70 2024).

Ein Schlüsselfaktor für den Wirkungsgrad des Receivers ist die optische Durchlässigkeit des Glasrohres. Diese liegt für unbehandeltes Borosilikatglas bei 92 %. Durch das Gelesol-Verfahren kann jedoch auf der Innen- und Außenseite des Glases eine Antireflexionsschicht angebracht werden, welche die Strahlungsdurchlässigkeit auf über 97 % erhöht und zudem die mechanische Festigkeit verbessert (Zhifeng Wang 2023; PTR70 2024).

2.5 Faltenbalg

Der Faltenbalg (siehe: Bellow in Abbildung 2) dient als Ausgleichselement für die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Edelstahl-Receiverrohres und des Glashüllrohres. Er muss eine hohe Flexibilität und Ermüdungsfestigkeit aufweisen, jedoch auch beständig gegen hohe Temperaturen und chemische Einflüsse sein. Durch seine Faltenform besitzt dieses Bauteil eine sehr große Oberfläche, wodurch viel thermische Energie analog zu einer passiven Lamellenkühlung abgegeben wird. Daher ist der Faltenbalg möglichst klein auszulegen. Als Bindeglied zwischen dem Faltenbalg und dem Glashüllrohr wird ein Glas-Metall Dichtungsstück verwendet, welches mit dem Glas-Hüllrohr heißversiegelt und dem Faltenbalg verschweißt wird und die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien ausgleicht (Zhifeng Wang 2023).

2.5.1 Annulus-Vakuumisolierung

Der Vakuum-Ringraum (siehe: Annulus in Abbildung 2) zwischen dem Receiverrohr und dem Glashüllrohr bildet eine thermische Barriere und reduziert damit die Wärmeverluste des Receivers, während er von der Solarstrahlung durchdrungen werden kann (lediglich leichte Verluste durch Glasreflexionen und Transmissionen, siehe Kapitel 2.4.) Der Absolutdruck eines HCE liegt unter $2,33 \cdot 10^{-4}$ mbar und damit im Bereich der freien molekularen Strömung, wodurch Wärmeübertragungen im Bereich der Konvektion an Relevanz verlieren und hauptsächlich Strahlungsverluste auftreten (~99 %). Bei ansteigendem Druck im Ringraum verschiebt sich die Wärmeübertragung zunächst in den konvektiven und danach in den konduktiven Bereich. Dieser Verlauf ist in Abbildung 3 beispielhaft für eine Solel UVAC HCE bei einer Betriebstemperatur von 350 °C für die Gase Wasserstoff, Helium und Luft aufgetragen. Dabei stehen die durchgezogenen Linien für reale Messwerte und die Strichlinien für Extrapolationen der vorhandenen Messwerte (Menzel und Gomer 1964; Zhifeng Wang 2023; Price et al. 2008).

Abbildung 3 zeigt, dass die thermischen Verluste für Drücke unterhalb von 10^{-3} mbar nur geringe Unterschiede aufweisen, jedoch bei steigendem Druck ansteigende gasspezifische thermische Verluste auftreten. Dieser Effekt wird hervorgerufen, da die Wasserstoff- und Helium- Moleküle im Vergleich zu Luftmolekülen eine geringere Masse besitzen und dadurch bei gleicher Energiemenge eine höhere Geschwindigkeit aufweisen, wodurch die Wärmeleitfähigkeit dieser Gase bereits bei geringen Drücken höher ist als bei Luft. Aus diesem Grund liegen die thermischen Verluste eines

luftgefüllten Ringraumes mit 1,33 mbar bei 25 % von denen eines wasserstoffgefüllten Ringraumes (880 W/m vs. 220 W/m). Der Wasserstoff-Druckanstieg des Ringraumes folgt dem Diffusionsgesetz und strebt daher einen identischen H_2 Partialdruck auf beiden Seiten der Membran an. Dieser wird bei 1,33 mbar für Wasserstoff erreicht, weshalb letztlich kein weiterer Druckanstieg und keine weitere Erhöhung der thermischen Verluste auftritt (Price et al. 2008).

Der weitere Anstieg des thermischen Verlustes bei luftgefüllten Receivern zwischen 100 mbar und Umgebungsdruck 1013,25 mbar ist hingegen auf die Effekte der konvektiven Wärmeübertragung zurückzuführen. Dabei kollidieren die Moleküle nicht mit der gegenüberliegenden Wand, sondern aufgrund der hohen Teilchendichte untereinander, wodurch die thermische Energie von Molekül zu Molekül übertragen wird. Dieser Effekt tritt auf, wenn die mittlere freie Weglänge der Wasserstoffatome zwischen einem Stoß mit der Außenwand oder einem weiteren Molekül durch den Abstand der Gefäßwände bestimmt wird und nicht durch den Abstand der Gasmoleküle untereinander, wozu eine Mindestmenge an Molekülen und damit einem Mindestdruck nötig ist (Tec-science 2020).

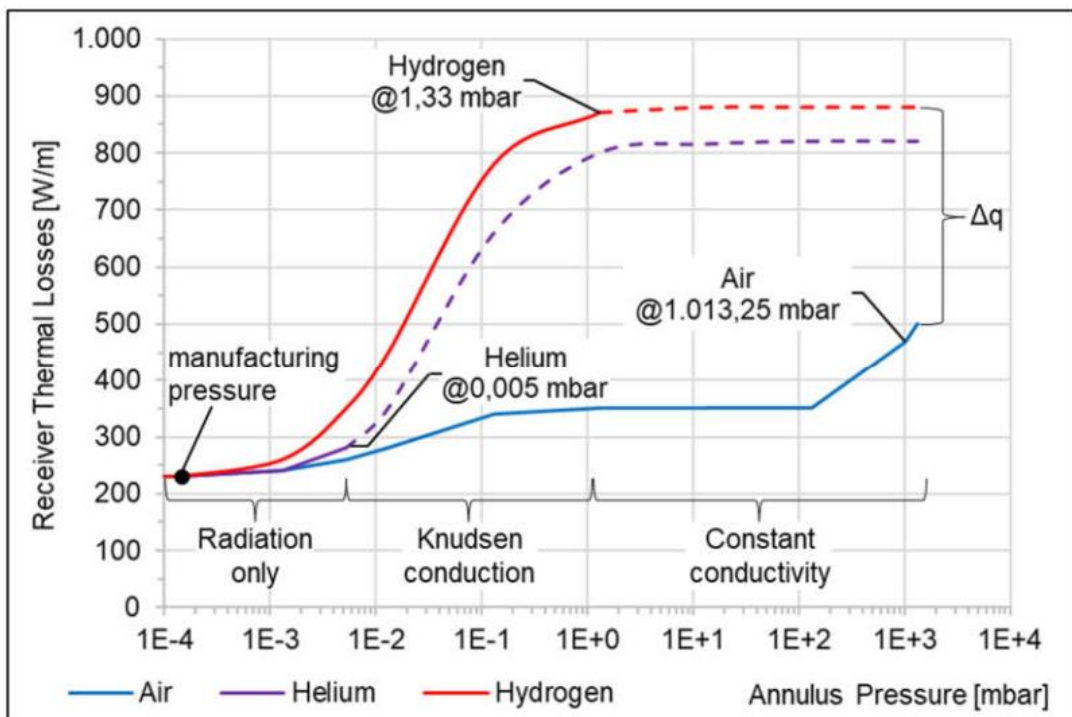


Abbildung 3: Isolationseigenschaften von Wasserstoff, Helium und Luft bei unterschiedlichen Drücken bei 350 °C Receivertemperatur am Beispiel eines SOLEL UVAC Cermet Receivers bei 1 m/s Windgeschwindigkeit und 35 °C Umgebungstemperatur (Price et al. 2008)

Abbildung 3 beschreibt damit die Problematik beim Betrieb von Parabolrinnenreceivern mit synthetischen Ölen aus Biphenyl und Diphenyloxid. Diese liegt in der Permeation von Wasserstoff durch das Edelstahl-Receiverrohr. Der Wasserstoff bewirkt bei Eindringen in den Vakuum-Ringraum einen Druckanstieg und damit eine gesteigerte Wärmeübertragung zwischen Receiverrohr und Glashüllrohr. Die dabei gemessenen thermischen Verluste bedingen bei geringen Druckanstiegen und Wasserstoffkonzentrationen im Annulus eine erhöhte Wärmeübertragung und damit höhere thermische Verluste als dies bei einem mit Luft bei Umgebungsdruck gefüllten Annulus der Fall wäre.

Um die thermischen Verluste auch bei hohen Standzeiten zu gewährleisten, werden Non Evaporable Getter aus einer Zirconiumlegierung eingesetzt. Diese können Wasserstoff aufnehmen und einspeichern, wodurch sie den Vakuumdruck im Annulus aufrechterhalten können, bis die Getter ihre maximale Wasserstoffkonzentration erreicht haben.

2.5.2 Receiverrohr

Das Receiverrohr nimmt die konzentrierte Solarstrahlung auf und wandelt sie in Wärmeenergie um. Zur Verbesserung der optischen Qualität des Konzentrators wird es so ausgelegt, dass der Durchmesser größer als die auftreffende Fokallinie des Parabolspiegels ist, sodass die gebündelte Solarstrahlung gänzlich auf das Absorberrohr trifft. Zur Reduzierung der Oberfläche und damit der thermischen Abstrahlungsverluste muss der Durchmesser jedoch auch möglichst klein gewählt werden. Gängige Durchmesser von Receiverrohren liegen daher im Bereich von 70 mm bei einer Spiegel-Öffnungsweite von 5 bis 6 Metern und einer Receiverlänge von 4 Metern (Watter 2019).

Die maßgebenden Eigenschaften für die Umwandlung der auftreffenden Solarstrahlung in Wärme in einem Receiverrohr sind eine hohe Absorbtiionsrate der einfallenden Solarstrahlung sowie eine niedrige Emissivität bei Temperaturen im Bereich von 400 °C. Um dies zu gewährleisten muss das Material des Receiverrohres die einfallende Solarstrahlung effizient aufnehmen, eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen und die thermische Energie verlustarm an das HTF übertragen. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften können zudem Beschichtungen auf das Receiverrohr aufgebracht werden (kuckelkorn 2016a; Zhang 2000; Fang 2011).

An der Außen- und Innenfläche des Stahlrohres wird produktionsseitig meist eine spektralselektive Beschichtung angebracht, welche einen hohen Absorptionsgrad im kurzwelligigen UV- beziehungsweise einen niedrigen Emissionsgrad im Nahinfrarot-Wellenlängenbereich hat. Durch die Beschichtungen werden die kurzwelligeren Licht- und UV-Strahlen der Sonne verbessert aufgenommen, während die Emission der langwelligigen Infrarotstrahlung reduziert wird, wodurch der Wirkungsgrad steigt. Die Beschichtungen bewirken für den am häufigsten verwendeten Receiverstahl (Werkstoff Nr.1.4541) bei einer Receivertemperatur von 400 °C Absorbtiionsraten von über 95 % während die Emissionsraten bei 10 % liegen (Reich und Reppich 2018). Diese Werte wurden in einer Untersuchung des verwendeten Receivers (Schott PTR70 Gen3) am spanischen DLR-Forschungsstandort in Almería durch Testreihen bestätigt (Caron und Röger 2016; Fang 2011).

Neben den thermischen Eigenschaften spielt die Wasserstoffbarriere des Receiverstahles eine Rolle für den Betrieb eines Parabolrinnenkraftwerks, da die Permeabilität von Wasserstoff in Stahl mit steigender Temperatur zunimmt (Russel H. Jones, George J. Thomas 2024). Daher kann unterhalb der spektralselektiven Beschichtung eine zusätzliche Barrierschicht, beispielsweise aus Aluminiumoxid, aufgebracht werden. Diese ist unter 0,1 μm dick, reduziert die Wasserstoffpermeation jedoch um bis zu 99 % im Vergleich zu einem nicht beschichteten Edelstahl. Die Reduktion hängt dabei von der Zusammensetzung und Dicke der Beschichtung ab (Hollenberg et al. 1995; Benz 2024).

2.5.3 Wärmeträgermedium (HTF)

Das HTF wird von einer Umwälzpumpe durch das Parabolrinnenkraftwerk gepumpt, nimmt dabei die Wärme der HCEs auf und transportiert diese in einen Kraftwerksblock, der die thermische Energie mithilfe einer Turbine in elektrische Energie umwandelt, oder in thermischen Speichern einspeichert. In den meisten CSP- Parabolrinnen Anlagen wird als HTF die eutektische Mischung aus 74 % Biphenyl und 26 % Diphenyloxid genutzt. Sie weist bis zu einer Maximaltemperatur von 393 °C gute Haltbarkeits- und Fließbedingungen auf. Allerdings wird sie bei höheren Temperaturen chemisch instabil, wodurch es zu Ausgasungen kommt. Ein Teil des abgespaltenen Gases (Wasserstoff) kann in den Ringraum permeieren und wird dort von den Gettern aufgenommen, bis diese gesättigt sind. Anschließend beginnt der Druck im Annulus zu steigen (Beckers und Glatzmaier 2018).

Um die Wasserstoffpermeation zu umgehen kann beispielsweise geschmolzenes Salz, oder ein Wärmeträgermedium verwendet werden, dies birgt jedoch weitere Herausforderungen. Geschmolzenes Salz ist sehr korrosiv, daher muss die Korrosion jeglicher metallischen Verbindungen genau überwacht und diese gegebenenfalls regelmäßig ausgetauscht werden, da andernfalls korrodiertes Material in den HTF-Kreislauf gelangen und diesen beschädigen kann, oder Leckagen im System auftreten (Herrmann et al. 2004).

3 Permeationsprozess im Rohrreceiver

Die Permeation von Wasserstoff aus dem Rohrreceiver in den Vakuum-Ringraum ist ein langsamer und stetiger Prozess, der laut Gallucci in insgesamt 7 Einzelprozesse aufgeteilt werden kann: (GALLUCCI et al.)

1. Adsorption der H₂-Moleküle an der Innenfläche des Receivers (Permeatseite)
2. Dissoziation der H₂-Moleküle an der Innenfläche des Receivers (Permeatseite)
3. Dissoziation des chemisorbierten H₂-Moleküls in die atomare Form H
4. Einbinden der H-Atome in das Metallgitter
5. Diffusion der H-Atome von der Permeatseite auf die Ringraumseite
6. Reassoziaton der H-Atome zu H₂-Molekülen auf der Receiveroberfläche
7. Desorption der H₂-Moleküle vom Receiverstahl in den Ringraum

Der Permeationsprozess startet mit dem Adsorbieren von freien H₂-Molekülen im System an der metallischen Oberfläche des Receivers, dabei reichern sich die Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche des Stahls an. Im Anschluss werden die Wasserstoffmoleküle in aktive Wasserstoffatome aufgespalten und in die atomare Gitterstruktur des Edelstahles eingebunden. Sobald der Stahl seine Wasserstoff-Kapazitätsgrenze überschreitet, kommt es zur Diffusion der H-Atome durch den Receiverstahl indem die H-Atome auf der Ringraumseite des Receiverstahls reassoziieren. Dabei gehen sie wieder eine molekulare Bindung zu H₂-Atomen ein und setzen sich an der metallischen Oberfläche des Receivers ab. Bei weiter fortschreitender Permeation wird die Receiveroberfläche gesättigt, sodass es zur Desorbierung und damit zur Abscheidung der Wasserstoffmoleküle in den Ringraum kommt (GALLUCCI et al.; König 2022).

Damit stellt der Kernprozess der Permeation eine Diffusion da, die durch den H₂-Partialdruckunterschied zwischen Receiverinnenseite und dem Vakuum-Ringraum hervorgerufen wird und bei der der Receiverstahl eine Barriere darstellt. Dies lässt nach Karl Jousten eine näherungsweise Bestimmung der Diffusion durch das zweite Fick'schen Gesetz zu (Markus Hanika 2024; Karl Jousten 2018).

Sowohl Wasserstoff als auch Helium permeieren aus der Umgebungsluft durch das Glashüllrohr in den Annulus. Die Permeationsraten von Wasserstoff durch Glas liegt jedoch für die Messbedingungen um mehr als 4 Größenordnungen unterhalb der Permeationsrate, weshalb der Einfluss weniger als 0,1 % der Permeationsrate ausmacht und vernachlässigt wird (Price et al. 2008).

4 Mögliche Messverfahren zur Ermittlung der Permeationsrate

Für die Messung der Permeation wird das Stahlrohr des Receivers als Membran angesehen, die abhängig von den Umgebungsbedingungen (H_2 -Partialdruck im Receiverrohr, H_2 -Partialdruck im Annulus, Temperatur) einen bestimmten H_2 -Stoffstrom zulässt, was in Kapitel 3 beschrieben wird.

4.1 Messung des Druckanstiegs im System

Bei Messungen in einem abgeschlossenen System bedeutet die Permeationsrate, dass der Vakuumdruck im Annulus aufgrund der zusätzlichen H_2 -Atome ansteigt. Dieser Druckanstieg kann mittels Drucksensoren gemessen und mithilfe der idealen Gasgleichung die durchschnittliche Permeationsrate berechnet werden.

4.2 Auswertung über ein Massenspektrometer

In der Norm DIN 1779 werden zudem zwei Möglichkeiten der Permeationsmessungen über massenspektrometrische Erfassung bei unter Vakuum stehenden Prüfobjekten angegeben. Beide nutzen eine Turbomolekularpumpe um den permeierten Wasserstoff anzusaugen und durch das Massenspektrometer auszuwerten (DIN_EN_1779).

4.2.1 Sektorfeld Massenspektrometrie

Die nutzerfreundlichere Messmethode bilden Lecksucher mit einem integrierten Sektorfeld-Massenspektrometer. Dabei wird das Gas zunächst erhitzt ionisiert, sodass es über einen Permanentmagneten abgelenkt werden kann. Die Ablenkung hängt dabei von der atomaren Masse sowie der Atomladungen ab, wodurch es zu einer Separierung der unterschiedlichen Stoffe kommt. Über eine verstellbare Lochblende kann der gewünschte Ionenstrahl gefiltert werden, sodass gezielt einzelne Gase ausgewertet werden. Der Vorteil eines solchen Sektorenfeld-Massenspektrometers liegt in dem robusten und kostengünstigen Aufbau. Die Messdaten können in unterschiedlichen Zieleinheiten ausgegeben werden und müssen daher nicht weiter umgerechnet werden. Da für Leckagemessungen hauptsächlich die Gase Wasserstoff mit der Masse $2u$, sowie die Heliumisotope 3He mit $3u$ und 4He mit $4u$ verwendet werden, sind diese Messgeräte auch speziell auf diese Gase maximiert und ausgelegt.

Für eine Leckagemessung zählt jedoch die Frage, ob und in welcher Größenordnung eine Leckage vorhanden ist und nicht die genaue Bestimmung des Leckstroms. Deshalb muss die Genauigkeit dieses Messverfahrens verifiziert werden (Vacuum 2024; Linne).

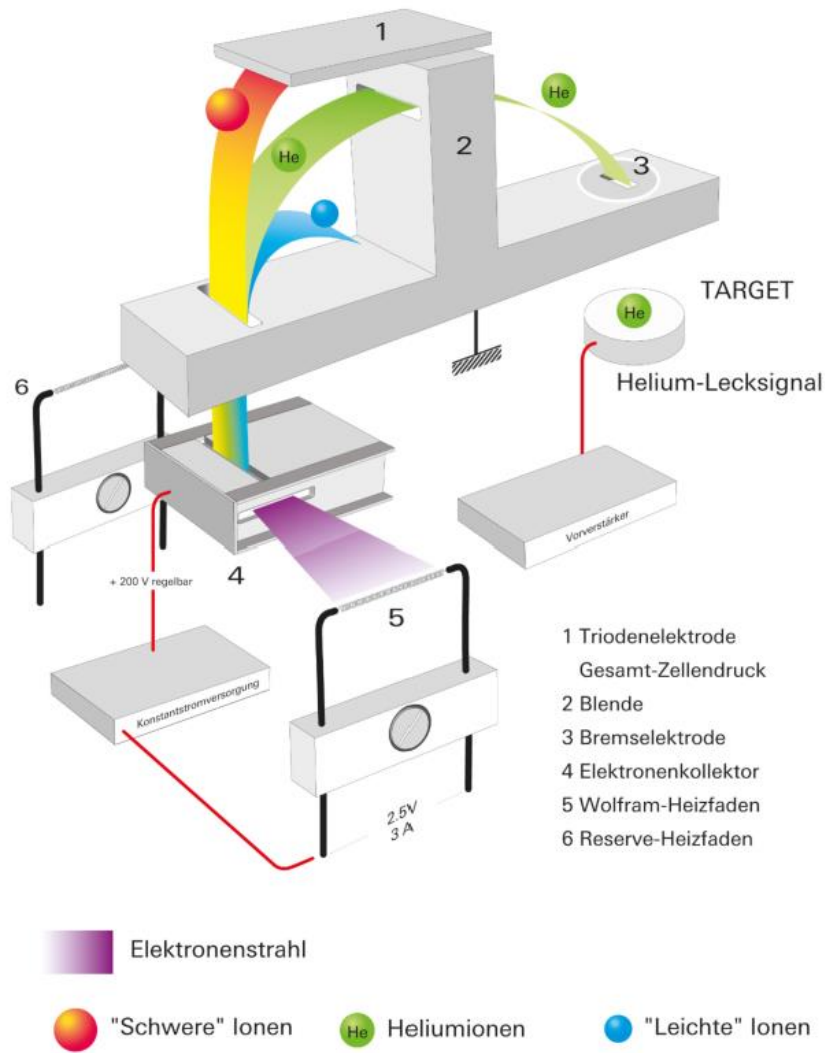


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Sektorenfeld-Massenspektrometers (Vacuum 2024)

4.2.2 Quadrupol Massenspektrometrie

Die Alternative im Bereich der Massenspektrometrie bilden Quadrupol-Massenspektrometer. Diese verwenden 4 quadratisch angeordnete Rundstäbe, welche zur Ablenkung der Ionen elektrisch gepolt werden. Dabei besitzen die jeweils gegenüberliegenden Stäbe die gleiche Polung, sodass sich ein elektrisches Quadrupol-Feld ergibt. Analog zu den Sektorfeld-Massenspektrometern wird das Gas zunächst ionisiert und anschließend in axialer Richtung in das Quadrupolfeld eingebracht. Durch die Gasgeschwindigkeit in Verbindung mit den elektromagnetischen Feldern um die geladenen Stäbe des Massenspektrometers werden die Einzelbestandteile des Gases in eine Helix-förmige Bewegung gebracht. Die Amplitude dieser Helix ist dabei abhängig von dem elektromagnetischen Feld, welches durch die Ladung der Rundstäbe erstellt wird, der Teilchenladung, sowie deren Masse. Mit einem Quadrupol-Massenspektrometer ist es daher möglich, unterschiedliche Gase mit einer Messunsicherheit von bis zu 5 ppm zu messen. Allerdings kann es bei dieser Art der Massenspektroskopie zum Zerfall verschiedener Moleküle kommen, wodurch sich beispielsweise Luftfeuchtigkeit durch die zerfallenden H_2O Atome auf das Wasserstoff-Messergebnis auswirken können (Vacuum 2016).

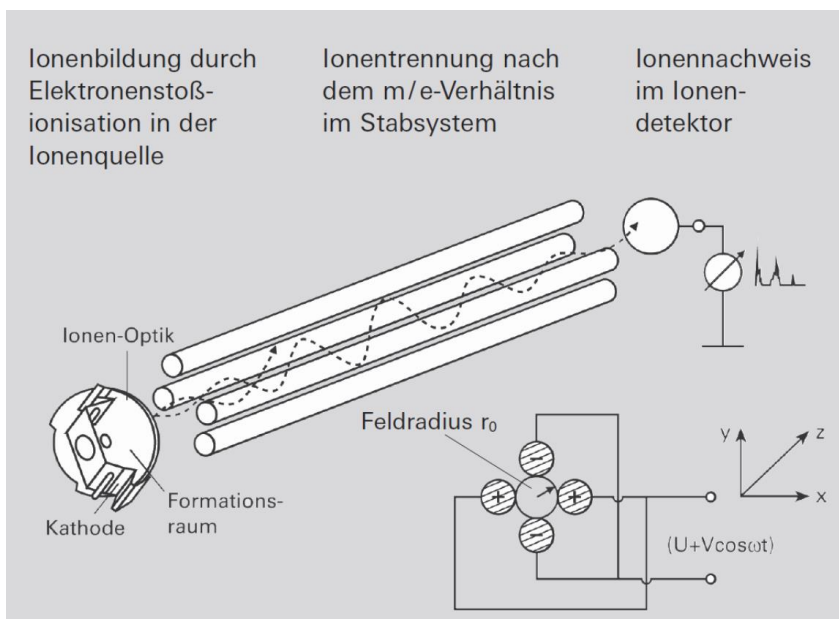


Abbildung 5: Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers (Vacuum 2016)

4.3 Getter- Beladungsanalyse

Eine weitere Möglichkeit der Messung von Permeationsströmen im HCE stellt die Beladungsanalyse der Getter dar. Dabei werden die Getter eines Receiverrohres unter Vakuum ausgeheizt und desorbiert um einen unbeladenen Zustand herzustellen. Im Anschluss wird das System evakuiert und die Getter aktiviert. Bei Zustandekommen eines Permeationsstromes halten die Getter entsprechend ihrer Sättigungskurve das Vakuum zunächst konstant, verlieren jedoch bei steigender Wasserstoffmenge im Gettermaterial an Aufnahmekapazität. Über die Aufnahmekapazität des eingebrachten Gettermaterials im Zusammenhang mit der Versuchsdauer kann auf die Permeationsrate geschlossen werden. Dieses Messverfahren ist jedoch für den vorhanden Messaufbau nicht ideal, da die Getter für jeden Versuch neu ausgeheizt und desorbiert werden müssten (ramesham 1978; Glasbrenner 1991).

5 Zielsetzung

Das Zwischenziel dieser Arbeit stellt die Inbetriebnahme und Verbesserung des vorhandenen Permeationsteststandes im QUARZ Labor des DLR Köln dar.

Da die Permeation ein langsamer Prozess ist, welcher nicht z. B. an einem einzelnen Tag abschließend gemessen werden kann, muss der Teststand darauf ausgelegt sein, einen autonomen Testbetrieb ggf. auch über mehrere Tage zu ermöglichen. Dazu soll das vorhandene LabVIEW-Programm verbessert und erweitert werden, sodass es in der Lage ist, die Systemparameter zu steuern und eine kontinuierliche Aufzeichnung der erfassten Messdaten zu gewährleisten.

Um eine konstante Wasserstoffpermeation im Receiverrohr zu gewährleisten ist eine stationäre Temperatur mit einer möglichst homogenen Temperaturverteilung über die Receiverlänge nötig. Aus der vorangegangenen Masterarbeit von Timo König geht hervor, dass die größten thermischen Verluste an den Enden des Receiverrohres auftreten. Um die gewünschte Durchschnittstemperatur von 393 °C herzustellen, muss daher in der Mitte des Receivers die Temperatur oberhalb der Zieltemperatur von 393 °C liegen. Durch eine verbesserte Isolierung und Gegenheizungen an den Receiverenden soll die Homogenität der Temperaturverteilung über die Receiverlänge gesteigert werden (König 2022).

Die Wasserstoffpermeation wird am Teststand indirekt durch den Druckanstieg nach Abtrennen der Vakuumpumpe und direkt durch einen ASM340-Lecksucher der Firma Pfeiffer Vakuum mit einem integrierten Sektorenfeld-Massenspektrometer ermittelt.

Die Daten der vorherigen Masterarbeit an dem verwendeten Teststand zeigen eine durchschnittliche Abweichung von $60,5 \% \pm 2,11 \%$ zwischen den Messergebnissen der direkten und indirekten Permeationsmessung (König 2022). Als Hauptziel der jetzt vorliegenden Arbeit sollen die beiden Messverfahren miteinander abgeglichen, die systematischen Messunsicherheiten nach Möglichkeit identifiziert und reduziert werden. Dafür wird zunächst eine Initialisierungsmessreihe durchgeführt, anschließend Verbesserungen am Teststand umgesetzt und der Gesamteinfluss der Verbesserungen in einer abschließenden Messreihe verifiziert.

Zur Verbesserung der Druckanstiegsmessung soll die Berechnung der mittleren Temperatur im Vakuum-Ringraum überarbeitet werden, welche direkten Einfluss auf die Umrechnung des Druckanstieges in einen Stoffstrom hat.

Zur Reduzierung der Messunsicherheit der direkten Messung soll der Lecksucher zunächst mit einem externen, speziell auf Wasserstoff ausgelegten Testleck kalibriert und Versuche zur Reproduzierbarkeit und Messstabilität des Lecksuchers durchgeführt werden. Als zusätzliche Kalibrierungsmethode soll dem Versuchsaufbau ein dynamischer Ausströmversuch hinzugefügt werden, der durch eine definiert ausströmende Gasmenge aus einem Stickstoff-Wasserstoffgemisch (95/5) einen Stoffstrom analog zu einer Permeationsstrom erzeugt und damit unabhängige Bewertung der Messunsicherheit des Lecksuchers ermöglicht.

Zur weiteren Reduzierung der Messunsicherheit soll zudem ein Messablauf ermittelt werden, welcher aufgrund einer verbesserte Abfolge der einzelnen Messschritte die systematischen Messunsicherheiten reduziert und diese in einer abschließenden Messreihe angewendet werden.

Aufgrund der generierten Messergebnisse sollen abschließend weitere Verbesserungsmöglichkeiten des Testaufbaus detektiert und eine Einschätzung zum operativen Mehrwert gegeben werden.

5.1 Referenzen aus der Literatur

Die Permeabilität von Wasserstoff in dem verwendeten Edelstahl ist durch verschiedene Veröffentlichungen bekannt, (MARCHI et al. 2007; Xiukui et al. 1989; ResearchGate 2024) ebenso wie die Einflüsse von Barrierebeschichtungen (Wetegrove et al. 2023; Li et al. 2012; kuckelkorn 2016b; Benz 2024; Van Deventer).

Die Arbeit von Li und Wang befasst sich mit der Wasserstoffpermeation durch austenitische Stähle mit der Bezeichnung DIN EN 1.4301 und einer Materialstärke von 2,5 mm. Die Arbeit bezieht sich jedoch auf die Verwendung von geschmolzenem Salz und nicht von Öl als HTF bzw. Permeaträger, weshalb die Arbeitstemperaturen anstatt bei 393 °C zwischen 450 °C und 550 °C liegen (Li et al. 2012).

Am DLR-Institut für Future Fuels in Köln wird ein weiterer Teststand für die Vermessung der Hochtemperatur-Wasserstoffpermeation an Rohrreivern betrieben. Dieser vermisst ein Receiverrohr der Fa. Schott, welches auf eine Länge von 45 cm gekürzt wurde. Für diesen Aufbau wurde mit dem dynamischen Ausströmversuch eine zusätzliche Methode entwickelt um die am Lecksucher gemessenen mit den realen Ausströmraten zu vergleichen, die in der vorliegenden Arbeit Anwendung findet (Rick 2023).



Die vorangegangene Masterarbeit von Timo König befasst sich mit dem Aufbau und der Inbetriebnahme des Permeationsteststandes (König 2022). Sie dient als Grundlage der vorliegenden Masterarbeit. Aufgrund verschiedener Anpassungen am Teststand musste jedoch vor Versuchsbeginn die Funktion des Messaufbaus wiederhergestellt werden.

6 Versuchsaufbau und Versuchsvorbereitung

Dieses Kapitel befasst sich mit den einzelnen Komponenten des Messaufbaus und deren Zusammenwirken, wobei zusätzlich auf die in dieser Arbeit vorgenommenen Veränderungen und deren Einflüsse eingegangen wird. Der Versuchsaufbau war vor der Überarbeitung nur teilweise funktionsfähig, sodass eine korrekte Funktionsweise zunächst sichergestellt werden musste. Im Anschluss konnten weitere Veränderungen umgesetzt werden, um die Durchführung von Langzeit-Messreihen zu ermöglichen und das System zu verbessern.

Der Gesamtversuchsaufbau ist in Abbildung 6 dargestellt. Er besteht aus drei Baugruppen, dem zu vermessenden und adaptierten Receiverrohr (rot), der elektronischen Heizungssteuerung „TrafoRec“ (gelb) sowie der Steuer- und Messeinrichtung „PermRec“ (grün). Jedes dieser Elemente des Versuchsaufbaus besitzt eigene Aufgaben, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

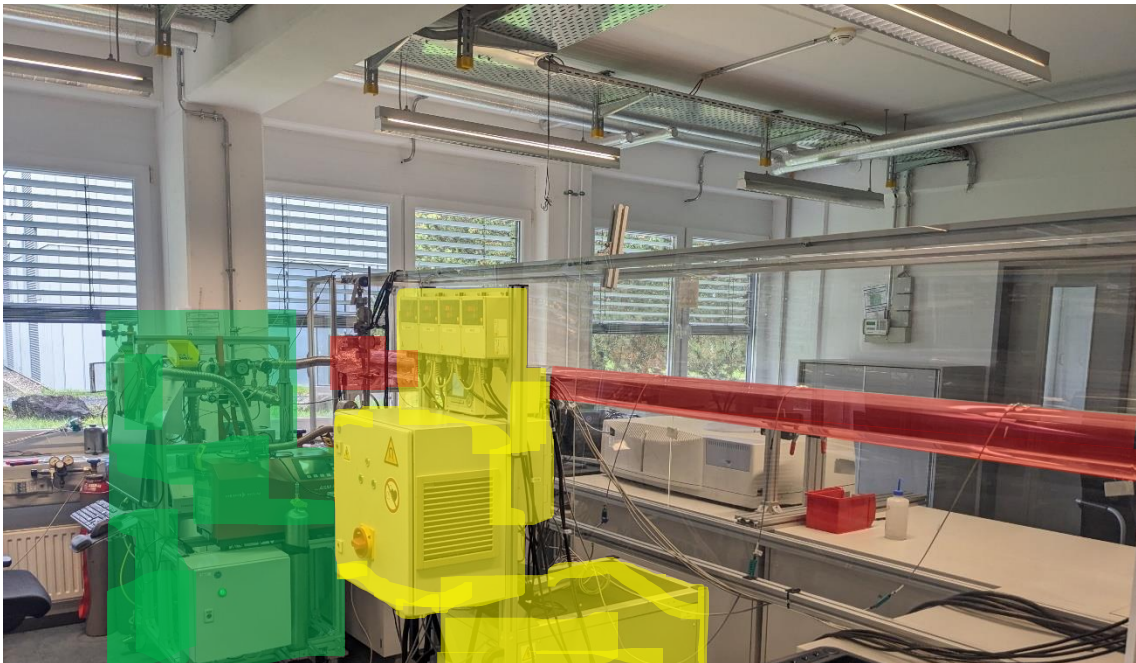


Abbildung 6: Messaufbau mit eingefärbten Baugruppe. grün: Vakuummesstank und Messcomputer zur Steuerung und Datenaufzeichnung (PermRec), gelb: Heizungssteuerung (TrafoRec) rot: zu vermessendes Receiverrohr

6.1 Vakuumteststand und Steuerungseinheit – PermRec

Der Vakuum-Teststand besteht aus einem Hochvakuum-Messaufbau, der in Abbildung 7 schematisch dargestellt ist. Neben der Messeinrichtung verfügt der Aufbau zusätzlich über einem Messcomputer zur Steuerung und Datenaufzeichnung der Versuche. Der Messaufbau besitzt mehrere hochauflösende kapazitive Drucksensoren: PI1 für die Messungen zwischen 10^{-3} bis 1,1 mbar mit einer Messungenauigkeit von $\pm 0,2 \%$ vom maximalen Messwert FS, PI2 für Messungen von 10^{-5} bis 0,11 mbar mit einer Messungenauigkeit von $\pm 0,5 \%$ von F.S. und PI4 für Messungen zwischen 1,1 und 1100 mbar mit einer Messungenauigkeit von 0,2 % bezogen auf F.S. Dadurch kann das Druckspektrum für die indirekten Messungen mit einer maximalen Messungenauigkeit von 0,5 Prozent abbilden (CMR363 2024; CMR365 2024; CMR361 2024). Zudem ist ein weiterer Full-Range-Drucksensor PI3 zur Gesamtüberwachung des Systems eingebaut. Dieser ist jedoch mit 30 % Messungenauigkeit nicht ausreichend für die Messungen und dient nur zur Orientierung und Plausibilitätsprüfung der anderen Sensoren (PKR261 2024). Die Drucksensoren werden mithilfe von zwei TPG362 Mess- und Steuergeräten betrieben und die Daten an den Messcomputer weitergegeben (KRP). Der Messaufbau verfügt zudem über eine Turbomolekularpumpe (TMP 2024), welche für den vorhandenen Messaufbau ein Hochvakuum von bis zu 10^{-6} mbar erzeugen kann (Erfahrungswert aus den Versuchsreihen) und einen ASM340-Lecksucher mit integriertem Sektorenfeld-Massenspektrometer für die Detektierung von Wasserstoff-Stoffströmen. Zusätzlich zum Vakuumsystem ist ein Drucksensor für Drücke bis 16 bar absolut und einer Messungenauigkeit von $0,05 \%$ * F.S. verbaut, welcher beim Eindosieren externer Gase eingesetzt wird. Dieser ist- in Abbildung 7 nicht dargestellt, wird in Abbildung 10 auf S. 22 jedoch als Drucksensor PI6 abgebildet (Keller Pressure).

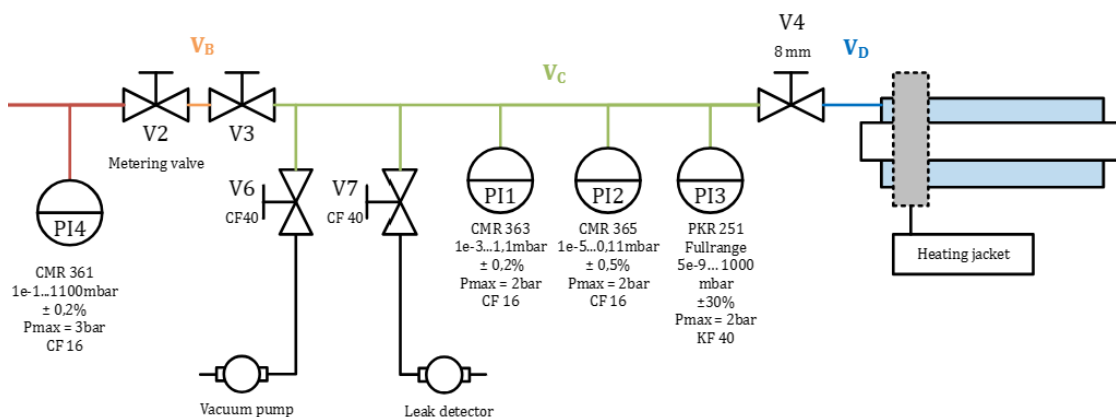


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Vakuummessaufbaus vor der Überarbeitung des Teststandes, es fehlt Drucksensor PI6

Zur Steuerung und Datenaufnahme der Sensoren des Teststandes ist ein Messcomputer mit einem LabVIEW Messprogramm vorhanden. Das Programm führt die generierten Messdaten zusammen und zeigt diese in Graphen an. Und speichert sie sekundlich in einer TXT-Datei ab, welche im Anschluss mit „Matlab“ oder „Excel“ ausgewertet werden kann. Zudem steuert es auch die Heizleistung des Teststandes, indem es entsprechende Steuersignale an die Heizungssteuerung schickt.

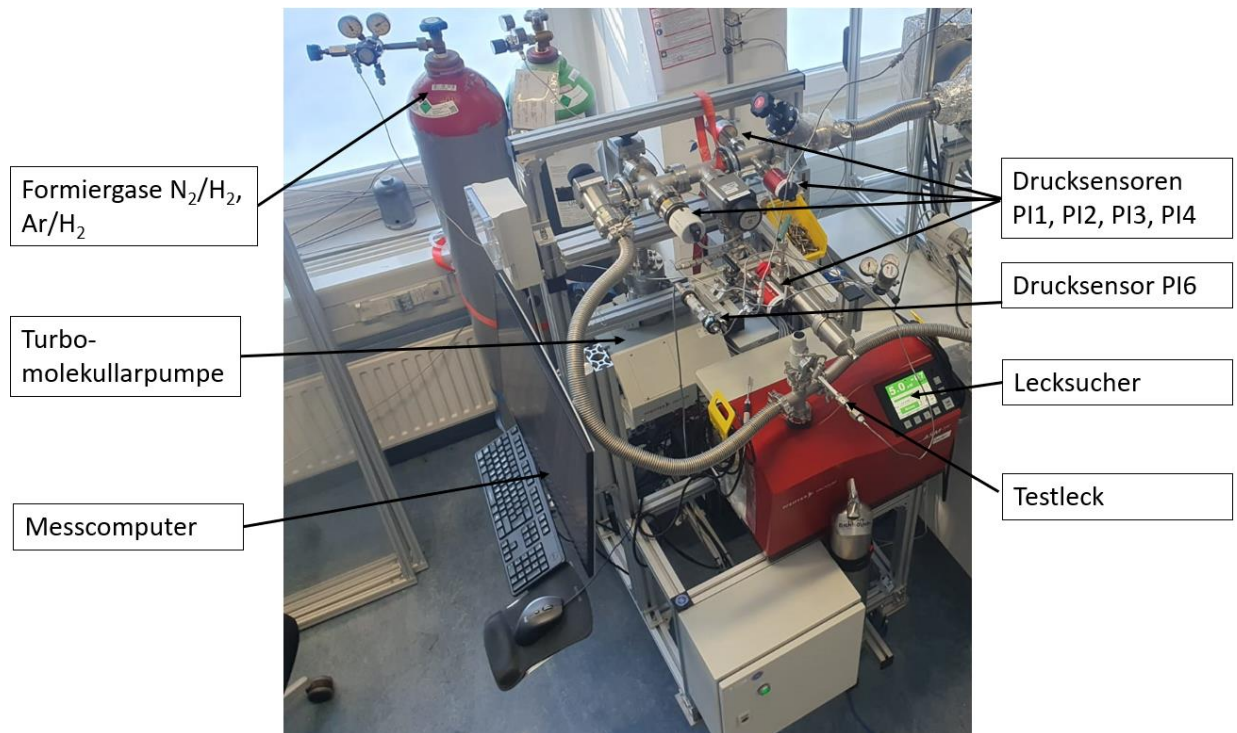


Abbildung 8: Vakuum-Messaufbau des „PermRec“ Permeationsteststandes zur Messung der Permeation als Druckanstieg und Lecksucher mit Sektorfeld-Messenspektrometer

6.1.1 Anpassungen am Vakuum Teststand

Der Vakuum-Messstand wurde durch einen PID-Regler für die Heizungssteuerung erweitert. Dies ist notwendig, da bei einer statischen Heizungssteuerung die Receiverrohrtemperatur während des Druckanstiegsversuches durch die reduzierte Isolationswirkung des Annulus absinkt. Durch den PID-Regler kann die Receiverrohrtemperatur genauer auf den Zielwert von 393 °C eingestellt werden, was innerhalb der ersten 100 Sekunden in Abbildung 9 zu sehen ist. Der weitere Messverlauf zeigt, dass bei steigendem Druck im Annulus die HCE-Temperatur der Referenzmessung mit statischer Heizungssteuerung innerhalb von 30 Minuten um 45 K abfällt, während die PID-geregelte Temperaturmessung stationär bleibt.

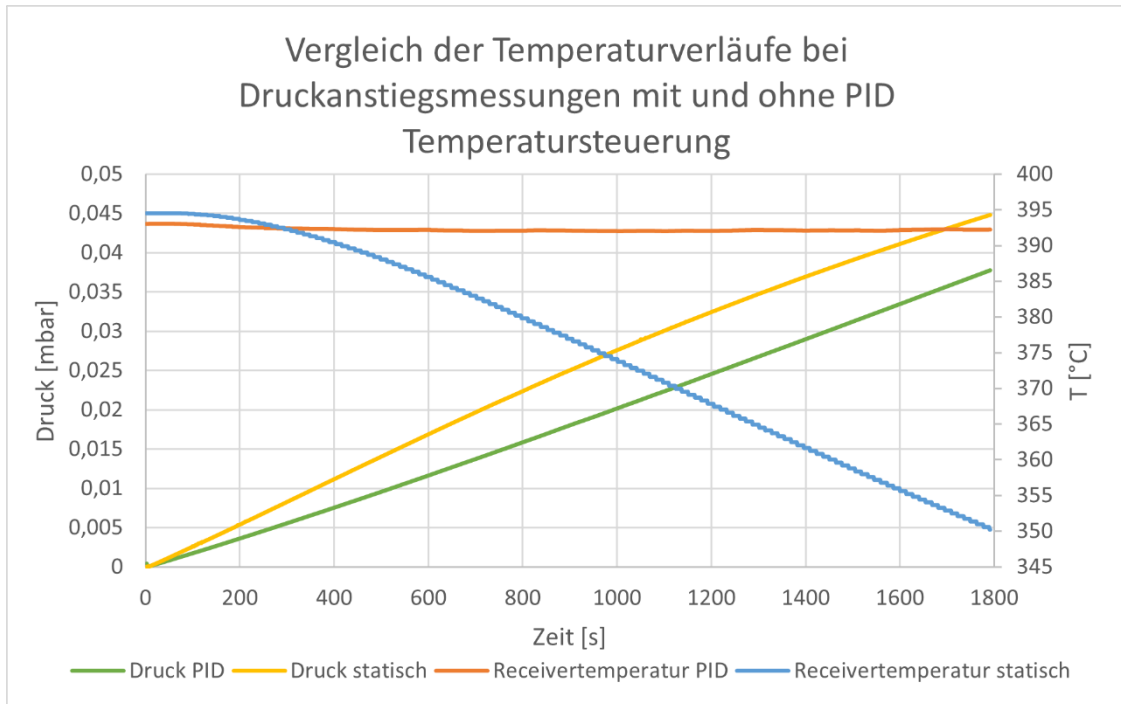


Abbildung 9: Vergleich der Temperaturverläufe bei einer Druckanstiegsmessung am „PemRec“ Permeationsmessstand mit statischer und PID-geregelter Heizungssteuerung

Dem Vakuum-Messaufbau wurde zudem ein definiertes Volumen mit 0,71523 l hinzugefügt, um einen dynamischen Ausströmversuch vornehmen zu können, welcher einen Vergleichswert zur Kalibrierung bildet. Das Ausströmvolumen kann über das Nadelventil V9 befüllt werden, wobei der Druck mithilfe des Drucksensors PI5 bestimmt wird. Der Drucksensor begrenzt den messbaren Absolutdruck auf 110 mbar und kann bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-2}$ bar absolut mit einer Messunsicherheit von 0,2 % messen. Die relativen Messunsicherheiten steigen jedoch laut Datenblatt bei niedrigen Drücken an, da die Unsicherheiten auf den Maximaldruck F.S. berechnet werden (CMR 271 2023).

Um eine einstellbare Leckrate des Volumens herstellen zu können ist ein Feindosierventil V10 am Volumen des Ausströmversuches integriert. Die Absperrventile V8 und V11 verschließen das Volumen nach außen, wobei die Ventile V9 und V10 ebenfalls eine absperrende Wirkung besitzen.

Der überarbeitete Messaufbau ist in Abbildung 10 dargestellt und bietet im folgenden Text die Grundlage für verwendete Ventilbezeichnungen.

Versuchsaufbau und Versuchsvorbereitung

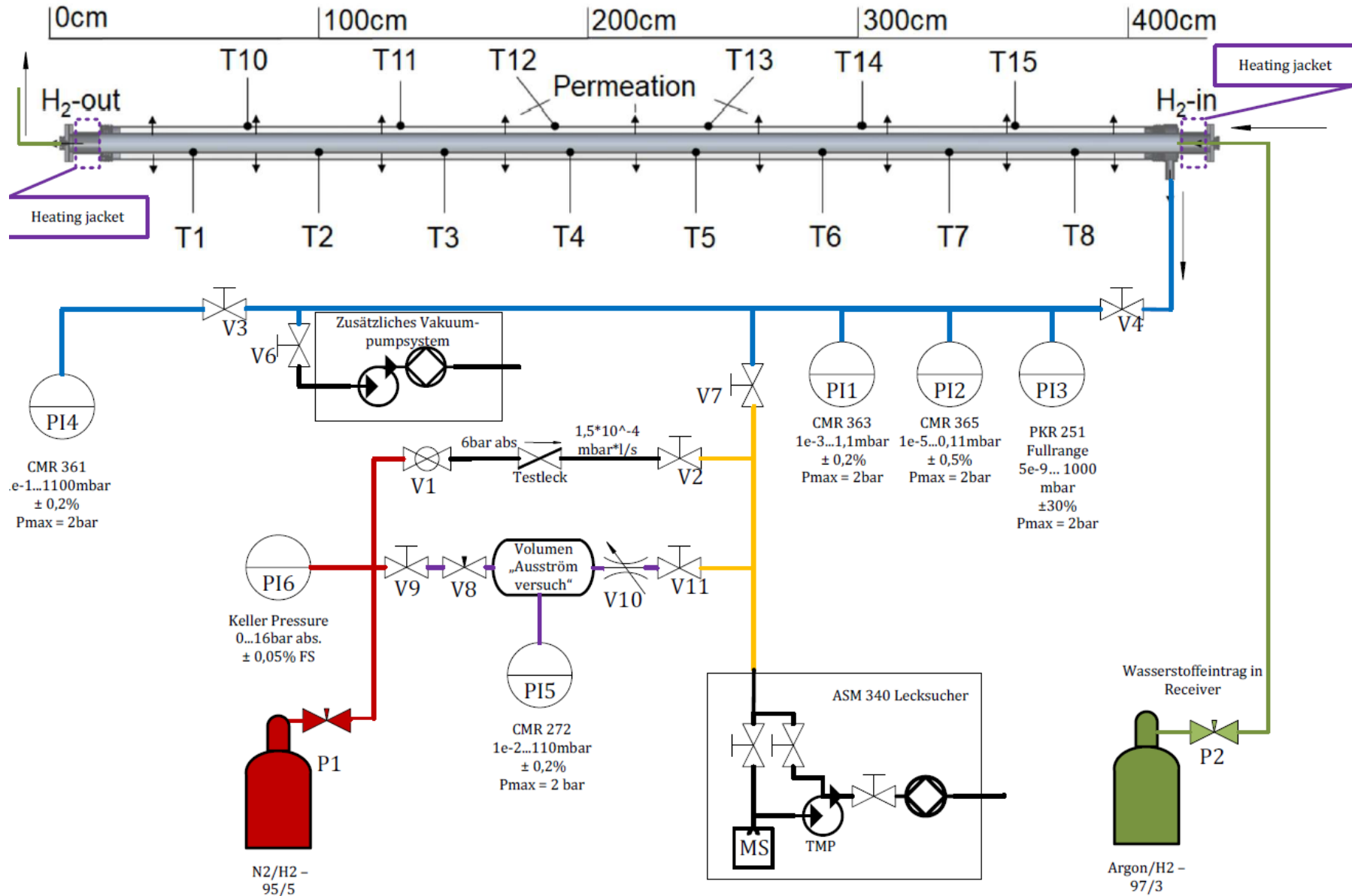


Abbildung 10: Schematische Darstellung des „PermRec“ Vakuum-Messaufbaus nach Überarbeitung des Teststandes

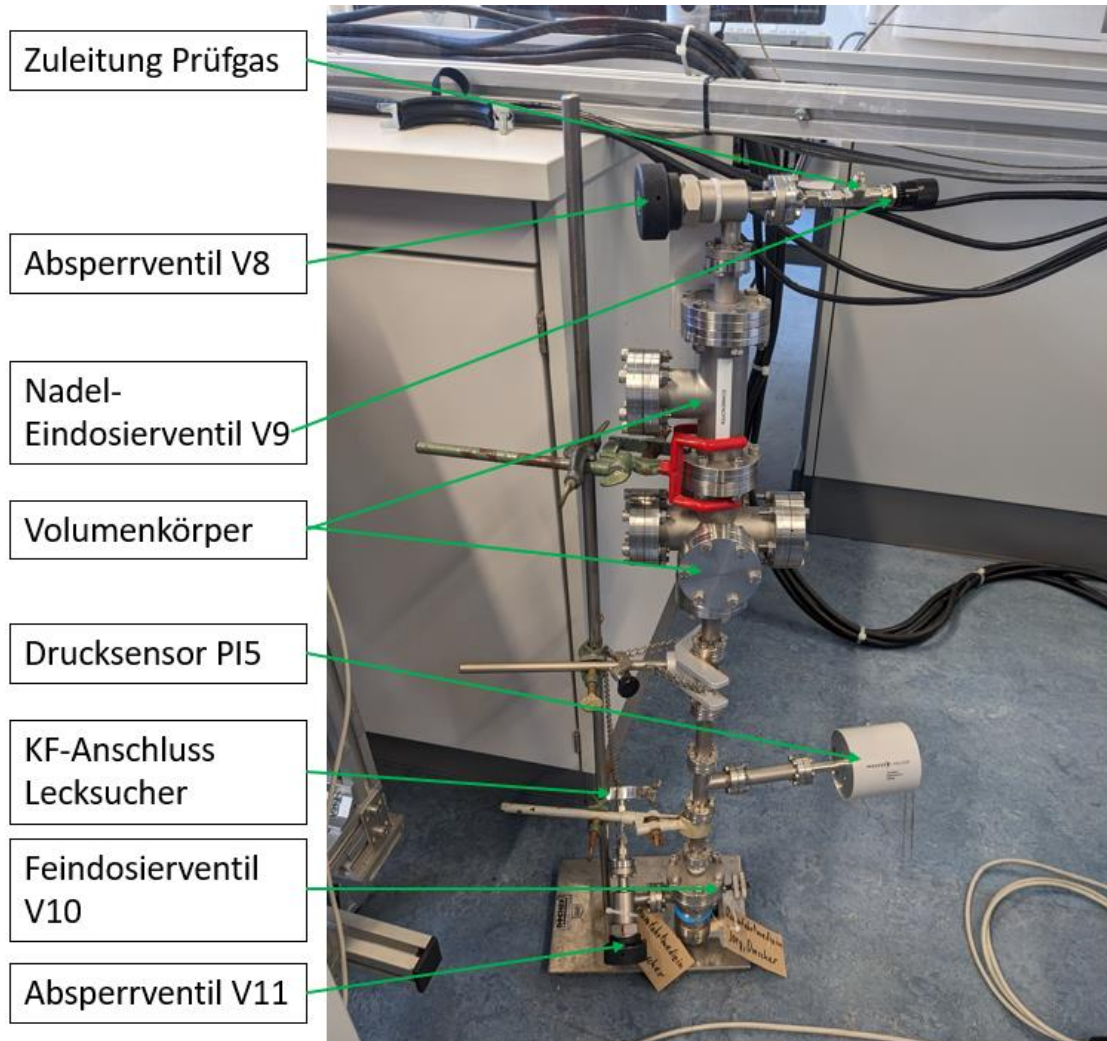


Abbildung 11: Ausströmvolumen Aufbau des dynamischen Ausströmversuches mit den ausgewiesenen Komponenten

6.1.2 Abgleich der Drucksensoren im System

In der Bedienungsanleitung der Drucksensoren PI1, PI2 und PI4 wird ein regelmäßiger Nullpunktabgleich empfohlen. Um einen Nullpunktabgleich durchzuführen, muss der Sensor laut Betriebsanweisung einem Druck unterhalb seiner Detektionsgrenze ausgesetzt sein. Der verwendete CMR 272 (PI5) Drucksensor des Ausströmvolumens kann den Nullpunkt des Messsystems nicht automatisch einstellen, daher wurde nach Integrierung des dynamischen Ausströmversuches in den Messaufbau zunächst ein Nullpunktabgleich für den Sensor durchgeführt. Die Betriebsanleitung des Sensors (CMR 271 2023) sieht einen Abgleich des Nullpunktes der Messröhre „mit einem ordnungsgemäß kalibrierten und zuverlässigen Instrument“ vor. Als Referenzsensor wurde PI2 genutzt, da er für den Messbereich des Nullpunktes von Sensor PI5 die höchste Messgenauigkeit besitzt (CMR365 2024) (Ventilbezeichnungen siehe Abbildung 10, S.22).

Für den Abgleich der Drucksensoren wurde die Baugruppe aus den Ventilen V10 und V11 vom Messaufbau entfernt, da das Ventil V10 auch im geöffneten Zustand eine Engstelle darstellt, wodurch der Angleich der Drücke verzögert wird. Zudem wird der Lecksucher abgeschaltet, da sich dabei automatisch das Einlassventil schließt. Außerdem werden die Ventile V2, V4 und V8 geschlossen. Die Ventile V3, V6 und V7 werden hingegen geöffnet, wodurch die Sensoren PI1 bis PI5 demselben Druck ausgesetzt sind.

Durch Einschalten der Vakuumpumpe wurde der Messaufbau evakuiert und bei einem Druck von unter $1 \cdot 10^{-5}$ mbar der Sensor PI1, PI2 und PI4 durch drücken der „Zero“-Taste an der Rückseite des Sensors ein Nullpunktabgleich durchgeführt (CMR365 2024; CMR363 2024).

Nach dem Nullpunktabgleich wurde eine Vergleichsmessung des Sensors bei unterschiedlichen Druckniveaus durchgeführt. Der für den Ausströmversuch relevante Druckbereich von 1 bis 110 mbar wird jedoch im Messaufbau nicht von einer einzelnen Messröhre abgedeckt. Zum Vergleich wurden daher die Sensoren PI1 für den Messbereich bis 1,1 mbar und die Messröhre PI4 für die Messungen bis 110 mbar genutzt.

Die Messergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt und zeigen, dass die relative Abweichung zwischen dem manuell abgeglichenen Drucksensor PI5 und PI4 für den Druckbereich unter 10 mbar auf bis zu 1,5 % ansteigen. Die Abweichungen der Sensoren PI5 und PI1 im Messbereich von 10 bis 102 mbar sind im Vergleich mit $\pm 0,25$ % geringer.

Der dynamische Ausströmversuch betrachtet die relative Druckänderung im Volumen. In Verbindung mit den Daten der Druckvergleichsmessung bedeutet dies, dass der Ausströmversuch bei Drücken zwischen 10 und 110 mbar durchgeführt werden sollte, um die Messunsicherheiten des Drucksensors zu reduzieren.

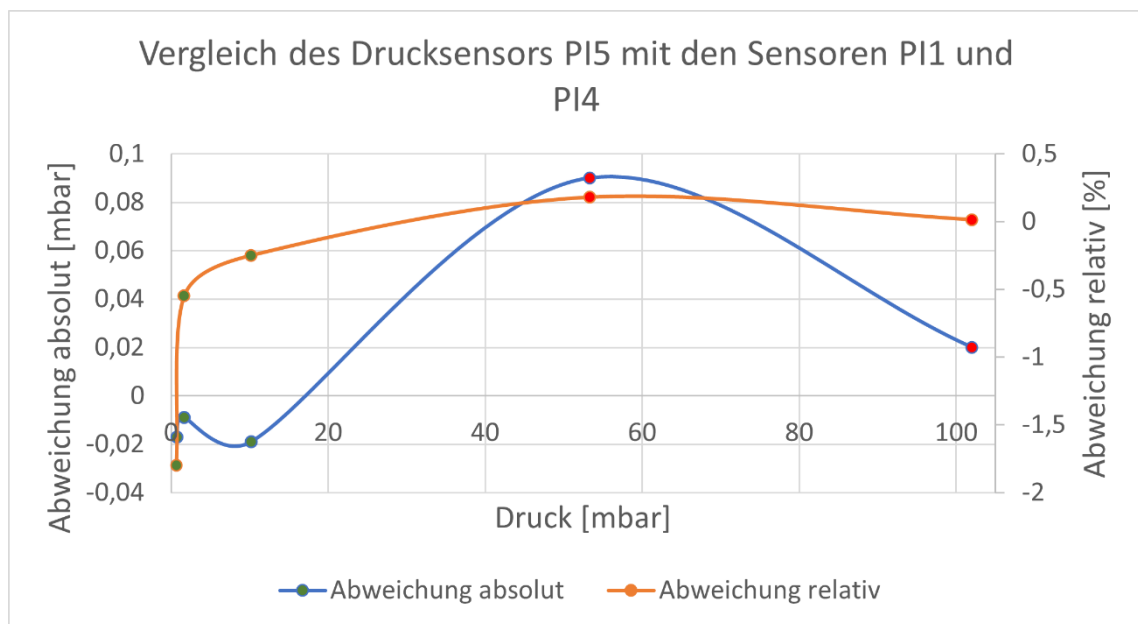


Abbildung 12: Relative und absolute Abweichung des Drucksensors PI5 mit den Drucksensoren PI1 (rote Punkte) und PI4 (grüne Punkte) im Druckbereich von 0,68 mbar bis 102 mbar

6.1.3 Receiverrohr - adaptiertes Messobjekt

Das Receiverrohr ist das zu vermessende Element und wird vom Hersteller als fertiges Bauteil bezogen. Für die Vermessung der Wasserstoffpermeation muss es jedoch angepasst werden (siehe Abbildung 13). Dazu wird zunächst der Ringraum geöffnet und die Getter entfernt, da diese den Wasserstoff im System aufnehmen können und damit die Messungen verfälschen würden. Im Anschluss wird der Ringraum wieder vakuumdicht laserverschweißt und dabei ein CF-Vakuum-Stutzen angebracht. Dieser dient als Anschluss des Receivers an den PermRec-Messaufbau. Zusätzlich wird an beiden Enden des Receiverrohres ein Stahlflansch (quadratische Platte) angeschweißt.

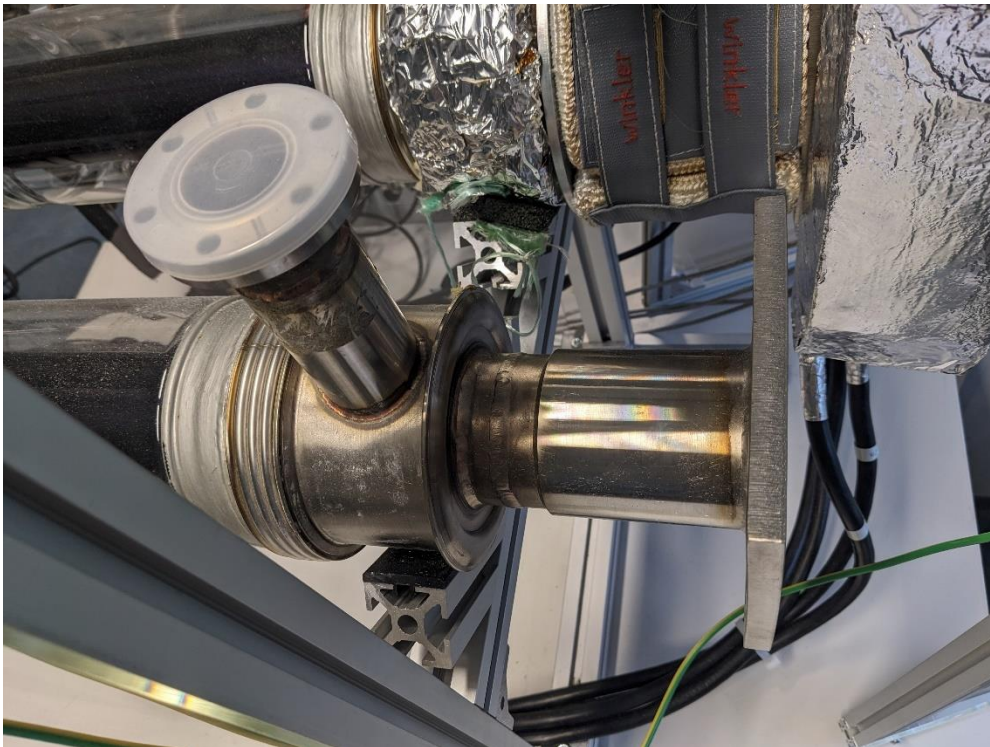


Abbildung 13: Receiverrohr-Ende mit angeschweißtem Vakuumflansch (senkrecht mit Kunststoffabdeckung) und verlängertem Receiverrohr mit Stahlflansch (im Profil)

An die Abschlussplatten wurden beidseitig zusätzlich Verschlussplatten mit 4 Schrauben angebracht um den Innenraum des Receivers zu verschließen. Die Verschraubungspunkte dienen zusätzlich als elektrische Verbindungspunkte mit dem Heizsystem wie in Abbildung 14 zu sehen ist.

Für die Einleitung von Wasserstoff in das Receiverrohr besitzen die Abdeckplatten jeweils einen Kapillaranschluss mit einer $\frac{1}{4}$ Zoll-Schneidringverschraubung. An diesen kann auf der Einlassseite (Abbildung 14) ein Formiergas eingeleitet werden. Die gegenüberliegende Seite besitzt eine offene Kapillare, dadurch kann das Gas den Receiver durchströmen und wieder austreten, während die Kapillare die Rückströmung von Luft verhindert.

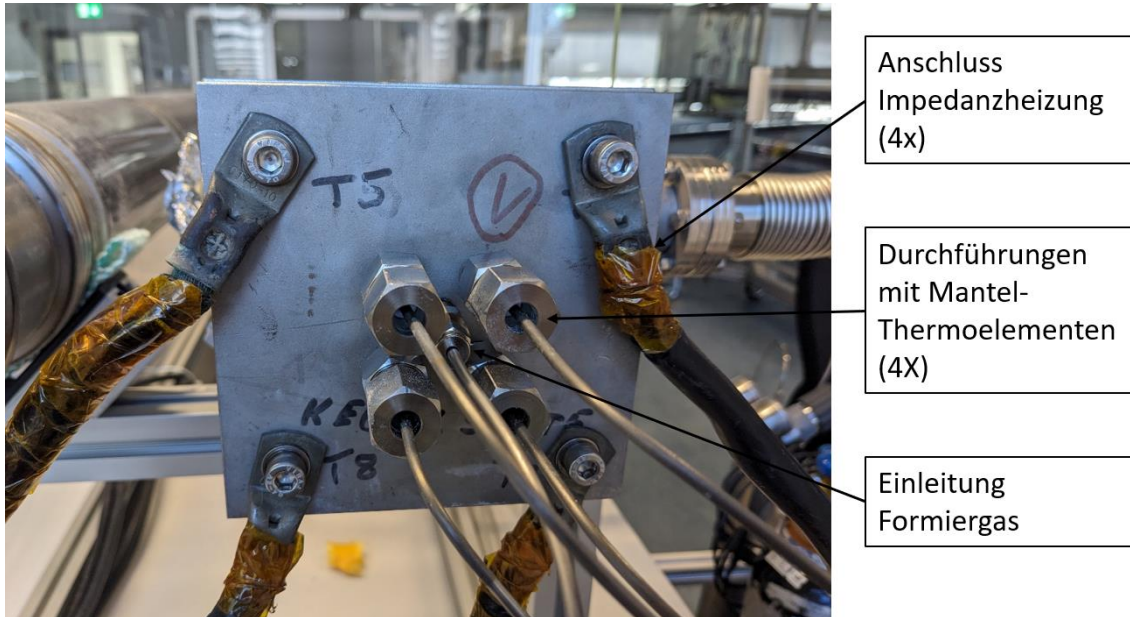


Abbildung 14: Receiver-Verschlussflansch mit angeschlossener Heizung, Mantelthermoelementen und Gaszufuhr zur Flutung des Receiverrohres

Um eine Temperaturdatenaufnahme des Receiverstahls während der Versuchsreihen zu gewährleisten, werden acht K-Typ-Mantel-Thermoelemente verwendet. Diese werden durch jeweils vier abdichtende Durchführungen an den Verschlussflanschen in den Innenraum des Receiverrohres eingeführt. Aufgrund der Stahlummantelung und der Fixierung der Durchführungen, die in Abbildung 14 dargestellt sind, bleiben die Thermoelemente in Position und können so ausgerichtet werden, dass sie in Abständen von 48 cm die Temperatur des Receiverrohres an dessen Unterseite berühren. Aufgrund des hohen Stromflusses der Impedanzheizung des Systems bildet sich im und um das Receiverrohr ein elektromagnetisches Feld, welches die Signale der Thermoelemente beeinflussen kann. Zudem wird über die Stahlmantel der Thermoelemente ein Kurzschlussstrom abgeleitet, welcher ebenfalls die Messung beeinflusst. Daher wurden die Mantelthermoelemente durch Glaswolle elektrisch isoliert, sodass lediglich die Messspitzen hervorstehen und der elektromagnetische Einfluss reduziert wird, was in Abbildung 15 dargestellt ist (König 2022).

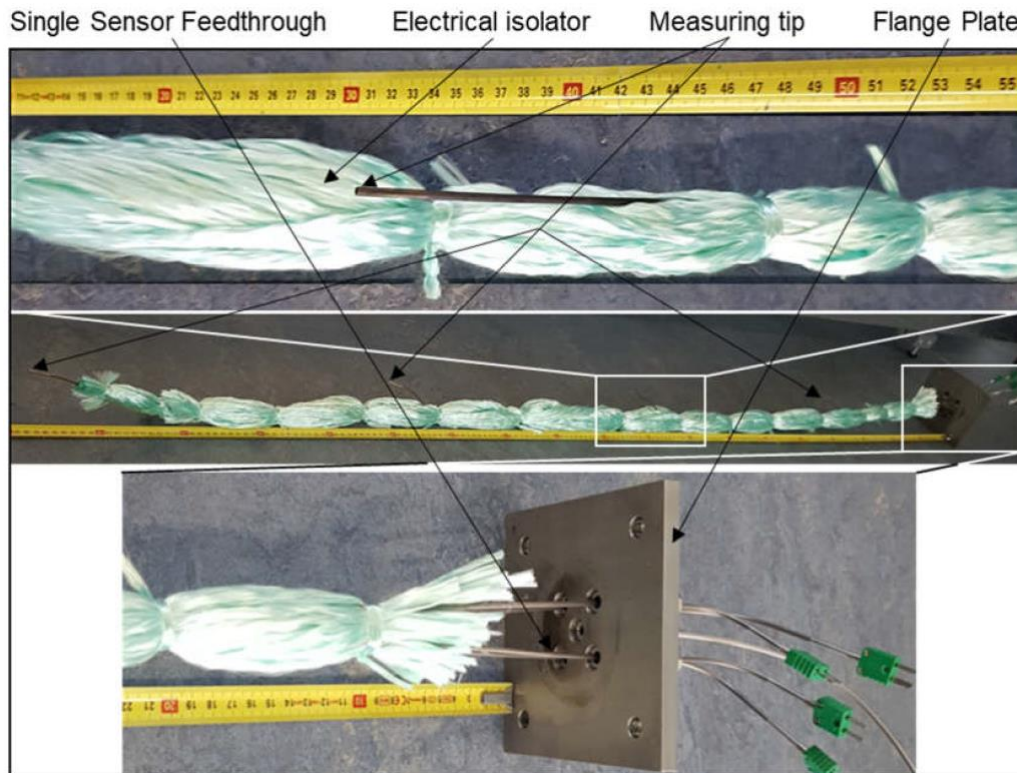


Abbildung 15: Abbildung der Mantelthermoelemente im Inneren des Receivers. Oben: mittlerer Ausschnitt der elektrisch isolierten Mantel-Thermoelemente mit hervorstehender Messspitze. Mitte: Gesamtbild der isolierten Mantel-Thermoelemente mit Abschlussflansch. Unten Verschlussplatte mit elektrisch geschirmten Thermoelementdurchführungen (König 2022)

Um die Glashüllrohrtemperatur aufzeichnen zu können, sind weitere sechs K-Typ Thermoelemente an der Außenseite des Glashüllrohres mit thermoresistentem Klebeband angebracht. Die Positionen aller 14 Thermoelemente am Versuchsreceiver wird in Abbildung 16 schematisch dargestellt.

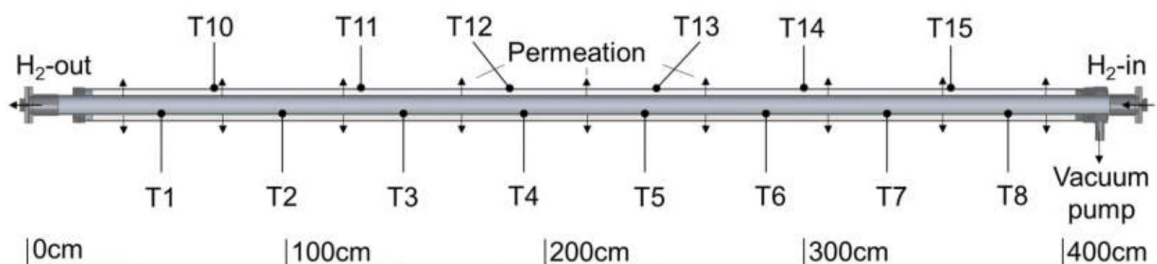


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Receiverrohres mit Receiverrohr- und Glashüllrohr -Temperaturmesspunkten, Wasserstoffflussrichtung und Vakuumanchluss (König 2022)

Die verwendeten K-Typ Thermoelemente sind, wie Tabelle 1 zeigt, in der Lage, die Temperaturen mit einer Auflösungsgenauigkeit von 0,1 K zu messen. Bei der Betriebstemperatur von 393 °C ist eine Grenzabweichung von $\pm 0,0075$, multipliziert mit der Temperatur in °C anzunehmen, was eine Grenzabweichung von 2,95 °C für den Messpunkt des Receiverrohres von 393 °C bedeutet. Für die Glashüllrohre, die während der Versuche eine Temperatur von 80 bis 100 °C besitzen, befindet sich die Grenzabweichung bei 2,5 °C (TE K-Typ 2024).

Tabelle 1: Grenzabweichungen und Auflösungsgenauigkeiten von K-Typ Thermoelementen der Klasse 2 (TE K-Typ 2024)

Temperaturbereich [°C]	Grenzabweichung [°C]	Grenzabweichung bei 393°C [K]	Auflösung [K]
-40 bis 333	$\pm 2,5$	-	0,1K
333-1.200	$\pm 0,0075 \cdot t$	2,95	0,1K

6.1.4 Transformatoraufbau der Impedanzheizung

Die Impedanzheizung des Systems wird über einen angeschlossenen Transformator, dem sogenannten TrafoRec, umgesetzt. Dieser besteht aus einem Schaltschrank und einem Transformator mit mechanischem Stellmotor. Der Transformator bildet eine Konstantstromquelle mit einem Ausgangsstrom von 1000 A. Als Regelgröße kann eine Spannung zwischen 0 und 10 V eingestellt werden, sodass sich eine Gesamtleistung zwischen 0 und 10.000 W ergibt. Der elektrische Strom wird über vier 70 mm²-Kupferkabel an einer der Abdeckplatten in das Receiverrohr und von der gegenüberliegenden Abdeckplatte zurück zum Transformator geleitet (siehe Abbildung 14). Durch den Ohm'schen Widerstand des Receiverrohres wird die elektrische Leistung des Spannungsabfalls in Wärme umgewandelt, wodurch sich das Stahlrohr erhitzt.

Vor der Überarbeitung des Teststandes wurde die Ansteuerung des Transformators durch eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) als Schnittstelle zwischen dem Permeationsmessstand und dem Transformator umgesetzt. Diese nimmt die digitalen Signale des Messcomputers auf und wandelt sie in elektrische Steuersignale für den Transformator um. Zudem werden in ihr die Temperatur-Messsignale des Receiverrohres aufgenommen und an den PC weitergeleitet, jedoch wurde die Auflösung der Messdaten durch die SPS von 0,1 K auf 0,4 K reduziert.

6.1.5 Anpassungen am Transformator

Zur Verbesserung Temperaturdatenaufnahme wurde ein Ahlborn-Almemo-5690 Messgerät angebracht (ALMEMO-5690), welches die Temperaturmessdaten durch die Verbesserung der Auflösungsgenauigkeit von 0,4 K auf die maximale Auflösung der Thermoelemente von 0,1 K verbessert und die Daten an den Messcomputer sendet. Zur Steuerung der Heizleistung wurde eine NI-6001-Messkarte integriert (NI-6001 2024). Zusätzlich zu diesen Anpassungen wurden Steuerungen für die Heizmanschetten (siehe Kapitel 6.1.6, S.31) angebracht, durch die der Messaufbau ergänzt wurde um die axiale Homogenität der Temperatur über die Receiverlänge zu verbessern. Der fertige und beschriftete Aufbau des Transformator-Schaltschranks ist in Abbildung 17 zu sehen.

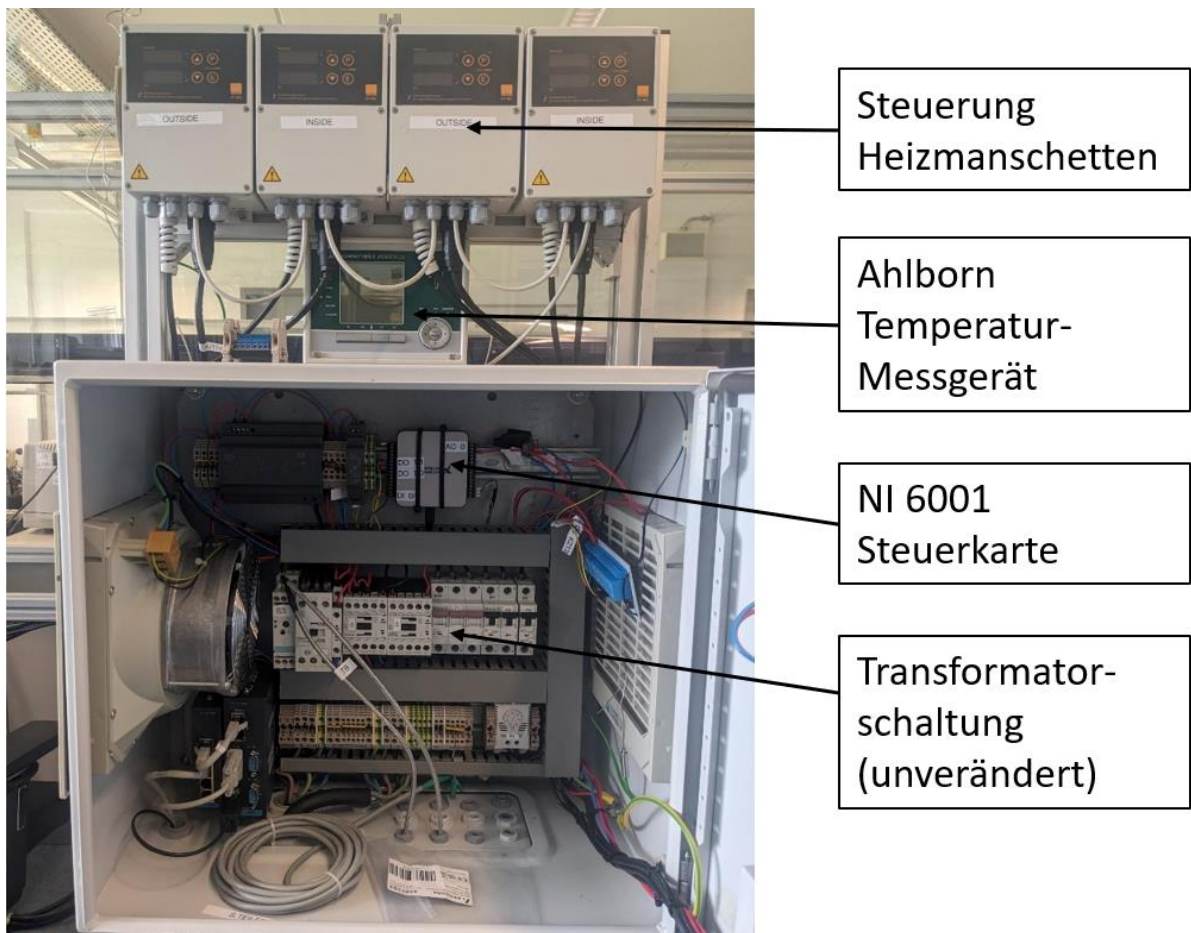


Abbildung 17: Abbildung des Transformator-Schaltschranks nach Überarbeitung des Messaufbaus mit Beschriftung der einzelnen Baugruppen

6.1.6 Receiverrohr - Anpassungen

Vor der Überarbeitung des Permeationsteststandes wies der axiale Temperaturverlauf über die Länge des Receiverrohres abfallende Messwerte an den Rohrenden auf. Diese wurden durch erhöhte Messwerte in der Rohrmitte während der Messungen ausgeglichen, um eine Durchschnittstemperatur von 393 °C zu erhalten. Die abfallenden Temperaturen traten auf, da sowohl des Receiverrohr selbst, als auch die stählernen Abschlussflansche an beiden Enden des Receiverrohres eine konvektive Wärmeabgabe besitzen und keine Vakuumisolierung in diesen Bereichen vorhanden war. Um dem entgegenzuwirken, wurden maßgefertigte



Abbildung 18: korrodiertes Kupferkabel der Impedanzheizung vor Überarbeitung des Teststandes

Heizmanschetten verbaut, welche den Anschlussflansch umschließen, isolieren und eine aktive Gegenheizung darstellen. Da die Heizfläche und damit der mögliche Energieeintrag begrenzt ist, wurden die Heizmanschetten so ausgelegt, dass sie an der Innenfläche sowie an einer Stirnseite Heizelemente besitzen. Um die stirnseitige Heizleistung aufzunehmen und abzuleiten, wurden zudem Platten aus Aluminium um den Anschlussflansch und anliegend am Faltenbalg installiert. Ein weiteres Verbesserungspotenzial des Messaufbaus wurde in der elektrischen Anbindung des Receiverrohres detektiert. Die direkt an der Abschlussplatte des Receivers angeschlossenen Kupferkabel erwärmten sich im Betrieb, da sie direkt an die erhitzte Flanschplatte des Receivers angeschraubt wurden. Die Hitze und häufigen Temperaturwechsel führten zu erhöhter Kupferkorrosion und dadurch brüchige Kabel, was in Abbildung 18 dargestellt ist. Die korrodierten Kabel wurden gekürzt und zur Vorbeugung zukünftiger Korrosion jeweils zwei 25cm lange Kupferstäbe an den Abdeckplatten angebracht. Dies verringert den elektrischen Widerstand lokal und erhöht den Abstand zwischen Kabeln und Abdeckplatte, wodurch die Kabeltemperatur gesenkt und die Korrosion reduziert wird.

Vor der Anpassung des Teststandes waren die Abdeckflansche nicht isoliert, um die Korrosionsproblematik nicht weiter zu verschärfen, was jedoch die Temperaturverteilung im Receiverrohr negativ beeinflusste. Durch die abstehenden Kupferstäbe konnte die Anschlussplatte durch eine angepasste Glasschaumplatte isoliert werden wie Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen.

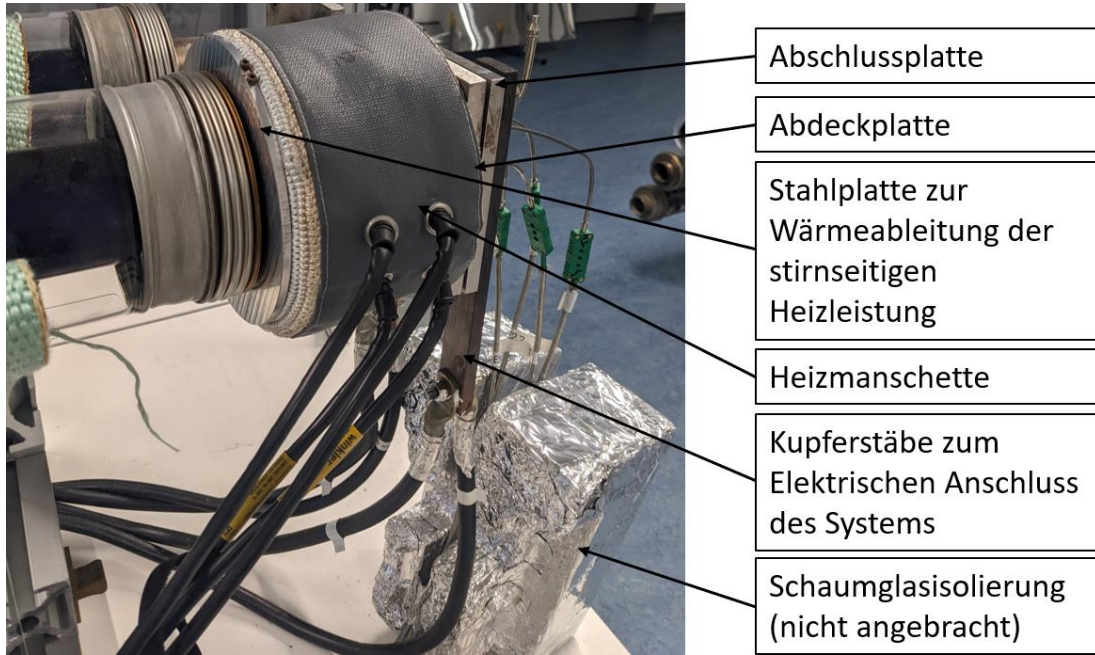


Abbildung 19: Endstück des Receiverrohres mit Heizmanschetten und Isolierungen

Zudem wurden alle sichtbaren metallischen Teile des Receiverrohres mit Glaswolle gedämmt und zusätzlich eine Schaumglasisolierung an der Auflagestelle des Receivers installiert.

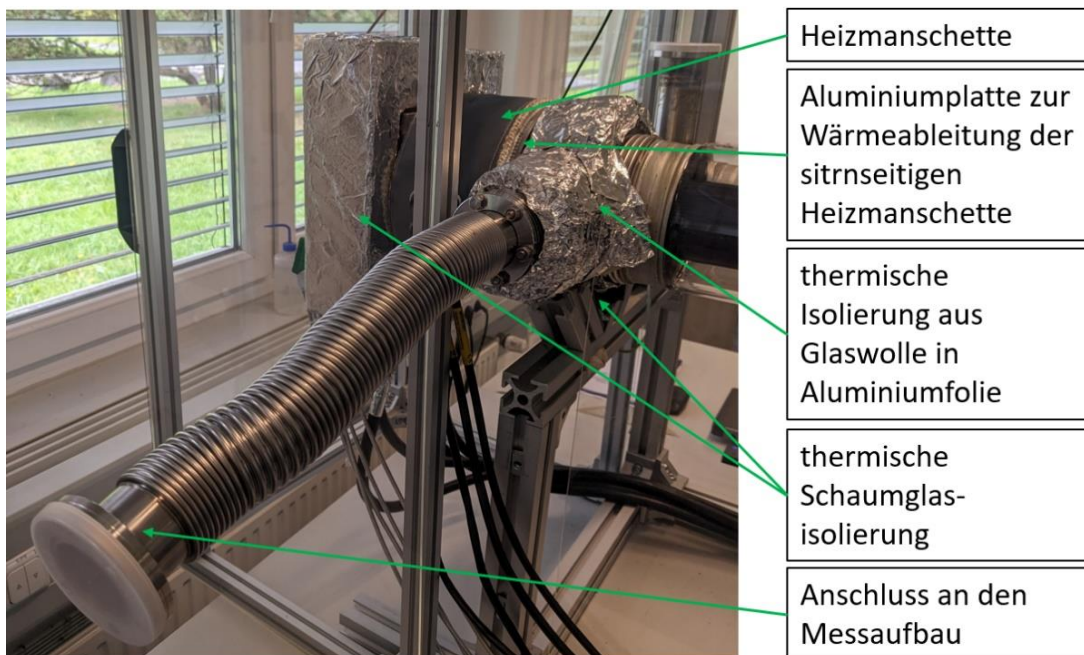


Abbildung 20: thermisch isolierter Messaufbau mit beschrifteten Komponenten: Heizmanschette, Isolation aus Glaswolle, Aluminiumplatte zur Verteilung der stirnseitigen Heizleistung der Heizmanschetten, CF Vakuum Wellenschlauch zum Anschluss an den PermRec-Messaufbau

Um die Verbesserungen der Isolation zu verifizieren, wurde das Receiverrohr evakuiert und auf eine mittlere Betriebstemperatur von 393 °C erhitzt. Die sich dabei ergebenden Messwerte der Temperatursensoren T1 bis T8 wurden mit den Temperaturmessdaten aus Messungen von Timo König verglichen und in Abbildung 21 dargestellt. Aus den Daten ist ersichtlich, dass sich durch die getroffenen Maßnahmen die Abweichungen der einzelnen Messpunkte über die Receiverlänge reduzieren und eine relative Abweichung von unter 1 % der einzelnen Messwerte erreicht werden konnte (König 2022).

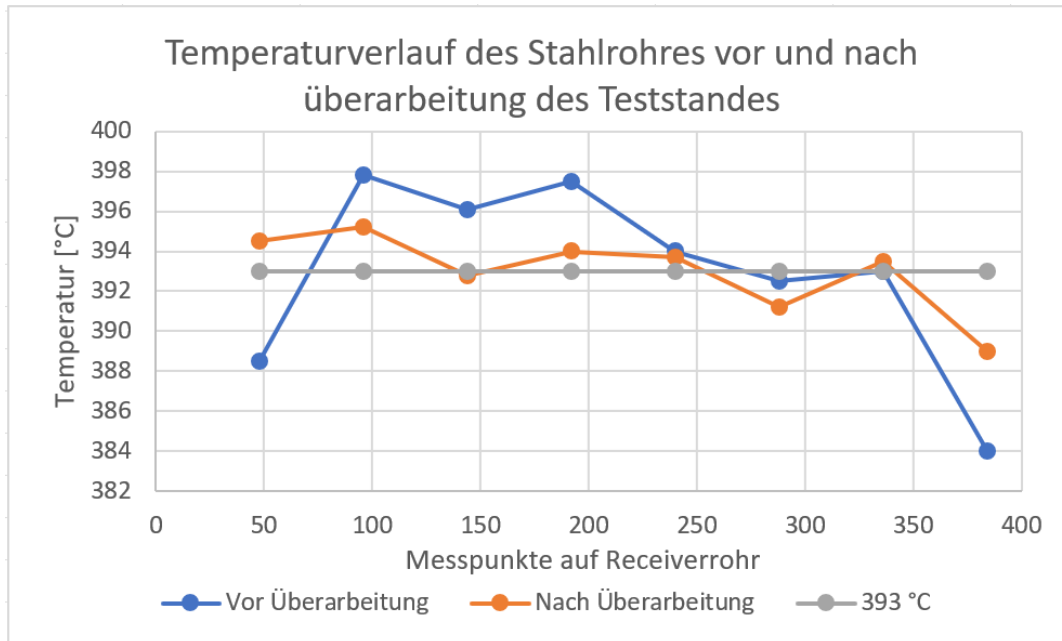


Abbildung 21: Temperaturverlauf über die Länge des Receiverrohres vor und nach der Überarbeitung des Teststandes mit eingezeichneter Zieltemperatur von 393 °C

6.2 Kalibrierung des Lecksuchers und Kompensation von Kalibrierungsungenauigkeiten

Laut Betriebsanweisung ist eine tägliche Neukalibrierung des Lecksuchers nötig, da es zu Drifts des Messsystems kommen kann (Pfeiffer Vacuum SAS). Für die Kalibrierung wird ein spezielles Testleck von Inficon an den Lecksucher angeschlossen. Das Testleck besteht aus einer definierten Kapillare, welche für Formiergas mit einem Raumanteil von 95 % Stickstoff und 5 % Wasserstoff bei einem Druckunterschied von 6 bar absolut einen Leckstrom von $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \frac{1}{\text{s}}$ herstellt (Manual TL4; TL Prüfzertifikat 2021).

Die Betriebsanleitung des Lecksuchers sieht vor den Lecksucher 30 Minuten vor Messbeginn einzuschalten um die Betriebstemperatur des Systems herzustellen

(Pfeiffer Vacuum SAS). Die Messgenauigkeit des Lecksuchers kann laut Hersteller jedoch weiter erhöht werden, wenn die Vorlaufzeit auf mindestens 60 Minuten erhöht wird.

Um einen direkten Wechsel zwischen Kalibrierung und Messungen zu ermöglichen ist das Testleck an ein Kreuzstück angeschlossen und durch das Absperrventil V2 vom restlichen Messaufbau getrennt. Zudem ist vor der Kapillare ein Flutungsventil V1 angebracht, durch das der Hochdruckbereich geöffnet werden kann. Die Öffnung von V1 vor jeder Kalibrierung bewirkt, dass das in der Kapillare befindliche Gas ausgespült und durch frisches Gas aus der Flasche ersetzt wird, wodurch etwaige Konzentrationsunsicherheiten des Formiergases ausgeschlossen werden können. Der Aufbau ist in Abbildung 10 illustriert.

Die Kalibrierung des Lecksuchers wird über die Bedienoberfläche gestartet, vorausgesetzt der Lecksucher ist nicht im aktiven Messmodus. Nach Start des Kalibriervorgangs fragt der Lecksucher den erwartete Wasserstoff-Leckstrom des verwendeten Testlecks als Kalibrierwert ab (Berechnung: Kapitel 6.2.1), zudem muss die Umgebungstemperatur angegeben und der Vordruck des Testlecks auf 6 bar absolut eingestellt werden. Die Einstellung des Vordrucks erfolgt manuell über den Druckminderer P1 und wird durch den Drucksensor PI6 angezeigt. Nach Einstellung des Drucks wird das Spülgasventil V1 für 15 Sekunden geöffnet, um die Gas- Zulaufleitung zu spülen. Da dieser Vorgang den anliegenden Formiergasdruck verändert, muss dieser vor Fortsetzung des Kalibriervorgangs mithilfe von PI6 und P1 nochmals auf 6 bar absolut eingestellt werden. Die Einstellungsgenauigkeit des Gasdrucks ist dabei entscheidend für die Kalibrierengenauigkeit des Systems, da der Gasdruck einen direkten Einfluss auf die Leckrate des Testlecks und damit die Kalibrierung des Lecksuchers besitzt. In der Praxis hat sich gezeigt, dass der Gasdruck in Abweichung von maximal 0,1 mbar gehalten werden kann, dies setzt jedoch eine dauerhafte Überwachung und manuelle Anpassungen durch den Bediener voraus.

Bei der Kalibrierung schließt der Lecksucher zunächst das Einlassventil und misst die Grundmessrate des Systems als 0-Punkt. Danach stellt er sich über das Ablenkungsfeld des Massenspektrometers auf den Kalibrierwert ein und definiert eine skalierte Kalibriergerade durch diese beiden Messpunkte. Vor Beendigung des Kalibriervorgangs schließt der Lecksucher das Einlassventil wieder und fordert den Bediener auf, das Testleck- Absperrventil V2 zu schließen und die Kalibrierung zu bestätigen. Wird das Testleck vor der Bestätigung nicht geschlossen, wird die Kalibrierung als fehlerhaft

erkannt und muss wiederholt werden (Pfeiffer Vacuum SAS) (Ventilbezeichnungen siehe Abbildung 10).

Zur Kompensation von Kalibrierungsfehlern am Lecksucher werden vor und nach jeder direkten Messung so genannte Kompensationsmessungen vorgenommen indem die Leckrate am Testleck analog zur Kalibrierung eingestellt wird und drei unabhängige Messungen der Leckrate durchgeführt werden. Aus den gemittelten Abweichungen zwischen der theoretisch berechneten Leckrate am Testleck nach Kapitel 6.2.1 und der gemessenen Leckrate wird im Nachhinein ein Kompensationsfaktor für die Kalibrierung des Lecksuchers berechnet und auf die Messdaten angewendet (König 2022).

6.2.1 Berechnung der theoretischen Wasserstoff - Leckrate am Testleck

Das verwendete Inficon-TL4-Testleck besteht aus einer Glaskapillare, die laut Zertifizierungsschein bei einem Differenzdruck von 6 bar bei 23 °C und mit einem Formiergas 95/5 N₂/H₂ eine Leckrate von $3,0 \cdot 10^{-3}$ (TL Prüfzertifikat 2021) herstellt. Da sich die Temperatur im Labor im Bereich von 23 °C bewegt und keine Temperierungsmöglichkeit besteht, kann lediglich der Gasdruck eingestellt und die Abweichungen der Temperatur durch Berechnungen kompensiert werden. Die Berechnung der theoretischen Leckrate erfolgt mithilfe der unterschiedlichen Eigenschaften des Formiergases während der Zertifizierung des Testlecks und der während Kompensationsmessung herrschenden Umgebungsbedingungen am Teststand nach der Norm DIN1779 (DIN_EN_1779; TL Prüfzertifikat 2021).

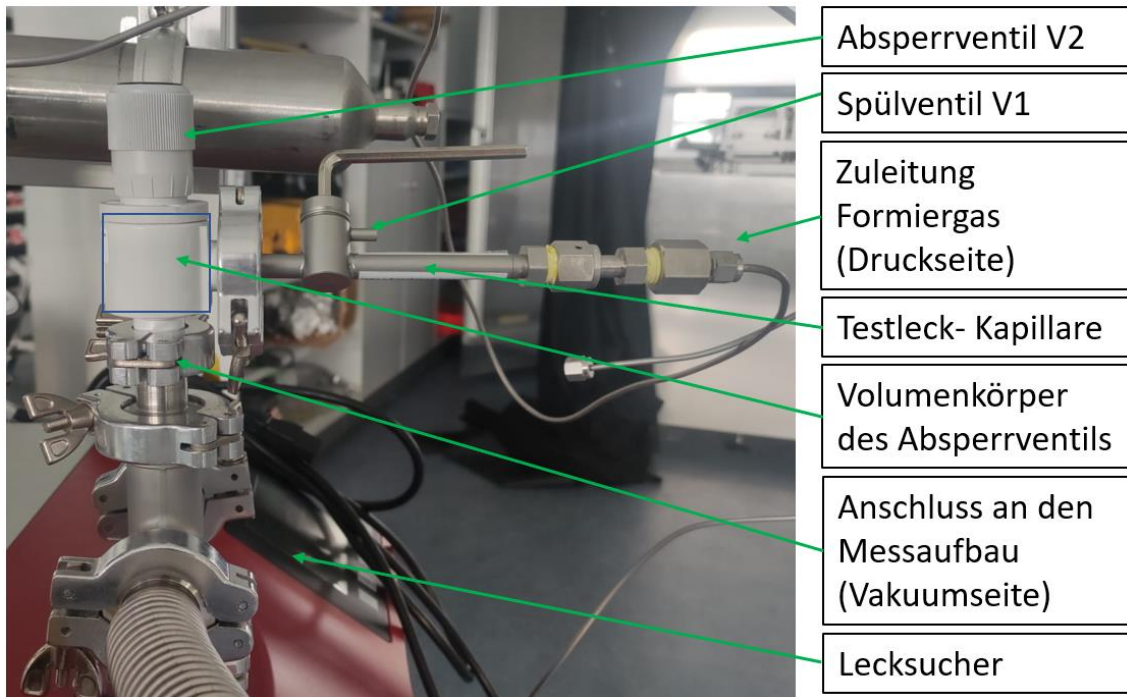


Abbildung 22: Inficon TL4 Testleck mit Absperrventil und Gaszuleitung am Permeationsteststand im QUARZ Labor.

Zunächst muss der partielle Stoffstrom des Wasserstoffs im Prüfgas q_{TL,H_2} ermittelt werden, da das Massenspektrometer ausschließlich Wasserstoff detektieren kann.

Dazu wird unter Berücksichtigung des idealen Gasgesetzes nach dem Dalton-Gesetz der Anteil des Wasserstoffs im nominellen Formiergas-Stoffstrom $q_{TL,Nenn}$ des Testlecks berechnet, sodass die Volumenanteile gleich den Partialdrücken des Gases sind. Für ein Formiergas mit 5% Volumenanteil ergibt sich damit folgende Formel:

Formel 1: Umrechnung des Formiergasstoffstromes in Wasserstoff-Stoffstrom

$$q_{Jus,dx} = q_{TL,H_2} = q_{TL,Nenn} * x_{H_2}$$

Um die theoretische Leckrate des Testlecks bei gegebenen Bedingungen zu berechnen müssen diese außerdem mit den Bedingungen der Zertifizierungsmessung abgeglichen werden. Daher sind die Werte für die dynamische Viskosität, Temperatur und Druck rechnerisch zu bestimmen.

Die dynamische Viskosität von Gasen wird in der Literatur nur für reine Gase bei bestimmten Temperaturen angegeben. Um die dynamische Viskosität η eines bestimmten Gasgemisches bei gegebener Temperatur und Druck zu ermitteln werden daher die gegebenen Stoffwerte aus Tabelle 2 mit Blick auf Druck und Temperatur

interpoliert. Dies ist möglich, da sich die Stoffwerte für die Bedingungen von 0 bis 25 °C und 0 bis 10 bar weitestgehend linear verhalten.

Tabelle 2: Viskositäten von Wasserstoff und Stickstoff bei 0 °C und 25 °C

Tabelle Dyn. Viskosität der reinen Gase				
Druck p [bar]	Stickstoff		Wasserstoff	
	Temperatur [°C]		Temperatur [°C]	
	0	25	0	25
	[μPa·s]	[μPa·s]	[μPa·s]	[μPa·s]
1	16,63	17,8	8,3969	8,9153
5	16,69	17,86	-	-
10	16,77	17,93	8,4205	8,9369

Formel 2: Formel zur Interpolation der dynamischen Viskositäten η

$$\eta_i = \eta_1 + \frac{(z_i - z_1)}{(z_2 - z_1)} * (\eta_2 - \eta_1)$$

Die erhaltenen Rechenwerte können im Anschluss in Kombination mit der molaren Masse F des Gasgemisches durch Formel 3 und Formel 4 nach Wilke berechnet werden, um die dynamische Viskosität zu erhalten (Wilke 1950).

Formel 3: Berechnung der molaren Masse des Gasgemisches

$$F_{H2,N2} = \frac{\left[1 + \sqrt{\frac{\eta_{H2}}{\eta_{N2}} * \frac{M_{N2}}{M_{H2}}}\right]^2}{\sqrt{8 * \left(1 + \frac{M_{H2}}{M_{N2}}\right)}} \quad \text{und} \quad F_{N2,H2} = \frac{\left[1 + \sqrt{\frac{\eta_{N2}}{\eta_{H2}} * \frac{M_{H2}}{M_{N2}}}\right]^2}{\sqrt{8 * \left(1 + \frac{M_{N2}}{M_{H2}}\right)}}$$

Formel 4: Berechnung der dynamischen Viskosität des Gasgemisches

$$\frac{\eta_{N2}}{H2} = \frac{\eta_{H2}}{1 + \frac{x_{N2}}{x_{H2}} * F_{H2,N2}} + \frac{\eta_{N2}}{1 + \frac{x_{H2}}{x_{N2}} * F_{N2,H2}}$$

Aus den berechneten dynamischen Viskositäten während der Zertifizierung des Testlecks und während der Kompensationsmessungen kann im nächsten Schritt die durch Viskositätsunterschiede hervorgerufene Abweichung der Nennleckrate entsprechend Formel 5 berechnet werden (DIN_EN_1779).

Formel 5: Kompensation von Viskositätsabweichungen zwischen Zertifizierungsbedingungen und Testbedingungen im Bezug auf die Nennleckrate des Testlecks

$$q_{Jus,d\eta} = q_{TL,Nenn} * \frac{\eta_{Zer}}{\eta_{Komp}}$$

Auch die Abweichungen für den Druck und die Temperatur während der Kompensation und Zertifizierung müssen berücksichtigt und in die Rechnung der Wasserstoff-Leckrate des Testlecks mit einbezogen werden. Für die Temperaturkompensation wird die Temperatur T der Kompensationsmessung durch die Temperatur der im Prüfzertifikat angegebenen Zertifizierungstemperatur geteilt und mit der Nennleckrate verrechnet.

Formel 6: Kompensation von Temperaturabweichungen zwischen Zertifizierungsbedingungen und Testbedingungen des Testlecks in Bezug auf die Nennleckrate des Testlecks

$$q_{TL,H_2,Jus} = q_{TL,Nenn} * \frac{T_{Komp}}{T_{Zer}}$$

Bei der Druckberücksichtigung werden Druckdifferenzen während der Kompensationsmessung und Zertifizierung quadriert und der Quotient gebildet, welcher ebenfalls mit der Nennleckrate multipliziert wird (DIN_EN_1779).

Formel 7: Kompensation von Druckabweichungen zwischen Zertifizierungsbedingungen und Testbedingungen in Bezug auf die Nennleckrate des Testlecks

$$q_{TL,H_2,Jus} = q_{TL,Nenn} * \frac{\Delta p_{Komp}^2}{\Delta p_{Zer}^2}$$

Aus den Formeln Formel 1 bis Formel 7 wird die Gesamtformel für den zu erwartenden Wasserstoff-Stoffstrom des Testlecks bei Kompensationsbedingungen im Labor erstellt.

Formel 8: Formel zur Berechnung des theoretischen Wasserstoff-Stoffstromes im Bezug auf die Nennleckrate des Testlecks

$$q_{TL,H_2,Jus} = q_{TL,Nenn} * \frac{\eta_{Zer}}{\eta_{Komp}} * \frac{T_{Komp}}{T_{Zer}} * \frac{\Delta p_{Komp}^2}{\Delta p_{Zer}^2} * x_{H_2}$$

$$q_{TL,H_2,Jus} = 3E-3 \frac{mbar \cdot l}{s} * \frac{17,751 \mu Pa \cdot s}{17,62 \mu Pa \cdot s} * \frac{293,15 K}{294,15 K} * \frac{(5,98 bar)^2}{(6,00 bar)^2} * 5 \%$$

$$q_{TL,H_2} = 1,49E-4 \frac{mbar \cdot l}{s}$$

7 Versuchsdurchführung

Um die Permeationsrate im Receiverrohr zu messen, kommen zwei unterschiedliche Messverfahren zum Einsatz, die als nachfolgend direkte sowie indirekte Messung bezeichnet werden. Beide Messverfahren werden in direkter Abfolge an einem Receiver mit stationärer Permeation durchgeführt, wodurch theoretisch in Abhängigkeit der kombinierten Messunsicherheiten identische Messergebnisse erzielt werden sollten.

7.1 Indirekte Permeationsmessung

Für die indirekte Permeationsmessung wird der Druckanstieg im Ringraum durch die Drucksensoren PI1 bis PI4 gemessen und die permeierte Gasmenge im Anschluss mithilfe des idealen Gasgesetzes und der durchschnittlichen Temperatur während des Versuches berechnet. Als Drucksensoren werden kapazitiv Pirani-Messröhren verwendet. Bei dieser Art der Druckmessung wird der lineare Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit und dem Druck eines Gases genutzt, welche einen erhitzten Draht umgibt und isoliert. Aus der Drahttemperatur kann damit auf den Gasdruck rückgeschlossen werden (PIRANI 2024).

Da der Messbereich je nach Systemparametern wie Temperatur oder H₂-Partialdruck variieren kann, sind mehrere Drucksensoren im System verbaut, deren Messbereiche sich überlappen, sodass Messungen mit einem Druckbereich der kombinierten Messröhren abgedeckt werden können.

Für Messgrößen von 10^{-5} bis 10^{-1} mbar wird ein CMR365-Sensor der Fa. Pfeiffer mit einer Messunsicherheit von 0,5 % verwendet, während im Messbereich zwischen 10^{-3} und 11 mbar ein CMR 363 Sensor mit einer Messunsicherheit von 0,2 % zum Einsatz kommt (CMR363 2024; CMR365 2024). Der Bereich von 10^{-3} bis 10^{-1} mbar ist damit doppelt bestimmt, wodurch die Messergebnisse bei übereinstimmenden Kurven ein höheres Vertrauensniveau erlangen. Aus den Datenblättern der Drucksensoren geht hervor, dass diese in ihrem jeweiligen maximalen Druckbereich die geringsten Unsicherheiten besitzen. Daher ist bei Messungen im Übergangsbereich der Drucksensoren der Sensor mit dem geringeren Druckbereich zu bevorzugen (CMR365 2024; CMR363 2024; CMR361 2024).

Zur Vorbereitung einer Messung wird der PID Regler der Systemheizung auf die Zieltemperatur von 393 °C und die Heizmanschetten auf Temperaturen von 420 °C auf Seite von T1 und von 480 °C auf Seite von T8 eingestellt. Zudem wird das zusätzliche

Pumpsystem eingeschaltet und durch Öffnen des Ventils V6 mit dem Messaufbau verbunden. Die Ventile V3 und V7 werden verschlossen um den Vakuumraum zu begrenzen und ein definiertes und konstantes Volumen von $36,772 \text{ l} \pm 4,28 \%$ herzustellen. Nach Erhitzung und Evakuierung wird dieser Zustand für mindestens 12 Stunden aufrechterhalten um Desorbierungsvorgänge von am Receiver anhaftenden Molekülen zu ermöglichen. Bei Messreihen mit mehreren Druckanstiegsversuchen muss das System nach der Messvorgehensweise von Timo König mindestens eine Stunde zwischen zwei Druckanstiegsversuchen evakuiert werden, um den Wasserstoff von der Stahloberfläche zu desorbieren. Anschließend kann ein neuer Messvorgang gestartet werden: (König 2022) (Ventilbezeichnungen siehe Abbildung 10, S.22).

7.1.1 Messvorgehensweise

1. Vor Beginn der Messung werden die Drucksensoren PI1 und PI2 genullt. Dies muss unterhalb ihrer Detektierungsgrenze von 10^{-5} bzw. 10^{-3} mbar durchgeführt werden um eine korrekte Zurücksetzung der Sensoren zu erreichen (CMR363 2024). Im Nachhinein wird die Turbomolekularpumpe durch Schließen von Ventil V6 vom restlichen Messaufbau getrennt, wodurch der Druck im Ringraum aufgrund von unvermeidlichen Leckagen steigt, was im folgenden als Hintergrundleckage beschrieben wird. Dieser Test wird für mindestens eine Stunde durchgeführt um die mittlere Leckrate des Systems zu bestimmen. Diese Messung wird zur statistischen Absicherung dreimal wiederholt. Der sich aus den Messungen ergebende Mittelwert kann im Nachhinein von den Hauptmessungen abgezogen und damit der permatationsbedingte Druckanstieg ermittelt werden. Um den Messaufbau nach der Druckanstiegsmessung wieder in einen eingeschwungenen Zustand zu bringen muss die Turbomolekularpumpe durch Öffnen von V6 für mindestens eine Stunde den Vakuum-Ringraum erneut evakuieren (König 2022).
2. Nach Abschluss der Hintergrundleckage-Messungen wird ein Formiergas aus 97 % Argon und 3 % Wasserstoff über den Druckminderer P2 in das Receiverrohr mit einem Stoffstrom von 1 Liter Pro Minute (LPM) eingeleitet. Dabei strömt das Gas durch das Receiverrohr und kann an der Gegenseite durch eine Kapillare wieder austreten. Nach einer Stunde wird der Gasstrom auf 0,1 LPM gedrosselt, da von einer vollständigen Verdrängung der im Stahlrohr befindlichen Luft ausgegangen werden kann. Aufgrund der kontinuierlichen Gasströmung, dem offenen Gasaustritt und die um den Faktor 40.000 geringere Permeationsrate im

Vergleich zur Durchströmungsrate des Formiergases kann von einer konstanten Wasserstoffkonzentration und damit einem konstanten H₂-Partialdruck im Inneren des Receivers ausgegangen werden. Während der Wasserstoffeinleitung bleibt der Ringraum weiterhin evakuiert und das Receiverrohr erhitzt. Der Permeationsprozess hat nach weiteren 20 Stunden ein stationäres Niveau erreicht. Das System ist damit für stationäre Permeationsmessungen bei einer konstanten Temperatur vorbereitet (König 2022).

3. Die Permeationsmessungen werden analog zu den Druckanstiegsmessungen (1) durchgeführt. Wobei durch den erhöhten Druckanstieg durch die Permeation eine Messdauer von 30 Minuten ausreichend ist.

7.1.2 Temperaturverlauf im Vakuum

Der Temperaturverlauf wurde in der Masterarbeit von Timo König als Durchschnittswert der Temperaturen des Receiverrohres und des Glashüllrohres zu Beginn und Ende des Versuches nach Formel 9 berechnet.

Das Handbuch der Vakuumtechnik beschreibt den Temperaturverlauf zwischen zwei konzentrischen Zylindern jedoch in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Gasart. Aus diesen Einflussgrößen wird nach den Formeln Formel 9 bis Formel 12 der Gasverdünnungsparameter δ bestimmt. Dieser gibt Auskunft über die zu wählende Gleichung bei der Berechnung des Temperaturverlaufes in verdünnten Gasen (Karl Jousten 2018).

Zur Berechnung des Gasverdünnungsparameters wird mithilfe von Formel 9 näherungsweise die Gastemperatur durch den Mittelwert zwischen der in axialer Richtung gemittelten Receiverrohr- und Glashüllrohrtemperatur zu Beginn und am Ende des Versuches gebildet und daraus die mittlere angenäherte Temperatur während des Versuches berechnet.

Formel 9: Näherungsweise Berechnung der Temperatur während eines Druckanstiegsversuches (König 2022).

$$T_{mean,annulus,nähereung} = \frac{\frac{(T_{Rec} - T_{Glas,Start})}{2} + \frac{(T_{Rec} - T_{Glas,Ende})}{2}}{2}$$

Mit der bestimmten angenäherten Durchschnittstemperatur aus Formel 9 wird nachfolgend die Viskosität des Wasserstoffs durch Extrapolation der Literaturwerte aus

Tabelle 2 mit Formel 10 und die wahrscheinliche Geschwindigkeit der Gasmoleküle im System nach Formel 11 ermittelt.

Formel 10: Extrapolation der dynamischen Viskosität für die angenäherte Durchschnittstemperatur während des Druckanstiegsversuches (Katara 2023).

$$\eta_{ext} = \eta_1 \frac{T_{mean,Annulus,Nnähereung} - T_1}{T_2 - T_1} * (\eta_2 - \eta_1)$$

Formel 11: Näherungsweise Berechnung der mittleren Geschwindigkeiten von Wasserstoffmolekülen im Annulus während des Druckanstiegsversuches (Karl Jousten 2018)

$$c_{w,Näherung} = \sqrt{\frac{2 * R * T_{mean,Annulus,Nähereung}}{M}}$$

Mithilfe der berechneten Parameter wird der mittlere Gasverdünnungsparameter während des Druckanstiegsversuches durch Formel 12 näherungsweise bestimmt.

Formel 12: Näherungsweise Berechnung des Gasverdünnungsparameters während des Druckanstiegsversuches (Karl Jousten 2018)

$$\delta_{Näherung} = \frac{R_{Rec} * p}{\eta_{ext} * c_w}$$

Für den gegebenen Testaufbau lässt sich ein angenäherter Gasverdünnungsparameter von 0,348 ermitteln. Das Handbuch der Vakuumtechnik definiert für Gasverdünnungsparameter, die sich der Zahl 0 annähern Formel 13. Diese berechnet die Temperatur in Abhängigkeit des Abstands zum Receiverrohr.

Formel 13: Berechnung des Temperaturverlaufs im Annulus für Gasverdünnungsparameter gegen 0 (Karl Jousten 2018)

$$T_r = \frac{T_{Rec,mean} - T_{Glas,mean}}{\pi} * \arcsin\left(\frac{R_{Rec}}{r}\right), \text{ für } \delta \rightarrow 0$$

Für die Bestimmung des Temperaturverlaufs im Annulus wurde der radiale Abstand zwischen den Rohroberflächen in 250 Inkremente unterteilt, diese einzeln berechnet und daraus ein Temperaturverlauf gebildet und in Abbildung 23 dargestellt.

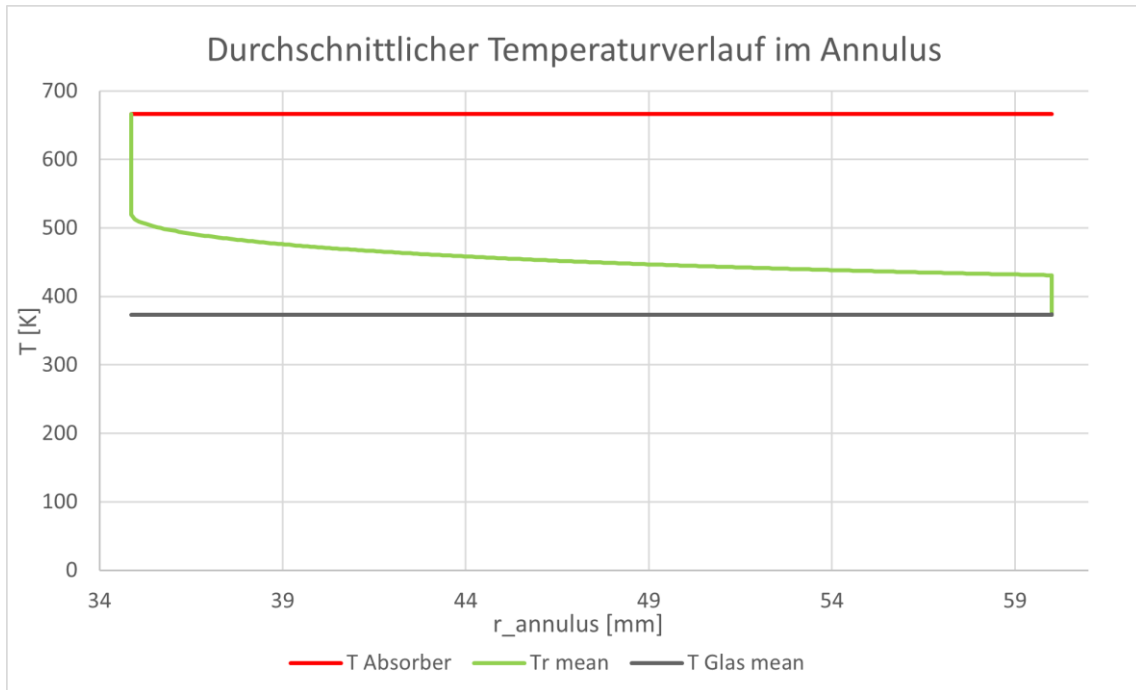


Abbildung 23:radialer Temperaturverlauf im Annulus (grün) zwischen dem Receiverrohr (rot) und dem Glashüllrohr (blau) berechnet mit Formel 13 in 250 Inkrementen

Der Temperaturverlauf zeigt zudem Temperatursprünge an den festen Oberflächen des Glases und des Receiverstahls. Diese treten auf, da die H_2 -Moleküle beim Desorbieren von der Stahloberfläche, sowie beim Adsorbieren auf der Glasoberfläche Energie verlieren. Auch die Strahlungswärme wird lediglich an festen Oberflächen abgegeben und aufgenommen. Im Annulus selbst kommt es zu nahezu keinem thermischen Energieaustausch, da die mittlere freie Weglänge zwischen einer Kollision von H_2 -Molekülen nicht durch Stöße untereinander, sondern durch den Abstand zwischen Stahlrohr und Glashüllrohr definiert wird (VDI Wärmeatlas 2013; Karl Jousten 2018; Tec-science 2020).

Aus dem Temperaturverlauf wird durch Formel 14 die mittlere Temperatur T_{mean} im Annulus für 250 Inkremente berechnet.

Formel 14: Berechnung der durchschnittlichen Systemtemperatur aus den Einzelwerten des radialen Temperaturprofils

$$T_{mean} = \sum_{i=1}^{250} \frac{T_{ri} * r_i}{250 * R_{Rec}}$$

7.1.3 Berechnung der Permeationsrate anhand des Druckanstieges

Durch das ideale Gasgesetz, welches in Formel 15 dargestellt ist, wird definiert, dass sich der Druck p und die Gasmenge n in einem isothermen und abgeschlossenen System proportional verhalten. Das Volumen V ist konstant und setzt sich aus dem Annulus, sowie der angeschlossenen Vakuumverrohrung des „PermRec“-Messaufbaus zusammen. Die Gaskonstante R kann Tabelle 14, S.104 entnommen werden (id.Gasgleichung 2010).

Formel 15: Ideale Gasgleichung (id.Gasgleichung 2010)

$$p * V = n * R * T_{mean}$$

Die Druckdifferenz zwischen Beginn und Ende des Druckanstiegsversuches gibt damit Auskunft über den permeierten Wasserstoff:

Formel 16: Differenzialgleichung auf Basis der allgemeinen Gasgleichung zur Berechnung des Teilchenanstiegs im Volumen auf Basis des Druckanstiegs

$$\Delta n = \frac{(p_2 - p_1) * V}{R * T_{mean}} \quad [mol]$$

Wird die Permeation als eine konstante Funktion über Messdauer t betrachtet, kann der sekundliche Permeationsstrom \dot{m} berechnet werden:

Formel 17: Berechnung des durchschnittlichen Permeationsmassenstroms für den Druckanstiegsversuch in mol/s

$$\frac{\Delta n}{t} = \dot{m} \quad \left[\frac{mol}{s} \right]$$

Werden die Konstanten R und T aus der idealen Gasgleichung entfernt und das Volumen in Liter angegeben, kann die Leckrate in der Messgröße des Lecksuchers berechnet werden, was eine Vergleichbarkeit der Messwerte ermöglicht.

Formel 18: Berechnung der Permeationsrate in $mbar \cdot l/s$ aus dem Druckanstieg ohne Berücksichtigung der Hintergrundleckage

$$q_{dr} = \frac{\Delta p * V}{\Delta t} \quad \left[mbar \frac{l}{s} \right]$$

Die Einheit $mbar \cdot \frac{l}{s}$ enthält jedoch keine Information über die Temperatur des Stoffstroms. Daher sind Werte in dieser Einheit nur vergleichbar, wenn sie sich auf die gleiche Messtemperatur beziehen oder mit der Formel 19 umgerechnet wurden (Ehrlich 2024; Pfeiffer 2024; Solomon 1986; Ehrlich 1986).

Formel 19: Temperaturkompensation des Stoffstromes für Werte in der Einheit mbar*l/s

$$\frac{q_{T1}}{T_1} = \frac{q_{T2}}{T_2}$$
$$q_{T2} = \frac{q_{T1} * T_2}{T_1}$$

7.2 Direkte Permeationsmessungen

Neben der indirekten Messmethode über den Druckanstieg soll der Wasserstoff-Stoffstrom zusätzlich direkt gemessen werden. Dafür wird ein Pfeiffer ASM340 Lecksucher verwendet, welcher über ein Wasserstoff-detektierendes Sektorfeld-Massenspektrometer verfügt. Der Lecksucher besitzt eine Drehschieber- und eine Turbomolekularpumpe und saugt damit das sich im Annulus befindende Gas ab, wobei sämtliches abgesaugtes Gas durch das Massenspektrometer ausgewertet wird. Die gemessenen Werte werden in der Einheit $\text{mbar} \frac{1}{\text{s}}$ ausgegeben. Anders als bei der Druckanstiegsmessung kann bei der direkten Messung der Permeation der zeitliche Verlauf der Permeationsrate ausgegeben werden. Um die Messdaten vergleichbar zu machen, werden die Werte in der Datenauswertung ebenfalls als Durchschnitt über die Messdauer angegeben (Pfeiffer Vacuum SAS)

Die Messung der direkten Permeation wird nach Timo König ohne Zwischenschritt im Anschluss an die Druckanstiegsmessung durchgeführt. Dadurch kann die Vergleichbarkeit der Messwerte erhöht werden, da die Messwertaufnahmen unter den gleichen Bedingungen wie Temperatur und Kalibrierung folgen (König 2022). Für die Messung werden die Ventile V7 sowie V4 geöffnet und die Ventile V2 und V11 geschlossen (Abbildung 10, S.22). Um etwaige Verfälschungen und Drifts der Messwerte zu detektieren und die Abweichung zwischen dem Messwert und Kalibrierungswert als Referenz zu ermitteln werden vor und nach jeder direkten Messung mit dem Lecksucher die Testleck-Leckraten als Vergleichswerte gemessen. Dafür wird das Ventil V2 geöffnet und das Ventil V7 geschlossen. Im Anschluss wird die Zuleitung des Testlecks durch Öffnen von V1 gespült und der Druck mithilfe des manuellen Druckminderers P1 und Drucksensor PI6 auf 6 bar absolut eingestellt. Das Testleck stellt dabei durch den Druckunterschied laut Prüfzertifikat eine Leckrate von $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar} \frac{1}{\text{s}}$ her. Zur statistischen Absicherung wird die Testleckmessung jeweils dreimal wiederholt und daraus der Mittelwert gebildet. Bei Abweichungen von über 10 % zwischen den Messwerten wird die abweichende Messung wiederholt (König 2022).

7.3 Versuchsplanung

Um die gesetzten Ziele aus Kapitel 5, S.15 zu erreichen, wurden zunächst die mechanischen Verbesserungen umgesetzt und der Teststand in Betrieb genommen. Im Anschluss wurden Vier Messreihen mit den folgenden Inhalten durchgeführt:

1. Für die erste Initialisierungsmessreihe der Permeation soll die direkte und indirekte Permeation am Teststand nach Vorlage aus der Masterarbeit von Timo König gemessen und ausgewertet werden (König 2022). Aus den generierten Messdaten sollen systematische Messunsicherheiten und damit vorhandene Verbesserungspotentiale identifiziert werden.
2. Messreihe zwei soll die Messungen mit dem ASM340 Lecksucher genauer betrachten und Abweichungen durch Messabfolgen, Kalibrierungsunsicherheiten und Bedienungsfehlern identifizieren und reduzieren. Dafür wird das zur Kalibrierung des Lecksuchers verwendete Testleck genutzt um konstante Leckraten zu erzeugen und diese mithilfe des Massenspektrometers bei unterschiedlichen Rahmenbedingungen zu messen.
3. In der dritten Messreihe soll evaluiert werden, ob der dynamische Ausströmversuch als zusätzliche Vergleichsmethode der Messwerte des Lecksuchers genutzt werden kann.
4. Für die 4. Messreihe soll eine erneute Aufnahme der direkten und indirekten Permeation erfolgen, welche die Erkenntnisse und Anpassungen aus den vorherigen Messreihen sowie der Datenauswertung integriert. Aus dem direkten Vergleich der Messreihe 1 und der Messreihe 4 soll abschließend die erzielte Verbesserung des Teststandes bewertet werden.

8 Mesergebnisse

8.1 Messreihe 1 - Initialisierungsmessungen

Nach der Überarbeitung des Teststandes wurde zunächst eine Initialisierungsmessreihe (1) durchgeführt um die Funktion und Übereinstimmung unterschiedlichen Messarten einschätzen zu können und Referenzwerte für die im weiteren Verlauf durchgeführten Anpassungen zu ermitteln. Die Messungen wurden nach dem von Timo König vorgegebenen Messablauf aus Kapitel 7.1 vorgenommen (König 2022).

Die Messung der Hintergrundleckage des Systems in Tabelle 3 zeigt einen durchschnittlichen Leckagestrom von $0,0000016 \frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{\text{s}}$. Dieser wird bei der späteren Druckanstiegsmessung der Permeationsrate vom Messwert abgezogen, um den Einfluss der Leckagen im System zu eliminieren.

Tabelle 3: Hintergrundleckage des Permeationsmessstandes bei der Messreihe 1 - Initialisierungsmessung

09.08.2023	Messdauer [min]	Druckanstieg [mbar]	Leckagerate [mbar*l/s]
MP1	79	0,00017	0,0000014
MP2	75	0,00022	0,0000015
MP3	62	0,00029	0,0000018
Durchschnitt	72	0,00023	0,0000016

Tabelle 4 zeigt die ermittelten Messdaten der indirekten Druckanstiegsmessung in Initialisierungsmessreihe 1. Von den Messdaten wurde bereits die durchschnittliche Hintergrundleckage aus Tabelle 3 abgezogen. Zur Veranschaulichung der Messwerte wurde zudem die prozentuale Abweichung dem Mittelwert und der am meisten davon abweichenden Einzelmessung gebildet und als ΔM_{\max} in die Datenauswertung aufgenommen.

Die Messergebnisse in Tabelle 4 zeigen, dass die Messwerte vor der Kompensation im arithmetischen Mittelwert eine Abweichung von 134,4 % zwischen der direkten und der indirekten Messung besitzen, wobei die Abweichungswerte der einzelnen Messpaare zwischen 118 % und 148 % variieren, was einem ΔM_{\max} von 12,23% entspricht.

Tabelle 4: Gemittelte Messwerte der Messreihe 1 mit gebildeten Mittelwerten und maximalen Abweichungen vom Mittelwert der einzelnen Messwerte

Messreihe 1 05.10.23	Direkte Messung [mbar*l/s]	Indirekte Messung [mbar*l/s]	Abweichung Faktor [-]	Abweichung [%]
Messung 1	0,001975	0,00083	2,38	138
Messung 2	0,001980	0,00080	2,48	148
Messung 3	0,001830	0,00084	2,18	118
Mittelwert	0,001928	0,00082	2,34	134,44
Max. Abweichung vom Mittelwert ΔM_{\max} [%]	5,08	2,44	7,07	12,23

Zur Kompensation der Messwerte wurden vor und nach jeder direkten Messung Kompensationsmessungen mit dem Testleck nach dem in Kapitel 6.2 S.33 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Aus den gemittelten Messwerten wurde im Anschluss ein Faktor zur rechnerischen Kompensation der Abweichungen der direkten Permeationsmessungen berechnet und in Tabelle 5 auf die Messungen angewendet.

Tabelle 5: Ermittlung des Kompensationsfaktors aus Messungen mit dem Testleck um die direkten Messungen zu kompensieren

Messreihe 1 05.10.2023	Kompensations- messung [mbar*l/s]	Berechneter Erwartungswert [mbar*l/s]	Abweichungs- faktor [-]	Kompensations- faktor [-]
Kompensations- messung 1	0,000387	0,000148	2,6	
Messung 1				3,0
Kompensations- messung 2	0,0005	0,000148	3,4	
Messung 2				4,0
Kompensations- messung 3	0,00068	0,000149	4,6	
Messung 3				4,0
Kompensations- messung 4	0,000508	0,000149	3,4	
Mittelwert	0,0005187	0,0001485	3,50	3,67
Max. Abweichung vom Mittelwert ΔM_{\max} [%]	31,08	0,34	31,43	18,18

Durch diese Maßnahme konnte die Abweichung der Messergebnisse in Tabelle 4 zwischen den Messmethoden von 134,44 % auf einen durchschnittlichen Betrag von 56,47 % reduziert werden, wie Tabelle 6 zeigt. Dies entspricht annähernd den Messungen von Timo König in der vorherigen Masterarbeit, der eine Abweichung von

Durchschnittlich 60,5 % \pm 2,11 % zwischen den Messverfahren ermitteln konnte (König 2022). Dabei findet jedoch eine Überkompensation statt, da die Messwerte der Testleckmessungen eine höhere relative Abweichung als die Messwerte der Permeation besitzen, weshalb die Abweichung in der Tabelle 6 mit negativen Werten dargestellt ist. Im Vergleich der Abweichungen der Messwerte der direkten Messung und der einzelnen Kompensationsmessungen fällt auf, dass die direkten Messungen eine um ein Vielfaches höhere maximale Abweichung zum Mittelwert aufweisen. Daraus ergibt sich, dass die Kompensationsmessungen einer zur direkten Messung abweichenden, systematischen Messunsicherheit unterliegen und damit durch eine Überarbeitung des Kompensationsvorganges die Qualität der Messdaten verbessert werden kann.

Tabelle 6: Abweichungen zwischen der indirekten und der justierten direkten Messmethode während der Initialisierungsmessungen

Messreihe 1 05.10.23	Direkte Messung [mbar*l/s]	Kompensations- faktor [-]	Direkte Messung justiert [mbar*l/s]	Indirekte Messung [mbar*l/s]	Abweichung direkt/indirekt [%]
Messung 1	0,001975	3,0	0,000659	0,00083	-25,9
Messung 2	0,00198	4,0	0,000499	0,0008	-60,4
Messung 3	0,00183	4,0	0,000459	0,00084	-83,0
Durchschnitt	0,00193	3,65	0,000539	0,00082	-56,47
Max. Abweichung vom Mittelwert ΔM_{\max} [%]	5,36	22,22	22,26	2,5	54,13

8.2 Messreihe 2 – Reduzierung der Messunsicherheiten des ASM-340 Lecksuchers

Der Lecksucher ist vornehmlich für die Detektierung von Leckagen konzipiert. Weil Leckagen quantitativ und nicht qualitativ erfasst werden, sind in der Anleitung keine Angaben zur Messunsicherheit und zum Messverhalten des Lecksuchers enthalten (Pfeiffer Vacuum SAS). Auf Nachfrage bei der Fa. Pfeiffer wurde angegeben, dass der Lecksucher eine maximale Messunsicherheit von 30 Prozent aufweist, wenn er in der zu messenden Zehnerpotenz kalibriert wurde. Diese Unsicherheit kommt zustande, da das Massenspektrometer einen nicht linearen Zusammenhang in der Kalibrierung besitzt, wodurch sich die Messunsicherheit mit steigender Abweichung vom Kalibrierpunkt erhöht. Allerdings soll die Wiederholgenauigkeit bei stationären Messbedingungen reproduzierbar sein. Um diese Angaben zu verifizieren, wurden Testreihen zur

Identifikation möglicher systematischer Einflüsse auf die Messunsicherheit des Lecksuchers durchgeführt. Als Messobjekt wurde das zur Kalibrierung des Lecksuchers verwendete Testleck genutzt. Es stellt durch eine kalibrierte Kapillare einen Lecktstrom für gegebene Bedingungen her wie in Kapitel 6.2.1 auf S.35 beschrieben wird.

Zum Anschließen des Lecksuchers wurde der Messaufbau aus Abbildung 10, S.22 verwendet und die Ventile V7 sowie V11 geschlossen sowie V2 geöffnet, um das Testleck mit dem Lecksucher zu verbinden (siehe: Anhang 10.1, S.98 und Kapitel 6.2, S.33)

8.2.1 Test der Messwiederholbarkeit

Um die Messstabilität zu testen, wurde der Lecksucher zunächst kalibriert (siehe: 7.1, S.39) und im Anschluss der Druck am Testleck mithilfe des Druckminderers P1 und des Drucksensors PI6 auf 6 bar absolut eingestellt. Erfahrungswerte am Teststand haben gezeigt, dass eine Einstellung von $< \pm 0,0001$ bar am gegebenen Testaufbau möglich ist, wenn der Druck manuell mithilfe des Drucksensors PI6 überwacht und manuell nachgestellt wird.

Zur Ermittlung der möglichen Abweichung der Leckrate L_r über die Zeit wird die Standardabweichung s , die Varianz s^2 und der Variationskoeffizient VK durch Formel 20 bis Formel 22 berechnet.

Formel 20: Berechnung der Varianz s^2 aus der gemessenen Leckrate

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Lr_i - Lr_{Mean})^2$$

Formel 21: Berechnung der Standardabweichung s aus der Varianz

$$s = \sqrt{s^2}$$

Formel 22: Berechnung des Variationskoeffizienten VK aus der Standardabweichung

$$VK = \frac{s}{Lr_{Mean}} * 100 \%$$

Abbildung 24 zeigt, dass der Lecksucher in der Lage ist bei stationären Eingangsbedingungen Messwerte mit einem Variationskoeffizienten von 0,42 % zu erzeugen. Zu Beginn der Messung ist außerdem ein Anstieg der Messwerte zu erkennen, der sich innerhalb der ersten 5 Minuten stabilisiert. Die annähernd stationäre Messabweichung von mehr als 150 % zwischen 11:10 Uhr und 17:00 Uhr weist zudem auf eine systematische Messunsicherheit hin.

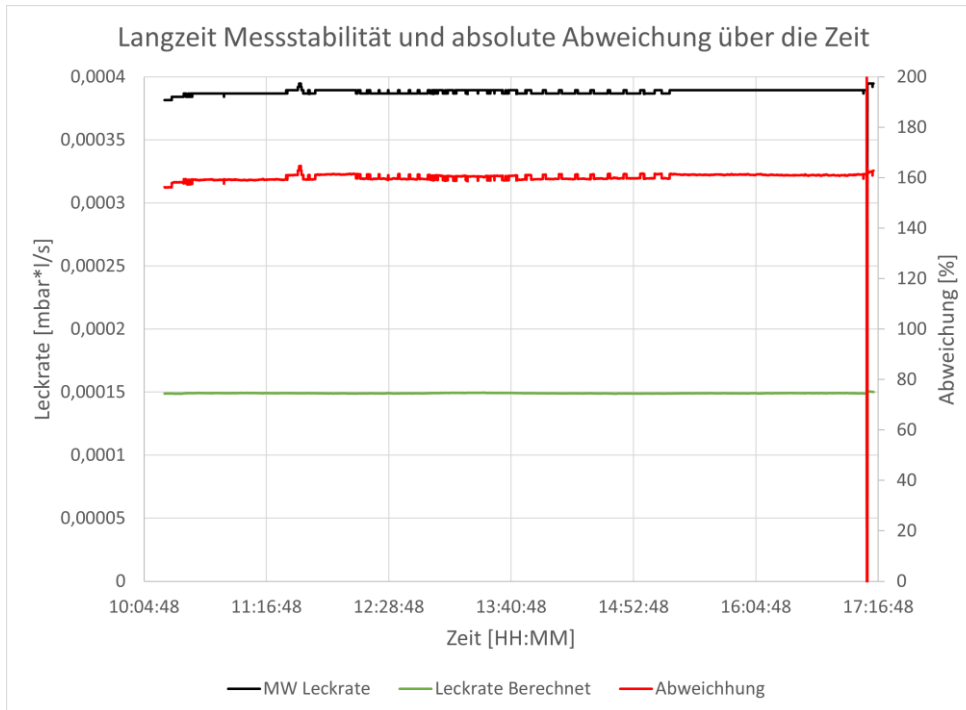


Abbildung 24: Testleckmessung unter quasi stationären Bedingungen mit dem ASM340-Lecksucher und dem Inficon-TL4-Testleck zur Überprüfung der Stabilität von Messergebnissen bei Dauerversuchen mit dem Testleck

Die systematische Abweichung zwischen dem berechneten Erwartungswert und dem Messwert des Lecksuchers wurde zunächst ermittelt und später kompensiert. Dazu wurde die mittlere Messabweichung aus 5 Messungen berechnet, daraus ein allgemeiner Kompensationsfaktor X_{komp} nach Formel 23 gebildet und auf die Messergebnisse angewandt. Zur besseren Veranschaulichung der Unterschiede wurde der Kompensationsfaktor zusätzlich mit Formel 24 in eine prozentuale Abweichung umgewandelt. Die Berechnung des Kompensationsfaktors wird in

Tabelle 7 dargestellt und die betreffenden Messdaten in Abbildung 25 bis Abbildung 32 mit dem Kürzel (korr) gekennzeichnet. Aufgrund der geringen Unterschiede in den Abweichungen wurde die statistische Messabweichung in dieser Kompensation nicht berücksichtigt.

Formel 23: Kompensationsfaktor zur Anwendung auf die Messungen des ASM 340-Lecksuchers als Formel und beispielhaft mit eingesetzten Werten

$$X_{Komp} = \frac{1}{n} \sum_{1}^n \frac{\text{Messwert Lecksucher}}{q_{TL,H2,n}}$$

$$X_{Komp} = \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{3,81 * 10^{-4}}{1,495 * 10^{-4}} = 2,55$$

Formel 24: prozentuale Abweichung zwischen Messwert und Erwartungswert auf Basis der Kompensationsfaktors als Formel und mit eingesetzten Werten

$$\Delta_{Komp} = (X_{Komp} - 1) * 100$$

$$\Delta_{Komp} = (2,55 - 1) * 100 = 1,55\%$$

Tabelle 7: Tabelle zur Ermittlung der mittleren Abweichung der Testleckmessungen des Lecksuchers zur Bestimmung des allgemeinen Kompensationsfaktors für Messungen mit dem ASM340-Lecksucher

Berechnung des allgemeinen Kompensationsfaktors vor Kalibrierungsanpassung					
Messdatum	MP Nr.	Gemittelter Messwert [mbar*l/s]	Gemittelter Erwartungswert [mbar*l/s]	Abweichung [Faktor]	Abweichung [%]
16. Nov	1	0,000388	0,000148	2,62	162,16
17. Nov	1	0,000368	0,000149	2,47	146,98
17. Nov	2	0,000381	0,0001495	2,55	154,85
22. Nov	1	0,000366	0,000149	2,46	145,64
22. Nov	2	0,000375	0,0001489	2,52	151,85
Mittelwert	-	0,0003756	0,00014888	2,524	152,296
Max. Abweichung vom Mittelwert ΔM_{max} [%]	-	3,47	0,60	3,97	6,79

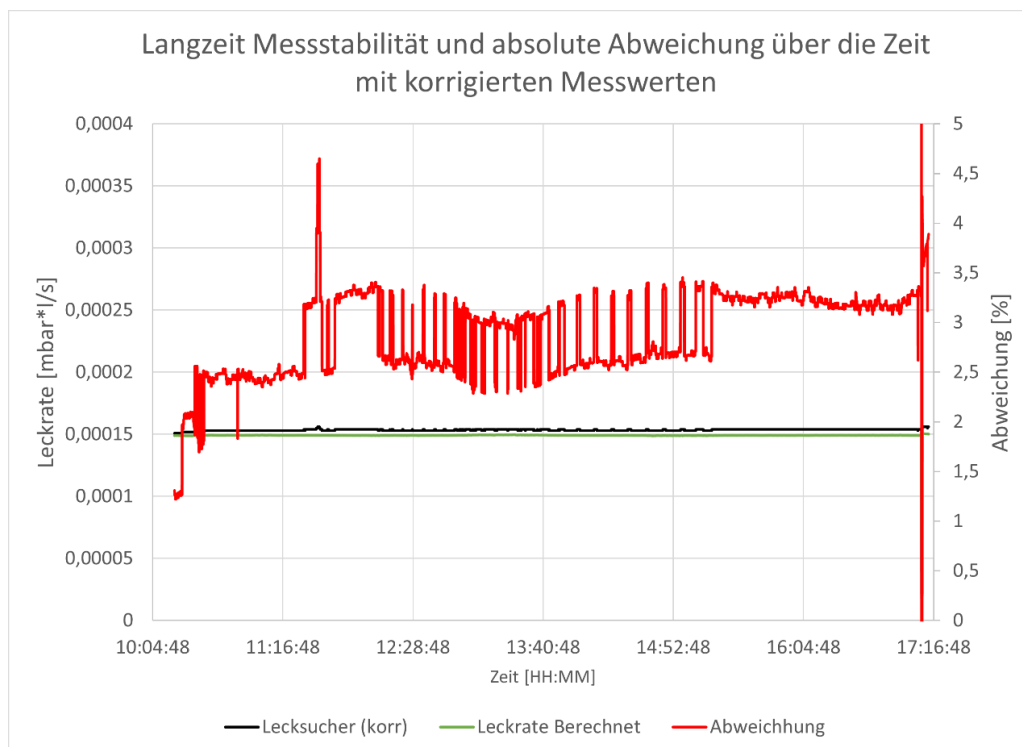


Abbildung 25: Testleckmessung unter quasi stationären Bedingungen mit dem ASM340-Lecksucher und dem Inficon-TL4-Testleck zur Überprüfung der Stabilität von Messergebnissen bei Dauerversuchen mit dem Testleck unter Anwendung des in

Tabelle 7 ermittelten Korrekturfaktors

8.2.2 Abweichungen zu Beginn einer Lecksucher-Messung mit dem Testleck

Die einzelnen Kompensationsmessungen aus Tabelle 5 mit einer maximalen Abweichung vom Mittelwert " ΔM_{\max} " von 31,08 % und die durch kontinuierliche Messungen ermittelten Messdaten aus

Tabelle 7 mit einem ΔM_{\max} von 3,47 % zeigen, dass die Messwiederholbarkeit für Dauermessungen höher ist als für einzelne Messungen. Daher wurde eine Messreihe durchgeführt, die die Wiederholbarkeit der Messergebnisse in den ersten 30 Minuten einer Messung der Testleck-Leckrate betrachtet, um ggf. eine Systematik in den einzelnen Testleckmessungen zu erkennen.

Die anfängliche abnehmende Messabweichung zwischen 10:04 Uhr und 10:14 Uhr in Abbildung 26 kann mit angestaumtem Formiergas im Volumen zwischen Testleck-Kapillare und dem Absperrventil des Testlecks erklärt werden. Bei geschlossenem Testleckventil V2 findet weiterhin ein Leckstrom durch die Kapillare statt, wodurch sich in dem Zwischenraum zum Absperrventil Druck aufbaut (siehe Abbildung 22, S.36). Wird das Absperrventil V2 geöffnet, kommt daher durch das angestaute Gas zunächst ein hoher Gasstrom zustande, der vom Lecksucher erfasst wird nun nicht dem stationären Leckstrom des Testlecks entspricht. Zudem besitzt Wasserstoff die Eigenschaft, an metallische Oberflächen zu adsorbieren. Der adsorbierte Wasserstoff desorbiert aufgrund des dann anliegenden Hochvakuums durch den Lecksucher während des Messbeginns von der Oberfläche. Der Messwert stabilisiert sich damit, sobald der überschüssige Wasserstoff abgesaugt und desorbiert ist, sodass eine Abweichung der berechneten und gemessenen Werte von unter 1 % erreicht werden kann. Damit weisen die Testleckmessungen unter den oben beschriebenen Bedingungen eine Latenz auf, welche in die Planung der Messungen eingebunden werden muss.

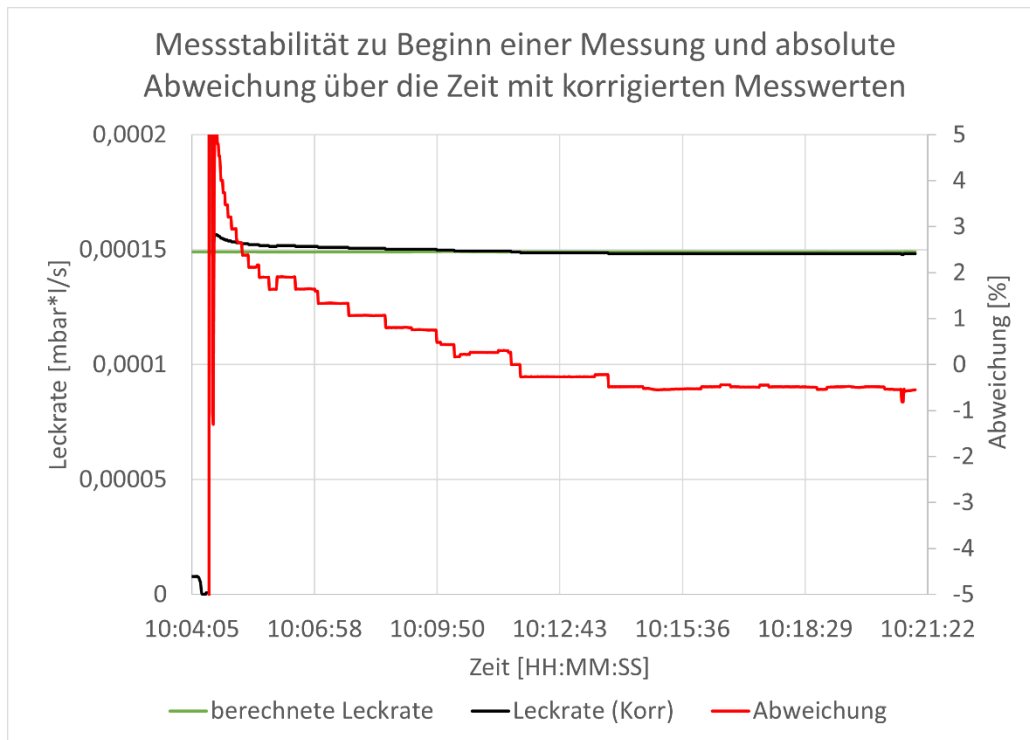


Abbildung 26: Vergleich der gemessenen mit der berechneten Leckrate des Testlecks. Die korrigierten Messwerte nähern sich zwischen 10.05 Uhr und 10.15 Uhr einem stationären Mittelwert mit einer Abweichung von unter 1 % zum berechneten Messwert an.

Die Messungen zeigen innerhalb der ersten 15 Minuten eine Annäherung an einen stationären Messwert mit einer Abweichung der Messwerte zum Rechenwert von unter 1 % an. Eine Entnahme der Messwerte kann demnach erst nach 15 Minuten erfolgen.

Stellt sich kein stationärer Messwert innerhalb dieser Zeit ein, weist der Lecksucher eine Drift auf, wie Abbildung 27 zeigt. Dies macht eine erneute Kalibrierung des Lecksuchers nötig.

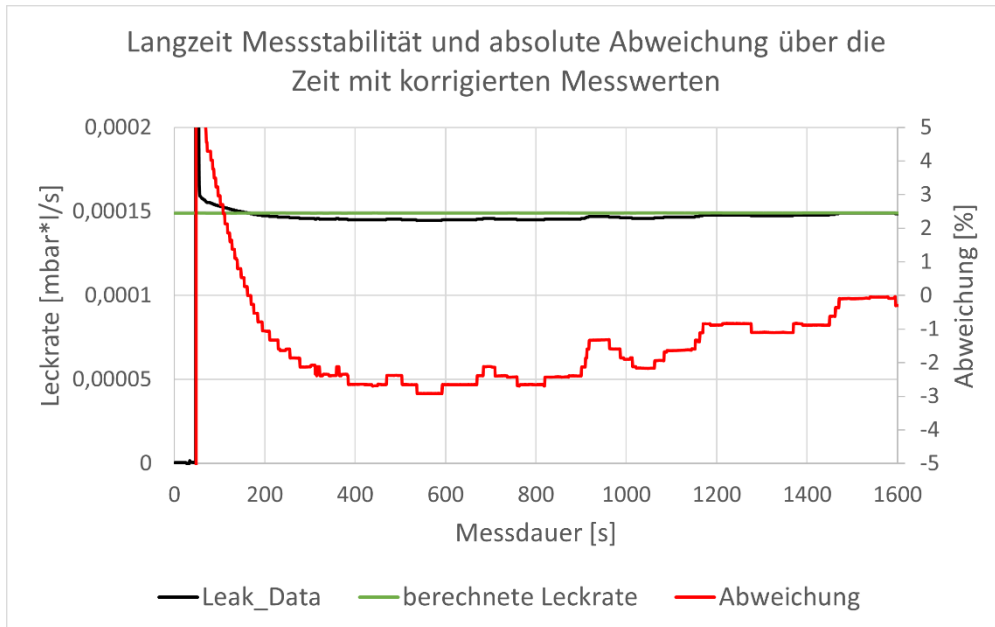


Abbildung 27: Vergleich der gemessenen mit der berechneten Leckrate des Testlecks. Die Messdaten nähern sich keinem konstanten Messwert an, sondern driften nach dem erwarteten Abfall der Messwerte in den ersten 600 Sekunden des Tests in die positive Richtung weg. Dies erfordert eine erneute Kalibrierung

Der Test zeigt damit bereits während der Messreihe an, ob eine erneute Kalibrierung des Lecksuchers nötig ist. Zudem kann er als Grundlage zur Kompensation von Abweichungen in der Kalibrierung des Lecksuchers verwendet werden. Dafür wird vor einer direkten Permeationsmessung eine Testleckmessung durchgeführt und der Mittelwert über den Bereich mit einer Abweichung von unter 1 % zwischen dem Messwert und der berechneten Leckrate gebildet. Der dadurch ermittelte Abweichungsfaktor dient im Nachhinein als Kompensationsfaktor von Kalibrierungenauigkeiten.

8.2.1 Anpassung der Messmethodik

Die Messergebnisse der Initialisierungsmessungen und der Messstabilität zeigen für die einzelnen Testleckmessungen höhere Messunterschiede, als für die kontinuierlichen Permeationsmessungen, wie Tabelle 5 zeigt. Daher wurde zunächst die Messmethodik der Testleckmessungen von Einzelmessungen hin zu Dauermessungen angepasst. Die Messwerte wurden zudem in der LabVIEW-Oberfläche als Graph über einen Zeitraum von 15 Minuten dargestellt. Dies ermöglicht die Überprüfung der Messstabilität bereits während der Datenaufnahme. Zur Berechnung des Referenzwerts für die Messdaten wurde das Berechnungstool für die theoretische Leckrate des Testlecks in die Excel-Tabelle der Datenauswertung übertragen und angepasst. Mithilfe der geloggtten Daten der Systemtemperatur und des Formiergasdrucks kann damit die theoretische Leckrate für jeden Messwert berechnet werden. Durch den Vergleich der berechneten und gemessenen Leckrate wird der überarbeitete Kompensationsfaktor X_{Komp} bestimmt und dieser auf die Messergebnisse der direkten Messung angewendet.

8.2.2 Übertragung der Drift auf die direkte Permeationsmessung

Um die Charakteristik der Drift einschätzen wurde eine direkte Permeationsmessung durchgeführt, während der Lecksucher eine Drift aufwies. Die Messung gibt damit Auskunft darüber, ob es sich bei der Drift um eine absolute, oder relative Abweichung handelt, da eine absolute Abweichung die Messwerte verschieben und eine Relative Abweichung sich als Multiplikationsfaktor auswirken würde.

In Abbildung 28 wird die direkte Messung der Leckrate bei driftendem Lecksucher (systematische Unsicherheit) dargestellt. Vor Bereich 1 und 2 wurde der Lecksucher kalibriert (senkrechte Messwertausschläge). Anschließend wurde jeweils eine Testleckmessung durchgeführt (1) und (2). Bei beiden Testleckmessungen kann eine Drift festgestellt werden. Diese zeigt sich auch in der anschließenden direkten Permeationsmessung (3). Die Drift wurde durch eine weitere Testleckmessung (4) bestätigt und daraufhin zwischen 4 und 5 eine neue Kalibrierung mit anschließender Testleckmessung (5) durchgeführt. Diese führte zu konstanten Messwerte ohne Drift im Zielbereich von $0,00015 \text{ mbar} \frac{1}{\text{s}}$.

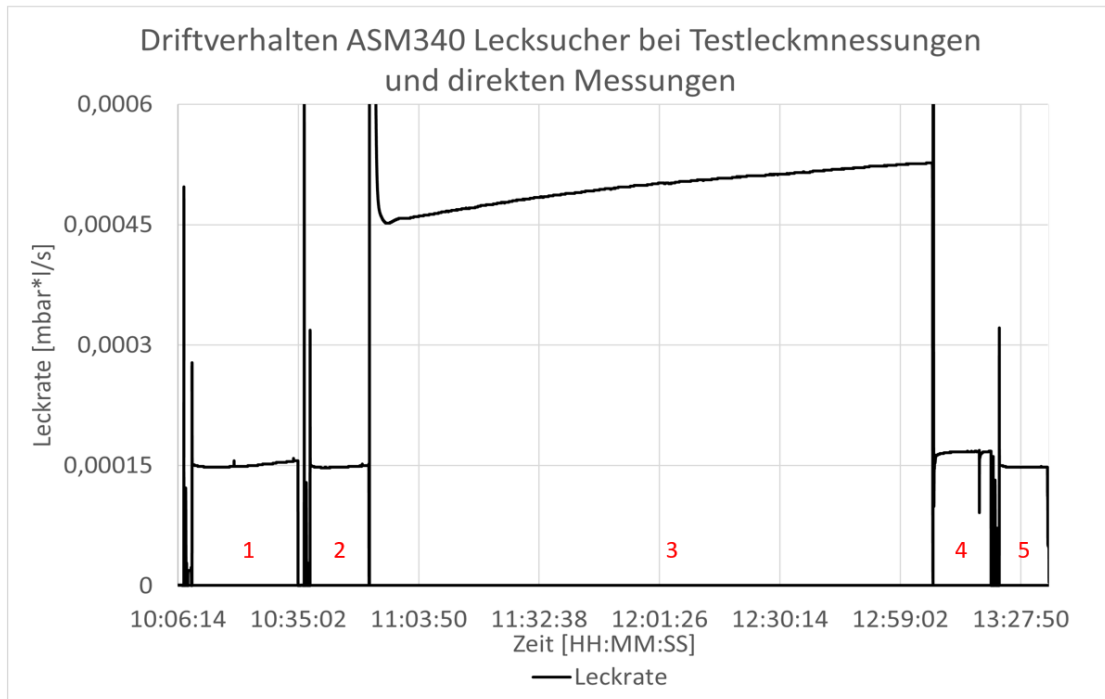


Abbildung 28: Driftverhalten des ASM340-Lecksuchers während Testleckmessungen und einer direkten Permeationsmessung. Bereiche 1,2,3: Testleckmessungen mit Driftverhalten, Bereich 3: Direkte Permeationsmessung mit Driftverhalten, Bereich 5 Testleckmessung ohne Driftverhalten. Vor 1, 2 und 5 wurde jeweils eine Kalibrierung durchgeführt (senkrechte Messausschläge)

Die Messung zeigt, dass eine Drift in den Testleckmessungen durch den erhöhten Messwert bei der Permeationsmessung multipliziert wird, da sich die Drift als Faktor und nicht als Verschiebung auswirkt. Eine drift-hervorrufende Systematik konnte zudem nicht ermittelt werden. Die Drift tritt jedoch meist direkt nach der Kalibrierung des Lecksuchers auf, in einzelnen Fällen jedoch auch mehrere Stunden nach der Kalibrierung des Lecksuchers. Um die Drift bereits während einer Messreihe zu detektieren und die Abweichung einschätzen zu können, ist daher eine Testleckmessung vor oder nach der direkten Messung nötig.

8.2.3 Einfluss des Testleck-Spülvorgangs auf die Messwerte

Das Testleck besitzt ein Spülventil V1 auf der mit Druck beaufschlagten Seite der Kapillare. Dieses ist dafür vorgesehen, vor jeder Benutzung des Testlecks das sich in der Kapillarleitung befindliche Gas auszuspülen, sodass dem Leck frisches Gas für die Messung zugeführt wird. Bei Gasgemischen kann so sichergestellt werden, dass es nicht zu einer Akkumulation der Gase an der Engstelle kommt, die das Mischungsverhältnis des Gases und damit die Wasserstoff-Leckrate des Testlecks verfälschen könnten. Bei

Dauerversuchen mit dem Testleck kann es damit unter Umständen zu einer Abweichung des angegebenen Mischungsverhältnisses des Gases kommen, da die Kapillare nicht gespült werden kann, wodurch sich eine langsame Drift der Messwerte ergeben würde. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde ein periodischer Dauerversuch mit stündlichem Spülvorgang durchgeführt. Als Referenzwerte wurden die theoretischen Leckraten, wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben, berechnet. Beeinflusst das Spülen die Gaszusammensetzung, sollten sich die Abweichungen vor und nach einem Spülvorgang unterscheiden.

Die Spülvorgänge während des Versuchs werden in Abbildung 29 als senkrechte rote Striche dargestellt, da während des Spülens der Eingangsdruck am Testleck abfällt, wodurch es zu starken Abweichungen zwischen den Messwerten und Erwartungswerten kommt. Nach einem Spülvorgang muss zudem der Druck manuell neu eingestellt werden, wodurch es zu Schwankungen in der Leckrate kommt. Diese Schwankungen werden jedoch bei der Berechnung der Erwartungswerte mitberücksichtigt, sodass die berechnete Abweichung zwischen Messwert und Erwartungswert für die korrigierten Messdaten bei unter 2 % Abweichung mit einer Schwankungsbreite von unter 1 % liegt. Damit erfüllt die Messung die Kriterien für eine Testleckmessung aus Kapitel 8.2.2 S.53 ohne regelmäßige Spülvorgänge.

Ungeachtet dieser Erkenntnisse wurde das Spülgasventil weiterhin mindestens einmal täglich und vor jedem Kalibriervorgang des Lecksuchers genutzt, um etwaige Verfälschungen über lange Zeiträume auszuschließen. Das Spülgasventil kann zudem bei der Einstellung des Gasdrucks verwendet werden, da es bei eingestelltem Überdruck in der Kapillare eine schnelle Drucksenkung zulässt.

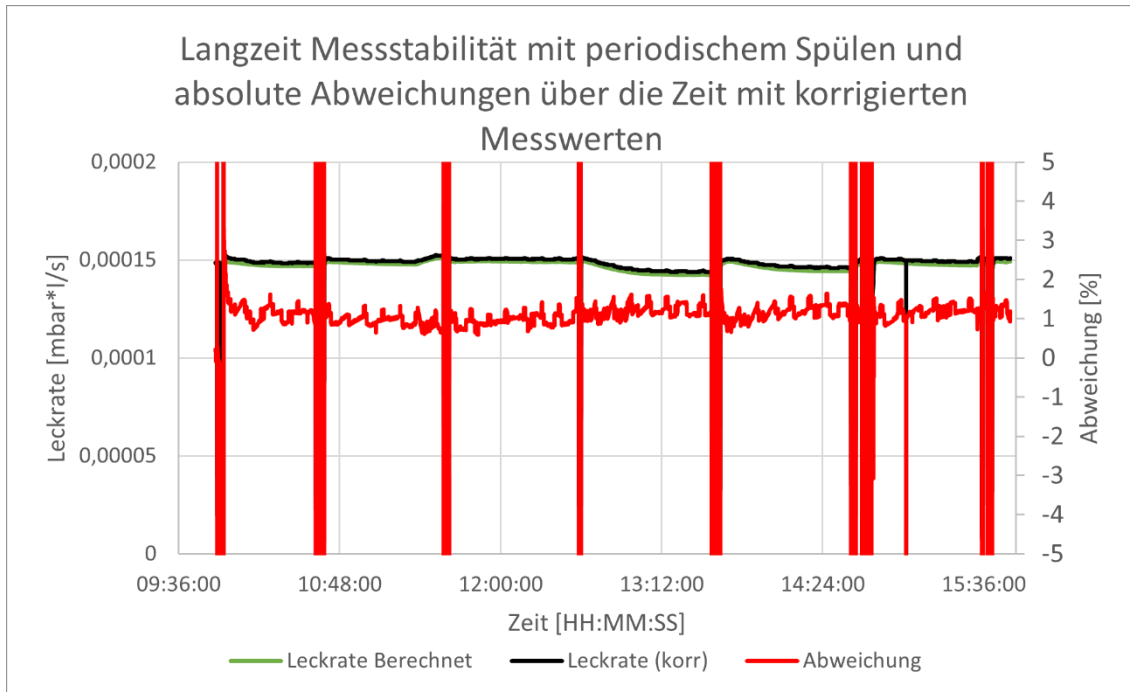


Abbildung 29: Dauermessung mit dem Testleck, Darstellung der relativen Abweichung zwischen den korrigierten Messwerten und der berechneten Leckrate des Testlecks, unterbrochen durch periodische Spülvorgänge (senkrechte rote Striche)

8.2.4 Einfluss der Umgebungstemperaturen auf die Messunsicherheit

Die Umgebungstemperatur im Quarz Labor steigt im Verlauf eines Messtages um maximal 1 K bis 2 K an, bleibt meist jedoch unter 1 K.

Der größte Temperatureinfluss auf die Messreihen ist durch das Testleck zu erwarten, da die durchflussbegrenzende Kapillare temperatursensitiv ist. Diese temperaturbedingten Abweichungen sind jedoch bereits in der Berechnung der theoretischen Leckrate in Kapitel 6.2.1 enthalten.

Der Lecksucher erhitzt das Gas bei der Massenspektroskopie, dadurch wird der Einfluss der Gaseintrittstemperatur reduziert (siehe Kapitel 4.2.1, S11). Zur Kompensation wird die Umgebungstemperatur bei der Kalibrierung des Lecksuchers in 1K-Schritten angegeben.

Die erfassten Schwankungen der Umgebungstemperatur im Labor von weniger als 2 K haben keine relevante systematische Messunsicherheit. Der Einfluss der Umgebungstemperatur wird aus diesem Grund nicht weiter berücksichtigt

8.2.5 Untersuchung des Einfluss von Regenerationspumpen auf Messungen des ASM340-Lecksuchers

Das Regenerierungspumpen ist ein Betriebsmodus des Lecksuchers um die Wasserstoffkontaminierung des Systems zu verringern. Dabei wird Luft durch ein Belüftungsventil angesaugt, der Vakuumraum des Lecksuchers damit geflutet und anschließend erneut evakuiert, bis der Lecksucher einen Absolutdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht hat. Währenddessen steigt die gemessene Leckrate des Lecksuchers durch die eingelassene Luft bei Umgebungsdruck auf einen Messwert von ungefähr $0,1 \text{ mbar} \frac{1}{\text{s}}$ an. Das Regenerierungspumpen kann manuell, oder automatisch durchgeführt werden. Im automatischen Modus wird der Pumpvorgang periodisch mit einer Wiederholrate von 1/23 Sekunden durchgeführt (siehe Abbildung 30), im manuellen Modus wird jeder Pumpvorgang durch den Bediener gestartet.

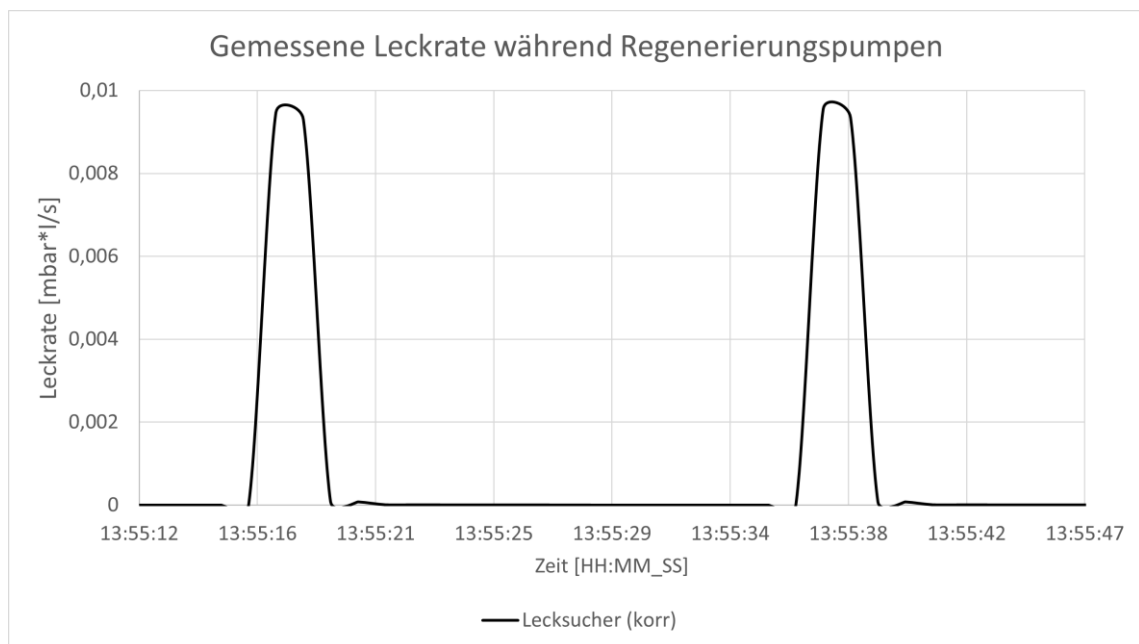


Abbildung 30: Messung von 2 Pumpzyklen des automatischen Regenerierungspumpens am ASM340-Lecksucher. Die Messausschläge entstehen durch die angesaugte Umgebungsluft bei Normdruck.

Laut Hersteller soll der hohe Stickstoffgehalt in der Luft das Desorbieren und Ausspülen des Wasserstoffs aus dem Vakuumsystem beschleunigen, da der Wasserstoff ein gutes Mischverhalten mit Stickstoff besitzt und das Stickstoff-Wasserstoff-Gasgemisch effizienter aus dem System abgesaugt werden kann (Pfeiffer Vacuum SAS). Um dies zu testen wurde der Pumpvorgang zunächst manuell in unregelmäßigen Abständen

durchgeführt und zwischen den Pumpdurchgängen die Testleck-Leckrate aufgezeichnet. Um das automatische Regenerierungspumpen zu testen wurde ebenfalls eine Testleckmessung mit anschließendem 30-minütigen Regenerierungspumpen durchgeführt und zum Abschluss eine erneute Testleck-Messung vorgenommen. Die Ergebnisse in Abbildung 30 und Abbildung 31 zeigen, dass sowohl das manuelle als auch das automatische Regenerierungspumpen die gemessene Leckrate des Lecksuchers nicht senken, sondern entgegen der Erwartungen erhöhen.

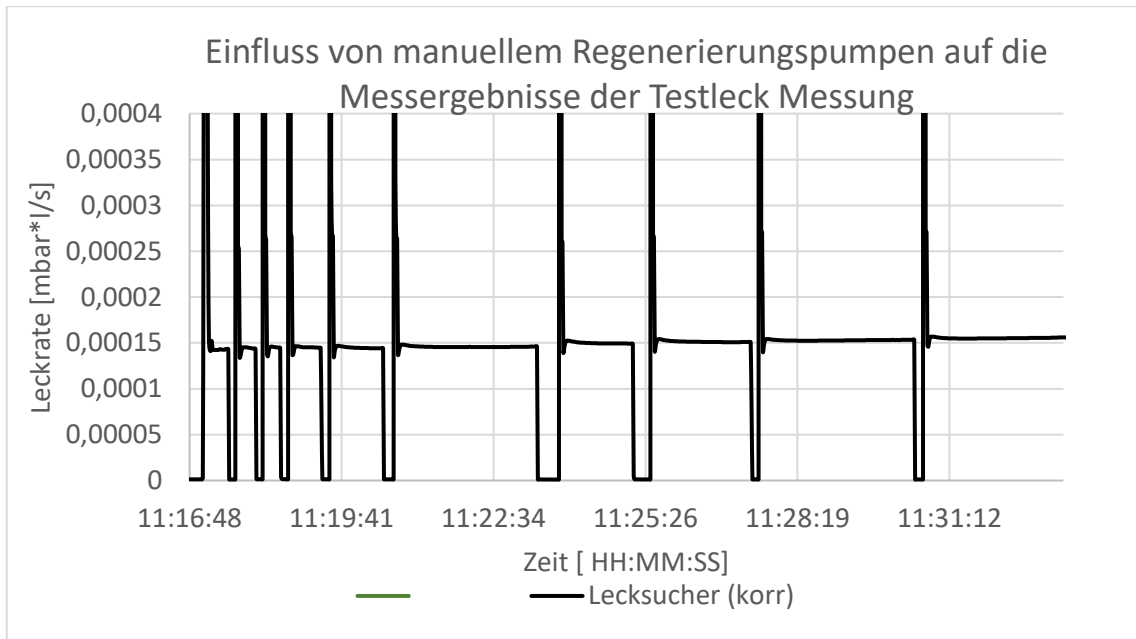


Abbildung 31: Einfluss von manuellem Regenerierungspumpen (senkrechten) mit anschließenden (waagerechten) Testleck-Messungen. Entgegen der Erwartung steigen die Messwerte der Testleckmessungen nach den Pumpvorgängen an.

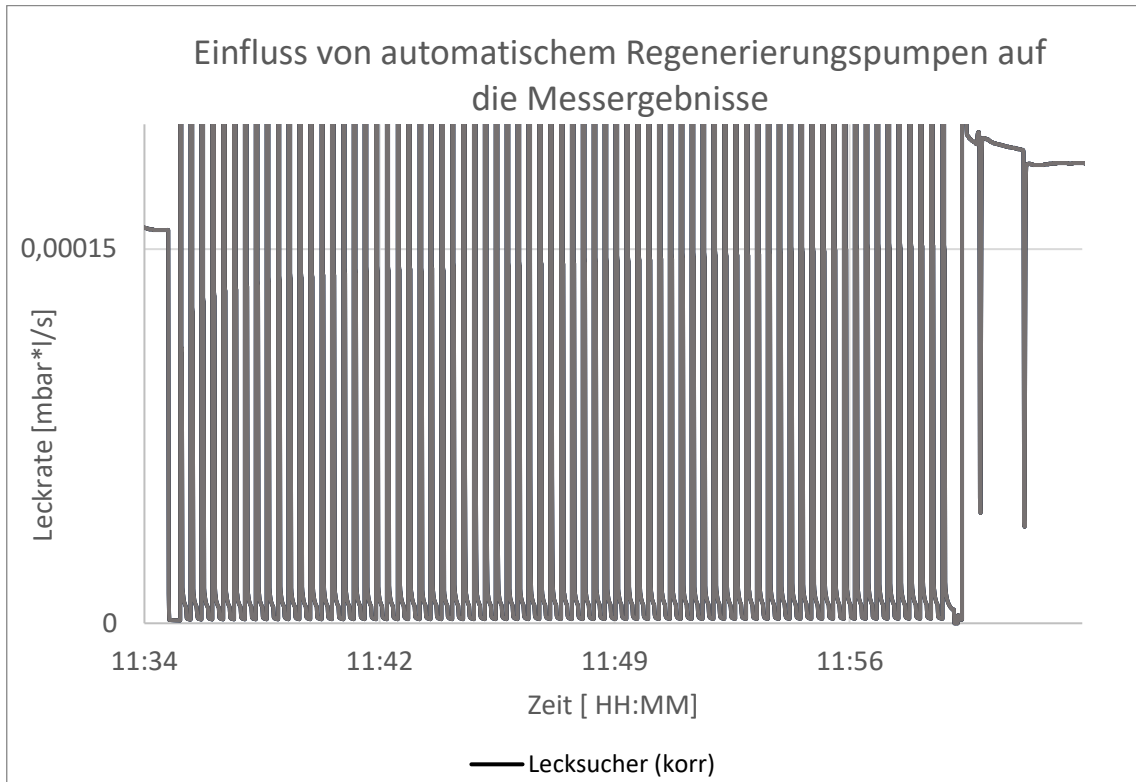


Abbildung 32: Einfluss von 30-minütigem automatisch Regenerierungspumpen (senkrechte Striche) auf das Messergebnis von Messungen mit dem Testleck (Waagerechten vor und nach dem Pumpvorgang). Entgegen der Erwartung steigt die gemessene Testleck- Leckrate durch das Regenerierungspumpen.

Laut Herstellerfirma bedeuten erhöhte Messwerte nach einem Regenerationspumpvorgang eine geringe Wasserstoffkontamination im System, sodass der in der Umgebungsluft enthaltene Wasserstoff während des Pumpvorgangs den Wasserstoffgehalt im Messsystem erhöht (Pfeiffer Vacuum SAS).

Alternativ kann das Regenerationspumpen auch mit einem angeschlossenen, reinen und trockenen Stickstoffgas durchgeführt werden. Dies benötigt jedoch einen speziellen Gasanschluss, der nicht zur Verfügung stand. Außerdem wurde nach Rückfrage bei Fa. Pfeiffer Vakuum bestätigt, dass die im System gemessene Grundleckrate (Systemkonfiguration: V2, V3 und V7 geschlossen, es wird kein externer Wasserstoff detektiert, siehe Abbildung 10, S.22) von $6 \cdot 10^{-7} \text{ mbar} \frac{1}{\text{s}}$ bereits einer vergleichbar niedrigen Grundleckrate entspricht und daher keine weitere signifikante Absenkung durch das Spülen mit reinem Stickstoff zu erwarten ist.

8.2.6 Abweichung durch fehlerhafte Kalibrierung des Lecksuchers

Die in Kapitel 8.2.1 beschriebene Abweichung der gemessenen Leckrate wurde bei einer Überprüfung der Lecksucher- Einstellungen zurückgesetzt. Der Fehler wurde durch eine eingestellte alterungsbedingte jährliche Drift der Testleck-Leckrate von 20 % bei einem Startdatum in 2014 hervorgerufen. Außerdem wurde bei der bisherigen Einstellung des Lecksuchers die Nennleckrate und nicht die anteilige Wasserstoffleckrate als Kalibrierwert verwendet.

Eine Kalibrierung des Lecksuchers auf die berechnete Wasserstoff-Leckrate von $1,48 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \frac{1}{\text{s}}$ (Kapitel 6.2.1, S.35) ist jedoch nicht möglich, da die Einstellung nur eine Genauigkeit von $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \frac{1}{\text{s}}$ zulässt, wodurch sich bereits bei der Kalibrierung ein Fehler ergibt.

Um den Kalibrierfehler des Lecksuchers individuell für eine Messung zu bestimmen wurde die Messabfolge dahingehend verändert, dass eine Kalibrierungsmessung vor oder nach einer direkten Messung stattfindet. Die Abweichung zur berechneten Leckrate nach Kapitel 6.2.1, S.35 wird mithilfe von Formel 23 auf S.51 und Formel 24 auf S.52 bestimmt und ein individueller Kompensationsfaktor für die zugehörige Messung erstellt.

Neben der Unsicherheiten im Kalibriervorgang und der Unsicherheit des Testlecks von 15% stammt die letztmalige Kalibrierung des Testlecks aus dem Jahr 2021 (TL Prüfzertifikat 2021). Laut Hersteller wird eine jährliche Nachkalibrierung empfohlen, da es zu Verunreinigungen des Testlecks kommen kann, welche den Gasdurchsatz und damit die hergestellte Leckrate beeinträchtigen können. Die erreichbare Kalibriergenauigkeit des Lecksuchers durch das Testleck ist damit vermutlich mit einer deutlich höheren Unsicherheit als für das Testleck anzusetzen.

8.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse und Veränderung der Messabfolge

Die Tests mit dem Kalibrierleck haben gezeigt, dass der Lecksucher mit einer hohen Wiederholgenauigkeit messen kann. Dies setzt jedoch die Kalibrierung und Bedienung des Lecksuchers durch eine erfahrene Bedienperson voraus. Für die Herstellung stabiler Messwerte ist zudem eine Einlaufzeit des Versuchs von 15 Minuten notwendig, vorherige Messwerte sind nicht nutzbar.

Aufgrund der Erkenntnisse der Messreihen mit dem Testleck wurde der Messablauf angepasst, sodass keine einzelnen, sondern dauerhafte Testleckmessungen in direkter Abfolge zu der Messung als Kompensationsgrundlage von Kalibrierungenauigkeiten durchgeführt werden. Die bei der Messung generierten Daten werden bezüglich ihrer Kalibrierengenauigkeit ausgewertet und daraus ein individuell auf die zugehörige Messung anwendbarer Kompensationsfaktor errechnet. Zudem geben die Messungen Auskunft über das Driftverhalten des Lecksuchers und damit auf eine ggf. notwendige Neukalibrierung. Die Messungen werden auf eine Mindestdauer von 30 Minuten festgesetzt, da dadurch sichergestellt ist, dass die Messwerte sich zu Beginn stabilisieren können (siehe Kapitel 8.2.2, S.53) und eine etwaige Drift sichtbar wird (siehe Kapitel 8.2.2, S.53).

8.3 Messreihe 3 – Dynamischer Ausströmversuch

Obwohl der Lecksucher mit einer hohen Wiederholgenauigkeit die Leckrate des Testlecks messen kann und die Kompensation der Messsystematik verbessert wurde, bleibt eine undefinierte Messunsicherheit. Diese kommt hauptsächlich durch die überfällige Kalibrierung des Testlecks, sowie des von Fa. Pfeiffer bestätigten, nichtlinearen Verhaltens der Kalibrierung des Lecksuchers (siehe Kapitel 8.2) zustande.

Um diese unerkannte bislang nicht erkannte systematische Unsicherheit weiter zu reduzieren wurde durch den dynamischen Ausströmversuch eine weitere Vergleichsmethode die Messwerte des Lecksuchers in den Messaufbau integriert (siehe Kapitel 6.1.1, S.20). Sie vergleicht die berechnete Ausströmrates eines wasserstoffhaltigen Gases aus einem definierten Volumen mit den Messwerten des Lecksuchers. Die Leckrate am Volumen kann dabei durch das Feindosierventil manuell eingestellt werden.

Als Gas wird das bei der Testleckmessung und Kalibrierung des Lecksuchers genutzte Formiergas aus 95 % Stickstoff und 5 % Wasserstoff verwendet (formiergas_95-5).

Das Testvolumen wurde im Rahmen einer früheren Bachelorarbeit erstellt, es besteht aus einzelnen CF-Vakuumpkomponenten, die insgesamt ein Volumen von 0,71523 l einschließen, welches durch wiederholtes Auslitern bestimmt wurde. Zur Aufzeichnung des Systemrucks wird der Drucksensor PI5 verwendet (Ventilbezeichnungen siehe Abbildung 10, S.22, Abbildung 33, S.65) (Rick 2023).

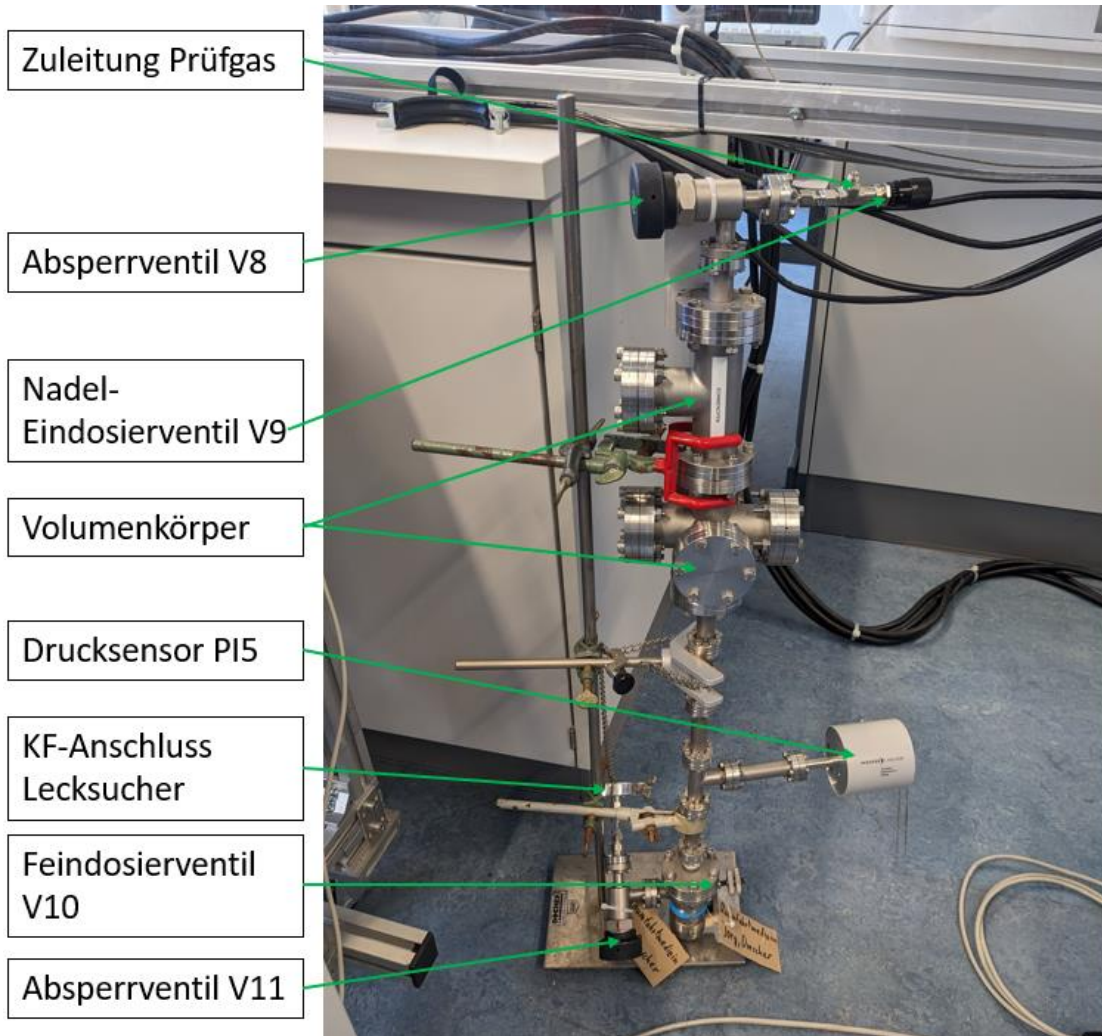


Abbildung 33: Ausströmvolumen mit angeschlossenem Drucksensor und Ventilen für die Durchführung des dynamischen Ausströmversuches

Um eine Messung durchzuführen wird der Lecksucher eingeschaltet, kalibriert und eine Testleckmessung zur Verifizierung der Kalibrierung und Überprüfung auf eine mögliche Drift, wie in Kapitel 8.2.7, auf S.63 beschrieben, durchgeführt. Anschließend wird das auslassseitige Absperrventil V11, sowie das Feindosierventil V10 voll geöffnet und das Ausströmvolumen evakuiert (Ventilbezeichnung siehe Abbildung 10, S.22, Abbildung 33, S.65). Dies ist notwendig um Verfälschungen der Messergebnisse durch mögliche Gasverunreinigungen, wie beispielsweise Luft zu reduzieren. Im Anschluss werden beide Ventile wieder geschlossen und dieser Zustand für mindestens 10 Minuten gehalten um zu überprüfen, ob sich ein konstanter Druck im Ausströmvolumen einstellt. Steigt der Druck an, muss von einer Leckage im System ausgegangen, diese gesucht, beseitigt und erneut evakuiert werden (Rick 2023).

Bei konstanten Druckverhältnissen wird das einlassseitige Absperrventil V8 geöffnet und durch das Nadelventil V9 Formiergas in das Volumen bis zu einem Druck von 100 bis 110 mbar eindosiert.

Nach dem Eindosieren werden die Ventile V8 und V9 wieder geschlossen und der Systemdruck für weitere 10 Minuten auf einen konstanten Druck hin überprüft um die Systemdichtheit direkt vor dem Versuch nochmals zu verifizieren.

Im Anschluss wird das Absperrventil V11 geöffnet und das Feindosierventil V9 schrittweise geöffnet, bis der Messwert des Lecksuchers ansteigt. Dies ist ab 5 Umdrehungen des Ventils ausgehend vom geschlossenen Zustand zu erwarten. Durch weiteres Öffnen des Feindosierventils V9 und Überprüfen der Messwerte des Lecksuchers wird die Startleckrate für den Versuch eingestellt. Nachdem die gewünschte Leckrate erreicht ist, wird das Absperrventil V11 und das Feindosierventil V9 geschlossen und eine weitere Testleckmessung durchgeführt (siehe Abbildung 10, S.22, Abbildung 33, S.65).

Die Berechnung für den dynamischen Ausströmversuch wird analog zu den Messungen mit dem Testleck durchgeführt und in der Einheit $\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{\text{s}}$ angegeben, mit dem Ziel der direkten Vergleichbarkeit der Messwerte. Zur Berechnung werden die durch PI5 aufgenommene Druckänderung in mbar, das Volumen des Ringraums in Liter und die sekundliche Aufzeichnungsrate des LabVIEW Programms vorgegeben, wodurch sich die Gas-Ausströmrates des Volumens nach folgender Formel berechnet (siehe Abbildung 10, S.22, Abbildung 33, S.65) (Schweizer-fn 2023; Rick 2023).

Formel 25: Berechnung der Formiergas-Ausströmrates für den dynamischen Ausströmversuch

$$\text{Leckrate Berechnet Formiergas} = q_{LR} = \frac{\Delta p}{1s} * V$$

Da das Messsignal ein Rauschen aufweist, wurde in der Datenauswertung ein gleitendes Mittel nach Formel 26 zu gebildet, um die Messwerte zu glätten. Dies verschiebt die Messergebnisse jedoch um 30 Sekunden, weshalb auch für die Lecksucher-Messdaten ein Gleitmittelwert über dieselbe Zeitspanne gebildet wurde um die Daten wieder zu synchronisieren.

Formel 26: Berechnung des mittleren Drucks über 60 s

$$p_{GMW} = \sum_1^{60} \frac{p}{60}$$

Um die Wasserstoff-Ausströmrates zu ermitteln wird das Ergebnis der Gas- Ausströmrates mit dem Anteil des Wasserstoffs im Formiergas von 5 % nach Formel 27 multipliziert.

Formel 27: Berechnung der Wasserstoff-Ausströmrates für den dynamischen Ausströmversuch

$$\text{Leckrate berechnet } H_2 = q_{LR(H_2)} = \frac{\Delta p_{GMW}}{1s} * V * x_{H_2}$$

Bei der Durchführung des Ausströmversuches nimmt der Druck im Ausströmvolumen stetig ab, wodurch sich der Druckunterschied zum Lecksucher verändert, da dieser durch die interne Turbomolekularpumpe den Vakuumdruck des Lecksuchers aufrechterhält. Formel 28 und Formel 29 zeigen, dass der Leckagestrom nach Hürth eine exponentielle Abhängigkeit zum Druckunterschied an der Engstelle besitzt (huerth 2023).

Formel 28: Zusammenhang zwischen Leckrate und Druckunterschied beim dynamischen Ausströmversuch

$$\frac{q_{LR1}}{p_1^2 - p_{LS}^2} = \frac{q_{LR2}}{p_2^2 - p_{LS}^2}$$

Formel 29: Umrechnungsformel für Leckraten mit abweichenden Druckverhältnissen

$$q_{LR1} = \frac{q_{LR2} * (p_1^2 - p_{LS}^2)}{(p_2^2 - p_{LS}^2)}$$

Dies bedeutet, dass die Ausströmrates des Versuchs vom Druckunterschied, sowie der eingestellten Ventilöffnung von V10 abhängt, da diese als Engstelle des Versuchs dient. Damit kann die Leckrate über zwei Stellgrößen, die Ventilöffnung und den Druck im System verändert und durch verschiedene Systemkonfigurationen erzeugt werden. Dies bedeutet, dass die Ausströmrates eine Funktion aus Druckunterschied und Ventilöffnung ist. Die individuelle Abweichung des Lecksucher Messwertes für eine Wasserstoff-Ausströmrates von $1,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{\text{s}}$ ist damit unabhängig von der Ventilstellung des Ausströmvolumens.

Für den dynamischen Ausströmversuch bedeutet dies, dass die Ausströmrates des Gases mit abnehmendem Druck ebenfalls reduziert wird. Daraus ergibt sich, dass der dynamische Ausströmversuch bei einer höheren als der zu messenden Leckrate gestartet werden muss, sodass die Messwerte sich langsam dem Zielbereich annähern. Diese Annäherung sollte zudem nicht in den ersten 15 Minuten der Messung erfolgen, da es beim Ausströmversuch analog zur Testleckmessung zu einem anfänglichen Anpassen der Messwerte kommen kann (siehe Kapitel 8.2.2, S.53). Die geringen

Druckabfallraten während des Versuchs führen zu hohen Unsicherheiten in Relation mit dem Druckabfall, welche sich als Schwankungen in den Druckdifferenzen und damit in der berechneten Ausströmrates auswirken und daher durch die Bildung eines Gleitmittelwertes durch Formel 26, S.66 geglättet werden müssen, wie Abbildung 34 zeigt.

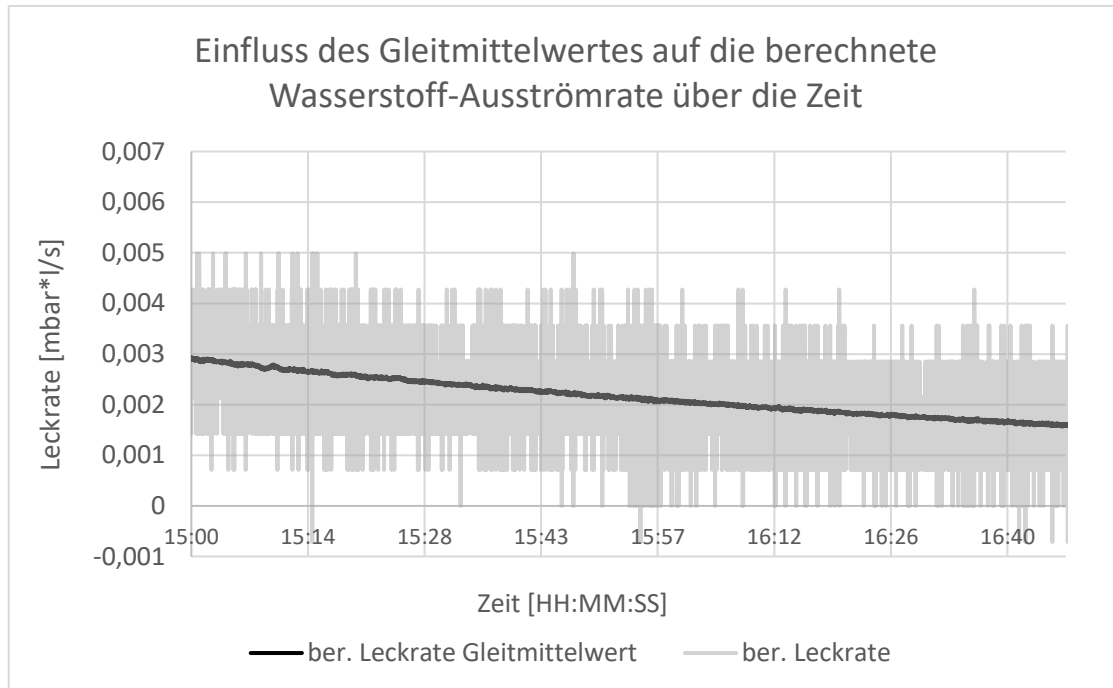


Abbildung 34: Berechnete Formiergas-Leckraten vor und nach Glättung durch die Bildung des Gleitmittelwertes über 60s während des dynamischen Ausströmversuches.

8.4 Unsicherheitsbetrachtung des dynamischen Ausströmversuches

Das Ausströmvolumen besitzt einen CMR272-Drucksensor, der zwischen 0,1 mbar und 110 mbar mit einer Messgenauigkeit von 0,2 % des Messwertes und einer Auflösung von 0,0015 % des oberen Endwertes (110 mbar) messen kann. Eine zusätzliche Messunsicherheit ist durch die temperaturbedingte Abweichung zu erwarten. Diese verfälscht die Nullpunkteinstellung um 0,005 % vom Endwert pro °C Abweichung zur Kalibrierungstemperatur von 23°C und beeinflusst zusätzlich den Messwert um 0,01 % pro K Abweichung (CMR261 2023; CMR 271 2023; TL Prüfzertifikat 2021). Für den gewählten Sensor CMR272 bedeutet dies eine prozentuale Gesamtabweichung für 1 °C Differenztemperatur von 0,21 % für Messungen im oberen Bereich von F.S. (obere Messgrenze) bei 110 mbar, jedoch auch eine Abweichung für die unteren Messwerte

von bis zu 65,2 % für Messungen im Druckbereich von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Daraus ergibt sich, dass die Ausströmversuche bei Kalibrierungstemperatur im oberen Druckbereich des Sensors durchgeführt werden sollten um die Messunsicherheiten gering zu halten. Dies wurde durch den Abgleich des Drucksensors PI5 des Ausströmvolumens mit den Drucksensoren PI1, PI2 und PI4 des Vakuum-Messaufbaus in 6.1.2 auf Seite 24 bestätigt. Für den dynamischen Ausströmversuch ist jedoch nicht der absolute Messwert des Drucksensors, sondern die relative Genauigkeit der Druckänderung zwischen den einzelnen Messpunkten ausschlaggebend für die Messunsicherheit des Versuches. Diese wurde ebenfalls durch den Vergleich der Drucksensoren auf $\pm 0,25$ % des Messwertes bestimmt. Die statistische Unsicherheit aufgrund des Messrauschens des Drucksensor wird durch genügend lange Messzeiten und die Verwendung des Gleitmittelwertes, des Drucks und der Daten des Lecksuchers bei der Datenauswertung reduziert.

8.5 Messergebnisse des dynamischen Ausströmversuches

Um die Wiederholgenauigkeit der Messergebnisse des Ausströmversuches bei unterschiedlichen Drücken und Ventilöffnungen von V10 zu bewerten wurden 4 Testreihen mit unterschiedlichen Ventilöffnungen von $5\frac{1}{4}$, $5\frac{1}{2}$, $5\frac{3}{4}$ und 6 Umdrehungen durchgeführt. Die ermittelten Messdaten wurden im Anschluss auf ihre Abweichung für den Messpunkt der Testleckmessungen bei $0,00015 \text{ mbar} \frac{1}{\text{s}}$ auf ihre prozentuale Abweichung zwischen den Messverfahren untersucht, wobei die Messdaten des Lecksuchers als Referenz dienten.

Die Datenauswertung der Versuche in Abbildung 35 bis Abbildung 38 zeigt für unterschiedliche Ventilöffnungen des Ausströmvolumens verschiedene Abweichungen zwischen der gemessenen und berechneten Leckrate. Die Abweichungen variieren dabei zwischen 10 Prozent für die Messung mit einer Ventilöffnung von 5,25 Umdrehungen in Abbildung 35 und 70 Prozent bei einer Ventilöffnung von 6 Umdrehungen in Abbildung 38.

Abbildung 36 bis Abbildung 38 zeigen, dass sich die Messwerte während des Ausströmversuches zunächst annähern, bevor die Kurven wieder auseinanderdriften. Dies weist auf eine Abweichung in der Kalibriergeraden des Lecksuchers hin, welche vom Hersteller bestätigt wurde.

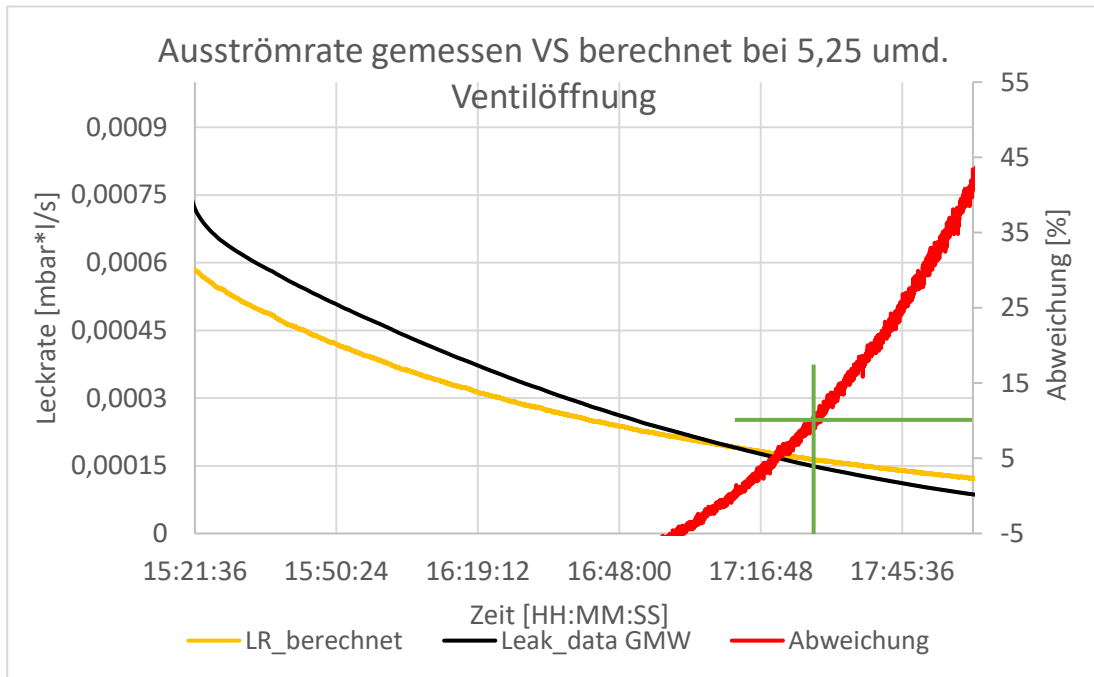


Abbildung 35: Dynamischer Ausströmversuch mit einer Feindosier-Ventilöffnung von 5,25 Umdrehungen und abgelesener Abweichung (grüne Linie) für den Messpunkt des Testlecks von 0,00015 mbar*/s

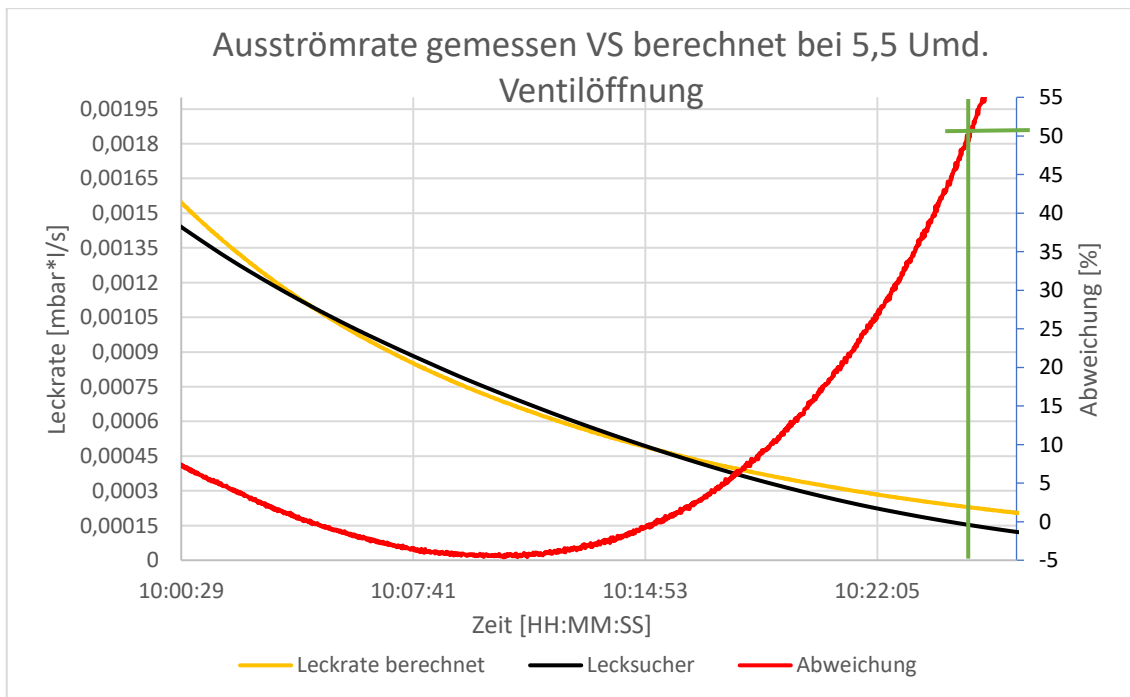


Abbildung 36: Dynamischer Ausströmversuch mit einer Feindosier-Ventilöffnung von 5,5 Umdrehungen und eingezeichneter Abweichung (grüne Linie) für den Messpunkt des Testlecks von 0,00015 mbar*/s

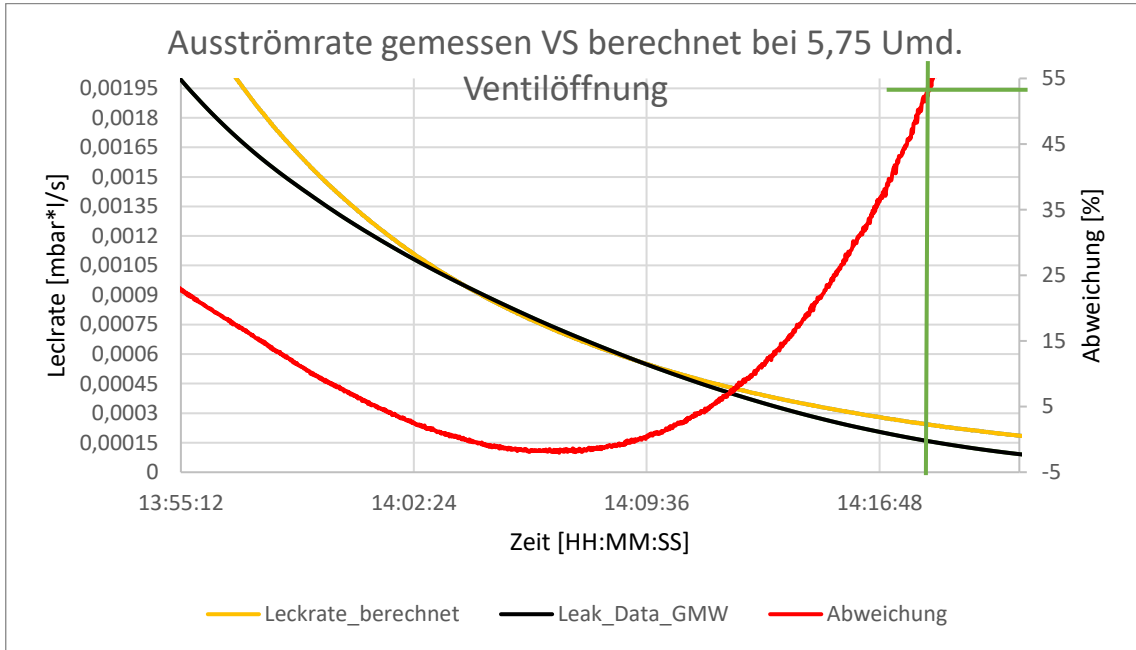


Abbildung 37: Dynamischer Ausströmversuch mit einer Feindosier-Ventilöffnung von 5,75 Umdrehungen und eingezeichneter Abweichung (grüne Linie) für den Messpunkt des Testlecks von 0,00015 mbar*/s

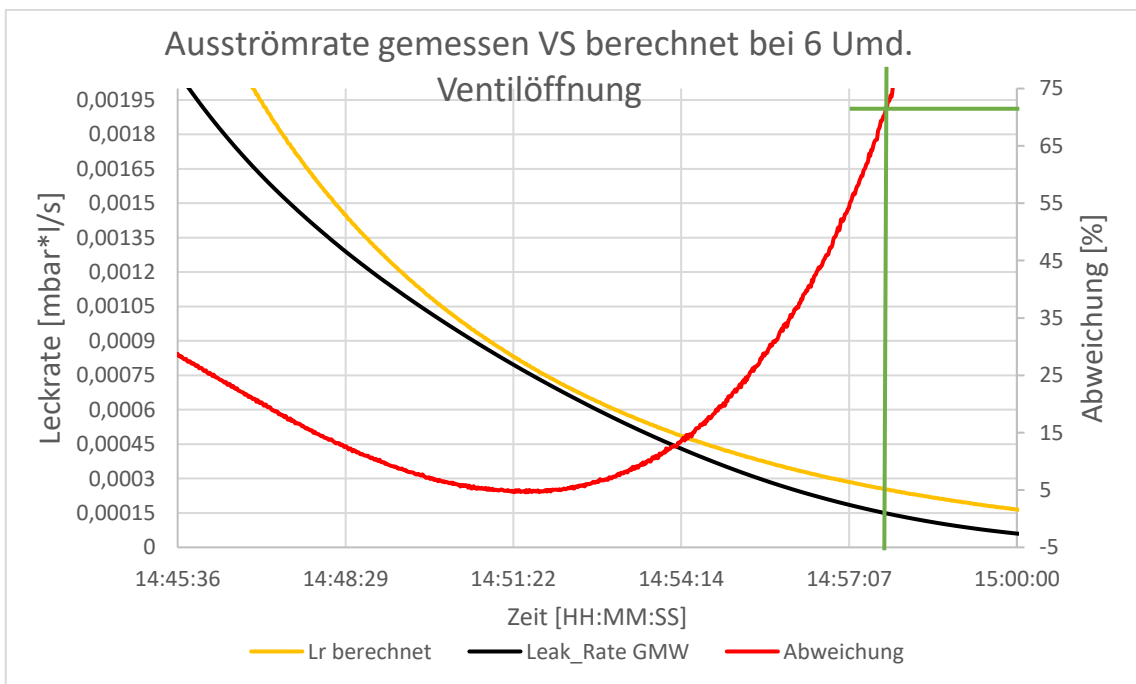


Abbildung 38: Dynamischer Ausströmversuch mit einer Feindosier-Ventilöffnung von 6 Umdrehungen und eingezeichneter Abweichung (grüne Linie) für den Messpunkt des Testlecks von 0,00015 mbar*/s

Aus den Messdaten des dynamischen Ausströmversuch geht hervor, dass aufgrund der unterschiedlichen Messabweichungen für verschiedene Ventilstellungen keine Aussage über die Messabweichung des Lecksuchers für den betrachteten Messbereich getroffen werden kann.

Ein Erklärungsansatz für die gemessenen Abweichungen könnte der Ansaugdruck des Lecksuchers sein, der durch Formel 29 beschrieben wird. Dieser nimmt während der Messungen des Ausströmversuches mit der Leckrate kontinuierlich ab, sodass die Gaseinströmraten in das System ungeachtet ähnlicher Wasserstoff-Stoffströme unterschiedlich sind. Obwohl der Wasserstoff-Stoffstrom bei der reinen Permeationsmessung den geringsten Gesamtstoffstrom aufweist, ist die gemessene Leckrate während des Ausströmversuches mit Formiergas höher als bei einer direkten Messung, oder Testleckmessung. Dies ist der Fall, da bei einer direkten Messung der Permeation außer Wasserstoff nahezu keine anderen Moleküle im System vorhanden sind. Im Gegensatz dazu wird bei der Messung mit dem Testleck, oder dem Ausströmversuch ein Formiergas 95/5-N₂/H₂ verwendet, wodurch der Gesamtstoffstrom das 20-fache des Wasserstoff-Stoffstroms beträgt. Das bedeutet, dass der Lecksucher für diese beiden Versuche ein Vielfaches seines Messwertes ansaugen muss. Diese Vermutung begründet sich jedoch hauptsächlich durch die Beobachtung unterschiedlicher Systemdrücke während der Versuchsreihen. Diese wurden durch den Messaufbau jedoch nicht aufgezeichnet. Daher konnte keine Überprüfung dieser Theorie durchgeführt werden.

8.5.1 Anpassung des Messablaufes

Der Messablauf sieht vor, die indirekte Permeationsmessung vor der direkten Permeationsmessung durchzuführen und das System zuvor mindestens eine Stunde auf Betriebstemperatur mithilfe der Turbomolekularpumpe durch Öffnen von V6 zu evakuieren. Bei Beendigung der indirekten und Start der direkten Permeationsmessung saugt die Turbomolekularpumpe des Lecksuchers den während des Druckanstiegsversuches angesammelten Wasserstoff aus dem Annulus ab, wodurch die thermische Isolationswirkung des Annulus steigt. Dies bewirkt einen sprunghaften Anstieg der Temperatur des Receiverrohres, wie in Abbildung 39 zu sehen ist. Die Temperatur wird durch den PID-Regler innerhalb von 30 Minuten wieder dem Sollwert angepasst. Eine an die Druckanstiegsmessung anschließende 30-minütige direkte Permeationsmessung würde damit jedoch unter instationären Temperaturbedingungen erfolgen.

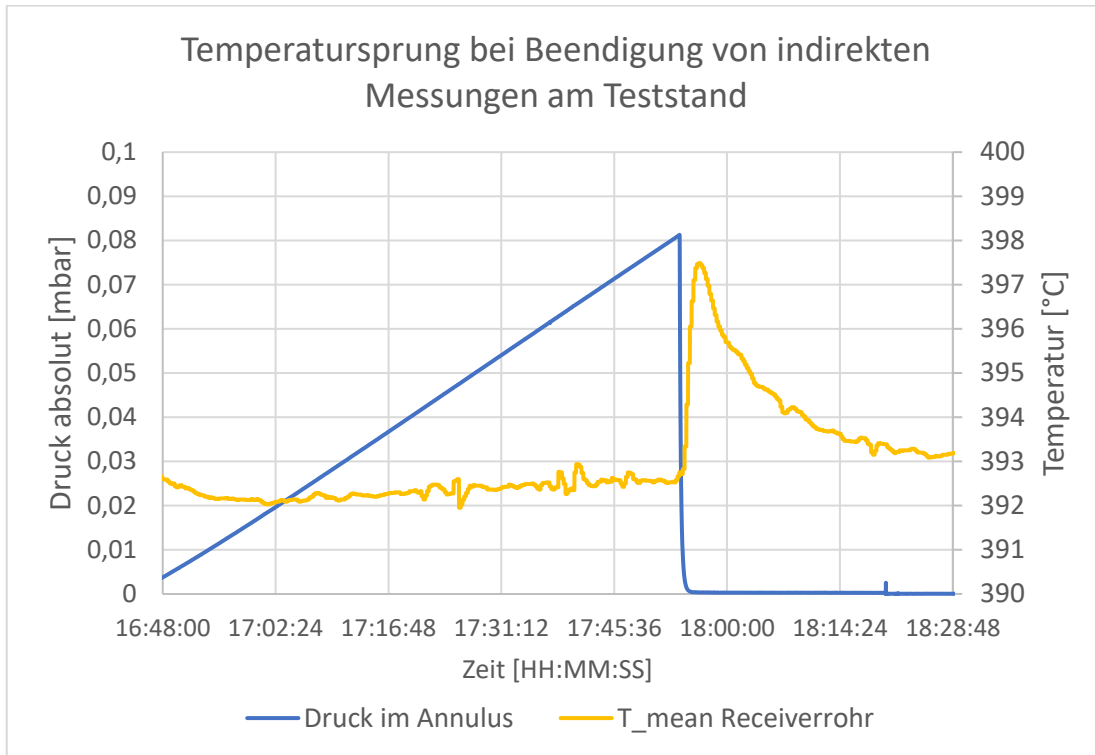


Abbildung 39: Temperaturanstieg des Receiverrohres durch Absaugen des Wasserstoffs im Annulus nach Beendigung des Druckanstiegversuchs

Um den Einfluss dieser Temperaturschwankung auf die direkten Messungen zu reduzieren, wurde die Messreihenfolge geändert, sodass zunächst die direkte und im Anschluss die indirekte Messung durchgeführt wird. Nach Durchführung der Tests wird weiterhin eine einstündige Evakuierung des Systems vorgenommen um den während der Tests an den Oberflächen angehafteten Wasserstoff zu desorbieren und somit vergleichbare Ausgangsbedingungen für den Test herzustellen. Währenddessen nähert sich die Receiver Temperatur dem Sollwert wieder an, sodass eine neue Messung gestartet werden kann.

8.6 Versuchsablauf für eine reduzierte Messdatenverfälschung der direkten und der indirekten Messung der Permeationsrate

Aus den Informationen über die Messunsicherheiten des Lecksuchers wurde eine Messprozedur entwickelt, die aufgrund ihrer Abfolge der einzelnen Messschritte und regelmäßiger Überprüfung der Lecksucher-Kalibrierung eine verbesserte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit verminderten Messunsicherheiten erzeugen kann.

8.6.1 Messvorbereitungen

Als Messvorbereitungen müssen alle nötigen Vorgänge durchgeführt werden um das System in einen stationären Zustand zu versetzen. Dazu gehört neben der Aufheizung des Systems auch die Erzeugung von Hintergrundleckage, die Einleitung des Wasserstoffs in das Receiverrohr, sowie die notwendige Vorlaufzeit und Kalibrierung des Lecksuchers. Die einzelnen Arbeitsschritte werden im Folgenden beschrieben. Dabei bauen die Abschnitte aufeinander auf, sodass für jeden Abschnitt die vorherigen mitbetrachtet werden müssen.

8.6.2 Hintergrundleckage ermitteln

- Lecksucher und Receiver durch Schließen von V7 trennen
- Receiver aufheizen und mithilfe der Turbomolekularpumpe für mind. 12h evakuieren um Desorptionsvorgänge aus dem Material zuzulassen und einen konstanten Zustand herzustellen
- Die Drucksensoren PI1 und PI2 mit einem Druck auf den „Zero“ Knopf resetten während der Druck unter 10^{-6} mbar liegt (Reset muss unterhalb der Detektionsgrenze stattfinden)
- Logging-File benennen und Logging starten (prüfen, ob Logging funktioniert!)
- Die Turbomolekularpumpe vom Messaufbau durch das Ventil V6 abtrennen und den Druckanstieg im System für mindestens 1 Stunde loggen
- Aus dem Druckanstieg über die Zeit wird die durchschnittliche Permeationsrate während des Versuches berechnet

8.6.3 Einleiten von Wasserstoff

- Formiergas aus Argon und Wasserstoff (97/3) an die Gaseinlasskapillare des Receiverrohres anschließen
- Das Gas zunächst mit einer Ausströmrate von 10 LPM in das Receiverrohr einströmen lassen, um die Luft im System möglichst schnell zu verdrängen
- Nach einer Stunde den Gasstrom auf 1LPM drosseln. Dies stellt einen laminaren Gasstrom im Receiver her, sodass die Permeation das Gasgemisch nicht verändert und von konstanten H_2 -Partialdrücken im System ausgegangen werden kann
- Diesen Zustand für 20 Stunden und während der gesamten Messdauer konstant halten, damit der Permeationsprozess unter gleichbleibenden Bedingungen ablaufen kann und sich eine konstante Permeationsrate einstellt

8.6.4 Kalibrieren des Lecksuchers

- Lecksucher einschalten und für mindestens eine Stunde in Betrieb halten (längere Anlaufzeiten ergeben eine bessere Hintergrundmessung bei andauernden Messreihen, den Lecksucher über Nacht oder an Wochenenden durchlaufen lassen und dabei dauerhaft einen Vakuumdruck erzeugen, um die Grundleckmessrate zu reduzieren)
- Testleck-Absperrventil V3 öffnen und Gasdruck auf ungefähr 6 bar absolut einstellen
- Kapillarleitung spülen und Absperrventil V2 öffnen
- 10 Minuten warten um Desorbierungsvorgänge im Messaufbau zuzulassen
- Gasdruck auf einen Absolutdruck zwischen 6 bar und 6,0001 bar einstellen und während der Kalibrierung konstant in diesem Bereich halten
- Kalibrierungsmenü starten, im Kalibrieremenü die Temperatur einstellen und prüfen, ob die Nennleckrate des Testlecks auf $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \frac{1}{\text{s}}$ eingestellt ist, dann Kalibriervorgang starten
- Nach Beendigung der Kalibrierung das Absperrventil V2 des Testlecks schließen und Kalibrierung bestätigen (bei geöffnetem Kalibrierleck kann die Kalibrierung nicht bestätigt werden und es wird stattdessen ein Fehler ausgegeben)

8.6.5 Überprüfung der Kalibrierung und des Driftverhaltens des Lecksuchers

- Absperrventil V2 des Kalibrierlecks öffnen und die Messung am Lecksucher starten
- Für 15 Minuten den Gasdruck im Bereich von 6 bis 6,0001 bar konstant halten und die Leckrate überprüfen
 - o Die gemessene Leckrate sollte sich in den ersten 15 Minuten an einen Messwert von $1,5 \cdot 10^{-4} \pm 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar} \frac{1}{\text{s}}$ annähern, da dies dem Kalibrierwert des Lecksuchers unter den gegebenen Bedingungen entspricht, höhere Abweichungen deuten auf einen Kalibrierfehler hin, der eine Neukalibrierung des Lecksuchers nötig macht
 - o Nähert sich die Messung innerhalb von 15 Minuten keinem konstanten Messwert an, driftet der Lecksucher ab und die Kalibrierung muss wiederholt werden
- Schließen des Absperrventils V3, Ende der Kalibrierung

8.6.6 Messung der direkten und indirekten Permeationstrate

Vor der Durchführung der Permeationsmessungen müssen alle zuvor beschriebenen Messvorbereitungen abgeschlossen sein und das System sich in einem statischen Zustand befinden.

- Öffnen von V7 und Schließen von V6, um das Receiverrohr mit dem Lecksucher zu verbinden und die Turbomolekularpumpe abzutrennen
- Messen der direkten Permeationsrate für mindestens 30 Minuten
- Schließen von V7 um den Lecksucher vom Messaufbau abzutrennen und den Druckanstieg zu starten
- Druckanstiegsmessung für mindestens 60 Minuten
- V6 öffnen um Druckanstieg zu beenden und das System erneut zu evakuieren (Evakuierung für mindestens 60 Minuten)
- Testleckmessung zur Verifizierung der Lecksucher-Kalibrierung
- Neukalibrierung oder erneute Permeationsmessung je nach Ergebnis der Testleck-Messung

8.7 Messreihe 4 - Abschließende Messung der Permeation

Um die Einflüsse der durchgeführten Verbesserungen des Systems und Messprozedur aus Kapitel 8.6 S.74 zu evaluieren wurde eine finale Messreihe 4 vorgenommen und mit der Messreihe 1 aus Kapitel 8.1, S.47 verglichen. Zudem wird für die finale Messreihe eine Unsicherheitsbetrachtung der ermittelten Werte durchgeführt.

8.7.1 Hintergrundleckage des Druckabstiegsversuches

Durch die durchgeführten Anpassungen am Teststand wurde die Hintergrundleckage des Systems aus Versuchsreihe 1 verändert. Daher musste sie für Messreihe 4 erneut aufgenommen werden. Dafür wurde der Teststand zunächst auf die gewünschte Messtemperatur von 393 °C eingestellt und dieser für 12 Stunden aufrechterhalten, um Desorption im System zu berücksichtigen und damit die Unsicherheit zu reduzieren. Im Anschluss wurden zwei Druckanstiegsversuche durchgeführt, die eine reproduzierbare Hintergrundleckage von $0,00003 \text{ mbar} \frac{1}{s}$ ergaben und in Abbildung 40 sowie Abbildung 50 im Anhang auf S.94 dargestellt sind.

Der in Abbildung 40 grün dargestellte Sensor CMR363 (PI1) besitzt einen Messbereich von $1,1 \cdot 10^{-3}$ bis 1,1 mbar und ist daher am unteren Ende seines Messbereichs. Der Sensor CMR365 (PI2) in Rot misst im Messbereich von $1,1 \cdot 10^{-5}$ bis $0,11 \cdot 10^{-1}$ mbar. Aus den Datenblättern, sowie dem Vergleich der Drucksensoren in 6.1.2, S.24, geht hervor, dass die Drucksensoren im unteren Messbereich steigende Messunsicherheiten besitzen. Daher wird für die Messungen ausschließlich der Sensor PI2 CMR365 (PI2) verwendet (CMR365 2024; CMR363 2024).

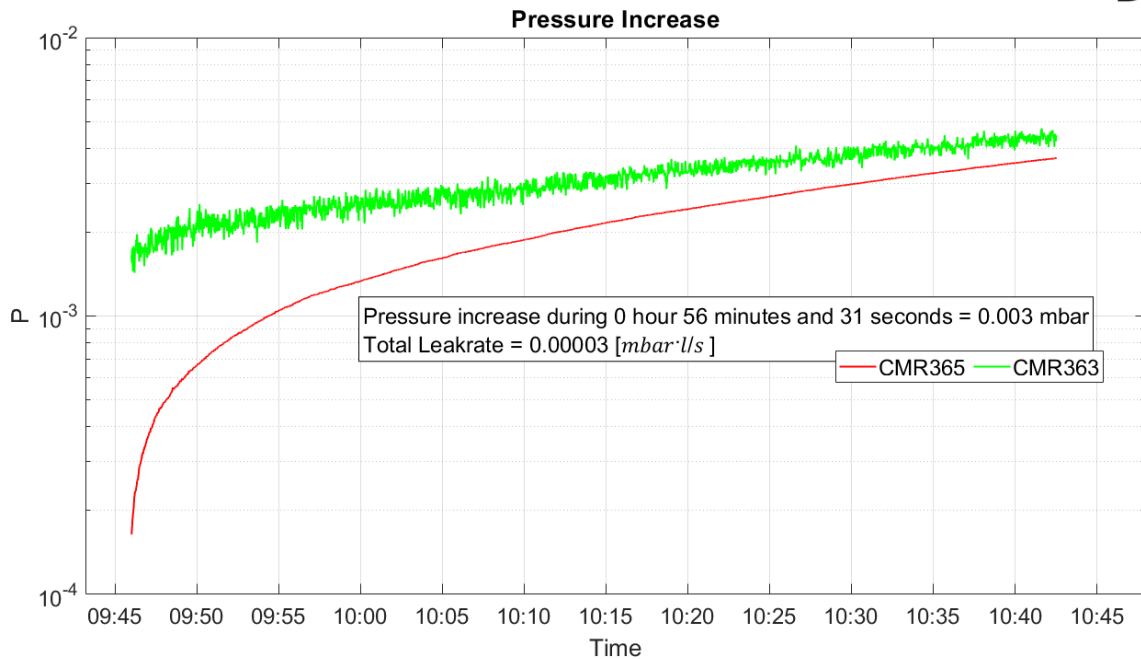


Abbildung 40: Messung 1 der Hintergrundleckage des Messaufbaus der Messreihe 4

8.7.2 Messergebnisse der direkten und indirekten Permeation

Die Messvorbereitung sowie Messung der direkten und indirekten Messreihe wurden nach 8.6 S.75 durchgeführt und die Messungen zur statistischen Absicherung dreimal wiederholt. Um die Reproduzierbarkeit der Messwerte einschätzen zu können wurde neben dem durchschnittlichen Messwert der Messungen zudem die Abweichung des Mittelwertes zu der am meisten abweichenden Messung ΔM_{\max} berechnet.

Die Datenauswertung der Versuchsreihe 4 in Tabelle 8 zeigt eine maximale Abweichung der Messwerte ΔM_{\max} vom Mittelwert von unter 0,5 % für die Abweichungen der berechneten und gemessenen Werte der Testleckmessung. Für die Messwerte der direkten und indirekten Messung liegt ΔM_{\max} bei 1 %. Die Abweichung zwischen der direkten und zugehörigen indirekten Messung liegt hingegen bei einem Durchschnitt von 37 % mit einem ΔM_{\max} von 5,6 %. Die Messung zeigt damit eine Wiederholgenauigkeit von der Einzelmessungen von 1 %, jedoch eine Abweichung zwischen den Messverfahren um 37 %.

Tabelle 8: Messwerte der direkten Permeationsmessung in Messreihe 4

10.01.2024	Testleck Sollwert [mbar*l/s]	Testleck Messwert [mbar*l/s]	Direkte Messung [mbar*l/s]	Indirekte Messung [mbar*l/s]	Abweichung [%]
Messung 1	0,0001485	0,000152	0,0004904	0,00067	36,62
Messung 2	0,0001490	0,000151	0,0004819	0,00067	39,03
Messung 3	0,0001482	0,000151	0,0004880	0,00066	35,25
Durchschnitt	0,0001486	0,00015	0,0004868	0,00067	36,96
Max. Abweichung vom Mittelwert ΔM_{max} [%]	0,29	0,44	1,00	1,00	5,61

Für die Datenauswertung der direkten Messung wurde eine Kompensierung des Kalibrierfehlers mithilfe des in Kapitel 8.6.5, S.76 beschriebenen Verfahrens durchgeführt und in Tabelle 9 dargestellt.

Durch die Kompensation der Messsystematik aus der direkten Messung reduziert sich das zugehörige ΔM_{max} von 1% auf 0,62 %. Allerdings wird die Differenz zwischen den Messverfahren von durchschnittlich 37 % auf 39,5 % erhöht, wobei der ΔM_{max} Wert von 5,6 % auf 4,3 % reduziert wird, wie der Vergleich zwischen Tabelle 8 und Tabelle 9 zeigt.

Tabelle 9: Messwerte der direkten und indirekten Messung der Messreihe 4 mit Kompensation Messsystematik, der direkten Messung und der maximalen Abweichung vom Mittelwert

10.01.2024	Testleck Sollwert [mbar*l/s]	Testleck Messwert [mbar*l/s]	Direkte Messung [mbar*l/s]	Direkte Messung kompensiert [mbar*l/s]	Indirekte Messung [mbar*l/s]	Abweichung kompensiert [%]
Messung 1	0,000149	0,000152	0,000490	0,000479	0,000670	39,92
Messung 2	0,000149	0,000151	0,000482	0,000475	0,000670	40,92
Messung 3	0,000148	0,000151	0,000488	0,000479	0,000660	37,85
Durchschnitt	0,000149	0,000151	0,000487	0,000478	0,000667	39,56
Max. Abweichung vom Mittelwert ΔM_{max} [%]	0,29	0,44	1,00	0,62	1,00	4,33

8.1 Systematische Unsicherheitsbetrachtung nach GUM

Die Standardmessunsicherheit eines Messaufbaus basierend auf einzelnen Messungen mit individuellen Messunsicherheiten kann durch die Fehlerfortpflanzung nach GUM berechnet werden. Dafür wird angenommen, dass die Messunsicherheiten untereinander keine Korrelation besitzen, wodurch die Abweichungen einzeln berechnet und anschließend zusammengefasst werden können. Dafür wird eine kombinierte Formel erstellt, welche die einzelnen Messgrößen des Versuchs enthält und diese partiell nach den Messgrößen abgeleitet. Die Ableitung wird anschließend mit der Unsicherheit der zugehörigen Messgröße multipliziert, wie in Formel 30 dargestellt wird. Eine Betrachtung der Wiederholmessunsicherheit wurde aufgrund der geringen Wiederholungsrate der Messungen hingegen nicht durchgeführt (GUM 2024)

Formel 30: Berechnung der Messunsicherheit einer Messgröße aus dem GUM mithilfe der partiellen Ableitung (Schwarz 2020)

$$\Delta J_i = \left| \frac{\partial J_{H2}}{\partial x_i} \right| * \Delta x_i$$

Zur Berechnung der Standardmessunsicherheit werden die einzeln berechneten Unsicherheiten, wie in Formel 31 dargestellt, quadriert, addiert und daraus die Wurzel gezogen.

Formel 31: Formel zur Berechnung der kombinierten Standardmessunsicherheit aus dem GUM (Werner; Schwarz 2020)

$$\Delta J_{STD} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial J_{H2}}{\partial x_i} * \Delta x_i \right)^2}$$

Die maximale Messunsicherheit lässt sich durch die Addition der Einzelwerte nach Formel 32 bestimmen.

Formel 32: Berechnung der maximalen Messunsicherheit (Schwarz 2020)

$$\Delta J_{Max} = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial J_{H2}}{\partial x_i} \right| * \Delta x_i$$

8.1.1 Systematische Unsicherheitsbetrachtung der direkten Messmethode

Die Versuche zur Verbesserung der Lecksucher-Messwerte zeigen mehrere Systematiken, die zu einer Verfälschung der Messwerte beitragen können. Haupteinflussgröße ist Messunsicherheit des Testlecks von 15 %, welche sich auf die Kalibrierung des Lecksuchers überträgt. Zudem wird die Mischungsgenauigkeit des Formiergases von $\pm 0,25$ %, sowie die Messungenauigkeit von 0,13 % der druckseitigen Formiergasversorgung berücksichtigt. Unsicherheiten unter 0,1 % des Messwertes, wie beispielsweise die Unsicherheit der Gaskonstante, oder der Hintergrundleckage, werden aufgrund ihres geringen Einflusses nicht weiter berücksichtigt. Des Weiteren kann die Überschreitung des Kalibrierintervalls des Testlecks, sowie das nichtlineare Verhalten des Lecksuchers nicht eingeschätzt werden und wird daher nicht berücksichtigt. Aufgrund der sekundlichen Aufzeichnungsrate der Messpunkte reduziert sich der statistische Fehler der Messungen und wurde daher ebenfalls nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 10: Unsicherheiten der direkten Messung mit dem ASM340-Lecksucher, Werte aus Tabelle 14, S.104

Symol	Wert	Unsicherheit Δ	Einheit	Beschreibung
$J_{TL,Nenn}$	$3 \cdot 10^{-4}$	± 15 %	mbar·l/s	Nominale Leckrate des Testlecks
$X_{H_2,Jus}$	5 %	± 5 %	Mol %	Massenanteil des Wasserstoffs im Kalibrierungsgas
R	8,3144621	$\pm 0,0000075$	J/(mol·K)	Universelle Gaskonstante
PI6 (34XHTT)	0 - 16	0,05 % FS	Bar. abs	Messbereich Drucksensor

Mithilfe von Formel 31 und Formel 32 wurden Formel 33 für die Standardmessunsicherheit sowie Formel 34 für die Maximale gebildet und mit den Unsicherheiten aus

Tabelle 10 berechnet.

Formel 33: Berechnungsformel für die kombinierte Standardabweichung der direkten Permeationsmessung

$$\Delta J_{std,dir} = \sqrt{\left(\frac{\partial J_i}{\partial J_{TL,Nenn}} * \Delta_{J_{TL,Nenn}}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_i}{\partial \Delta_{x_{H_2,Jus}}} * \Delta_{x_{H_2,Jus}}\right)^2 + \left(\frac{\partial J_i}{\partial PI6} * \Delta_{PI6}\right)^2}$$

Formel 34: Berechnung der maximalen Messunsicherheit der direkten Permeationsmessung

$$\Delta J_{Max,dir} = \left| \frac{\partial J_i}{\partial_{JTL,Nenn}} \right| * \Delta_{JTL,Nenn} + \left| \frac{\partial J_i}{\partial_{xH2,Jus}} \right| * \Delta_{xH2,Jus} + \left| \frac{\partial J_i}{\partial_{PI6}} \right| * \Delta_{PI6}$$

Die Berechnung der Standardabweichung und der maximalen Abweichung in Tabelle 11 zeigen, dass die Unsicherheit maßgeblich durch das Testleck bestimmt wird. Aufgrund der Nichtberücksichtigung der überfälligen Kalibrierung des Testlecks und der nichtlinearen Kalibrierung des Lecksuchers unterliegt diese Unsicherheitsbetrachtung noch weiteren undefinierten Unsicherheiten. Diese können für den vorliegenden Messaufbau jedoch nur durch ein auf die zu messende Leckrate angepasstes Kalibrierleck reduziert werden, da die Abweichung der Messung von der Abweichung des Kalibrierpunktes abhängt.

Tabelle 11: Messunsicherheiten nach GUM für die Betrachtung der direkten Permeationsmessung

Messreihe 4, Messunsicherheiten direkt	Testleck [%]	Drucksensor PI6	Formiergas [%]	Standardabweichung direkt [%]	Maximale Abweichung direkt [%]
	15,00	0,13	0,25	15,0026	15,38

Systematische Unsicherheitsbetrachtung der indirekten Permeationsmessung

Die Messunsicherheit bei der Druckanstiegsmessung setzt sich aus den einzelnen Unsicherheiten zusammen: der des berechneten Volumens, der der durchschnittlichen Temperatur während des Versuchs, sowie den Unsicherheiten der Drucksensoren. Die Unsicherheit der Hintergrundleckagemessung, sowie die Unsicherheit der idealen Gaskonstante werden aufgrund ihres geringen Einflusses von unter 0,1 % nicht berücksichtigt.

Die durchschnittliche Temperatur im Annulus steigt während des Druckanstiegsversuches durch die abnehmende Isolationswirkung des Vakuums an. Deshalb wird für die Temperaturbetrachtung der Mittelwert zwischen der gemittelten Temperatur zu Versuchsbeginn und bei Versuchsende nach Formel 13 auf S.42 bzw. Formel 14 auf S.43 berechnet. Da es sich um den Mittelwert zwischen dem Start und Endtemperatur handelt, wurden diese als Grenzen der Unsicherheit angenommen. Die verwendeten Unsicherheiten können aus Tabelle 12 entnommen werden.

Tabelle 12: Beispielhafte Messwerte und Messunsicherheiten der Druckanstiegsmessung für Messreihe 4 Messung 1, Messwerte aus Tabelle 14, S.104

Symol	Wert	Unsicherheit Δ	Einheit	Beschreibung
V_{ann}	30,862	$\pm 1,5177$	l	Volumen des Annulus
V_{mess}	5,91	$\pm 0,058$	l	Volumen der Messapparatur
R	8,3144621	$\pm 0,0000075$	J/(mol·k)	Universelle Gaskonstante
T_{mean} Start/End	373,05	$\pm 2,95$	k	Mittlere Temperatur Druckanstiegsversuch
PI2 (CMR365)	1E-5 – 1E-1	$\pm 0,5$ % rd, $\pm 0,003$ % FS	mbar	Messbereich des Drucksensors 2

Die Abschätzung der Messunsicherheit der Druckmessung über die Messdauer des Druckanstiegsversuches kann nicht für einen einzelnen Wert bestimmt werden, da der Druck, sowie die Temperatur während des Versuchs variabel sind. Daher wurde die Messunsicherheit des Startdrucks, sowie des Enddrucks berechnet und mithilfe von Formel 31 die kombinierte Standardmessunsicherheit des Druckanstieges gebildet.

Formel 35: Berechnung der mittleren Messunsicherheit des Drucksensors während des Druckanstiegsversuches

$$\Delta \frac{\Delta p}{\Delta t_{PI1}} = \sqrt{\left(\frac{(Druck_{Start} * Messgenauigkeit + F.S.* Auflösung)}{(Druck_{Ende} * Messgenauigkeit + F.S.* Auflösung)} \right)^2}$$

$$\Delta \frac{\Delta p}{\Delta t_{PI1}} = \sqrt{\left((p_{PI2,s} * 0,5 \% + 0,1 \text{ mbar} * 0,003 \%) + (p_{PI2,e} * 0,5 \% + 0,1 \text{ mbar} * 0,003 \%) \right)^2}$$

Für die Berechnung der Standardmessunsicherheit und der maximalen Messunsicherheit für die direkte Permeationsmessung ergeben sich Formel 36 und Formel 37 analog zu Formel 31 und Formel 32 auf Seite 80. Die berechneten Unsicherheiten sind in Kapitel 8.7.2, S.78 angegeben.

Formel 36: Standardmessunsicherheit der indirekten Messung

$$\Delta J_{std,ind} = \sqrt{\left(\frac{\partial J_i}{\partial \frac{\Delta p}{\Delta T_{PI1}}} * \Delta \frac{\Delta p}{\Delta T_{PI1}} \right)^2 + \left(\frac{\partial J_i}{\partial V} * \Delta V \right)^2 + \left(\frac{\partial J_i}{\partial T_{Mean}} * \Delta T_{Mean \text{ Start/End}} \right)^2}$$

Formel 37: Berechnung der maximalen Messunsicherheit für den Druckanstiegsversuch

$$\Delta J_{Max,ind} = \left| \frac{\partial J_i}{\partial \frac{\Delta p}{\Delta T_{PI1}}} \right| * \Delta \frac{\Delta p}{\Delta T_{PI1}} + \left| \frac{\partial J_i}{\partial V} \right| * \Delta V + \left| \frac{\partial J_i}{\partial T} \right| * \Delta T_{Mean \text{ Start/End}}$$

Die Berechnungen in Tabelle 13 zeigen eine Standardabweichung von durchschnittlich 5,6 % und eine durchschnittliche maximale Abweichung von 9,2 %.

Tabelle 13: Messunsicherheiten nach GUM für die Betrachtung der indirekten Permeationsmessung

Messreihe 4, Messunsicherheiten indirekt	Messunsicherheit Druck [%]	Messunsicherheit Temperatur [%]	Messunsicherheit Volumen [%]	Standardabweichung indirekt [%]	Maximale Abweichung indirekt [%]
Messung 1	2,02	3,08		5,65	9,38
Messung 2	1,78	3,02	4,29	5,54	9,09
Messung 3	1,85	2,90		5,50	9,04
Mittelwert	1,88	3,00	4,29	5,56	9,17

8.1.2 Übereinstimmung der Messverfahren

Um die Unterschiede in den gemessenen Permeationsraten der direkten und indirekten Messmethode vergleichbar zu machen wurde die durchschnittliche indirekt ermittelte Leckrate sowie die zugehörigen direkt gemessene Leckrate in Abbildung 41 dargestellt. Zudem wurden die in der Unsicherheitsbetrachtung ermittelten maximalen Abweichungen eingezeichnet. Die Abbildung zeigt, dass die Messabweichungen sich außerhalb der Fehlertoleranzen der beiden Messverfahren bewegen und damit keine Übereinstimmung der Messverfahren erzielt werden konnte.

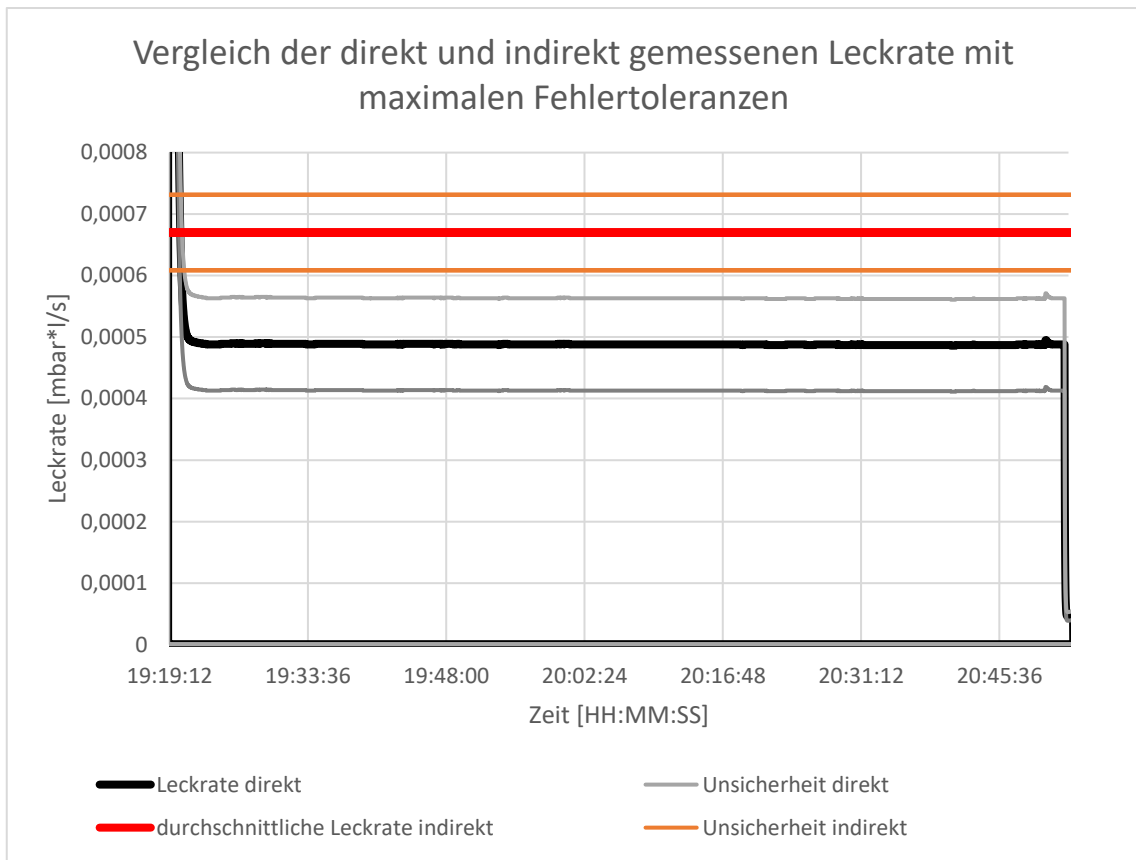


Abbildung 41: Vergleich der gemessenen Permeationsraten aus der direkten und indirekten Messmethode mit eingezeichneten maximalen Fehlertoleranzen aus Mesreihe 4, Messung 2

9 Résumé

Für die vorliegende Masterarbeit wurde ein Prüfstand zur Messung der Wasserstoffpermeation in Parabolrinnenreceivern am DLR-Standort in Köln weiterentwickelt. Die Messung des Permeationsstromes wurde an einem modifizierten Receiverrohr unter identischen Randbedingungen anhand von zwei unterschiedlichen Messverfahren durchgeführt. Einerseits wurde der durch die Permeation verursachte Druckanstieg über einen Zeitraum von einer Stunde gemessen und andererseits der Permeationsstrom direkt über ein Sektorenfeld Massenspektrometer mit angeschlossener Turbomolekularpumpe erfasst.

Als Ziel dieser Arbeit wurde die Inbetriebnahme, Verbesserung des Teststandes und Reduzierung von systematischen Messunsicherheiten definiert.

Dafür wurde zunächst die SPS-Steuerung des Teststandes entfernt und durch eine Messkarte von National Instruments, sowie einer präziseren Temperaturdatenaufnahme durch einen Datenlogger der Firma Ahlborn ersetzt.

Zudem wurden die Schwankungen in der axialen Temperaturverteilung über das Receiverrohr deutlich reduziert und eine PID-geregelte Temperatursteuerung integriert. Die dadurch geringeren Differenztemperaturen im System und die automatische Heizungssteuerung reduzieren dabei mögliche temperaturgetriebene Abweichungen in der Permeationsrate und damit die statistischen, sowie die systematischen Messunsicherheiten während der Versuche.

Für direkte Permeationsmessungen mit dem Lecksucher konnten verschiedene Systematiken in Bezug auf die Kalibrierung und den Messablauf entwickelt werden, welche die systematischen Messunsicherheiten reduzieren. Zudem wurde die Wiederholgenauigkeit des Lecksuchers bei Messungen mit vergleichbaren Rahmenbedingungen bestätigt.

Der dynamische Ausströmversuch hat hingegen gezeigt, dass der Lecksucher aufgrund seiner Abweichungen in der Kalibriergeraden ansteigende Unsicherheiten aufweist, wenn der Kalibrierpunkt von dem realen Messpunkt abweicht. Ein Vergleich der Lecksucher-Messwerte mit den Ergebnissen des dynamischen Ausströmversuches ist fehlgeschlagen, weil die Abweichungen zwischen der gemessenen Leckrate des Lecksuchers und der durch den Druckverlust im Volumen berechneten Wasserstoff-Ausströmrate je nach Ventilstellung von V10 variieren. Damit konnte keine definitive Abweichung für den zu betrachtenden Messbereich ermittelt werden.

Aus den erzeugten Messdaten wurde eine abschließende Messsystematik entwickelt, die die Abfolge der einzelnen Messungen und Messschritte festlegt um systematische Messeinflüsse zu reduzieren.

Aufgrund der Unsicherheiten des Lecksuchers, sowie des Testlecks konnten die Messungen nicht innerhalb der Toleranzgrenzen des Systems abgebildet werden, wodurch das Hauptziel der Arbeit, die Reduzierung der systematischen Messeinflüsse auf die Messungen eines Hochtemperatur und Hochvakuum Wasserstoff-Permeationsmessstandes, nicht erreicht werden konnte.

Der Vergleich zwischen der initialen Messreihe 1 und der abschließenden Messreihe 4 hat gezeigt, dass die aufgenommen Messdaten durch die Anpassungen an der Messreihenfolge, Kalibrierung und Korrektur der systematischen Messunsicherheiten des Lecksuchers eine Reduzierung der Abweichung zwischen der direkten und indirekten Messung von 56 % auf 40 % bewirkt. Zudem wurde die gemittelte absolute Abweichungen zwischen den direkten und indirekten Messungen jeweils derselben Messreihe von 220 % auf durchschnittlich 8 % gesenkt. Der Teststand ist damit in der Lage, reproduzierbare Messergebnisse zu erzeugen. Diese stimmen jedoch nicht innerhalb der Messtoleranzen überein. Aus der Unsicherheitsbetrachtung der direkten Messungen geht hervor, dass die Messunsicherheiten des Lecksuchers maßgeblich durch die Unsicherheit des Testlecks beeinflusst wird. Zudem konnten mit dem nichtlinearen Verhalten der Kalibrierung des Lecksuchers und der überfälligen Kalibrierung des Testlecks zwei weitere nicht quantifizierbare Unsicherheiten identifiziert werden.

9.1 Ausblick

Es besteht weiterhin eine Differenz zwischen den beiden Messverfahren von 40 %. Um diese weiter zu reduzieren, werden im Folgenden konkrete Vorschläge für die weitere Verbesserung des Teststandes formuliert und nach Relevanz sortiert:

- Das verwendete Testleck zur Kalibrierung des Lecksuchers und Durchführung der Kompensationsmessungen besitzt eine Messunsicherheit von ± 15 %. Der vorgesehene Rekalibrierungszeitraum des Testlecks war während der Messungen für diese Arbeit zudem bereits überschritten, wodurch die reale Messunsicherheit von der nominellen weiter abweichen könnte. Der dynamische Ausströmversuch hat zudem eine Nichtlinearität der Kalibriergeraden des Lecksuchers dargelegt. Für eine genauere Kalibrierung des Lecksuchers in

Bezug auf die Permeationsmessung wird daher empfohlen, ein Testleck mit einer definierten Leckrate zwischen den Ergebnissen der direkten und indirekten Permeationsmessung in der Größenordnung von $0,0006 \text{ mbar} \frac{1}{\text{s}}$ zu verwenden und sich ggf. iterativ mit weiteren Testlecks dem endgültigen Messwert anzunähern.

- Zur Weiterverwendung des Testlecks ohne externe Kalibrierung wird ein Druckanstiegsvergleich empfohlen. Dafür wird das Testleck anstelle des Nadelventils an das Ausströmvolumen des Druckanstiegsversuches angebaut und der der Volumenkörper damit befüllt. Aus dem dabei entstehenden Druckanstieg kann die Leckrate des Testlecks berechnet und damit ein Vergleichswert zur Kalibrierung erzeugt werden.
- Für die Kalibrierung des Lecksuchers und die Messung der Testleck-Leckrate wird ein manueller Druckminderer verwendet. Dieser stellt den Vordruck am Testleck ein und hat damit direkten Einfluss auf die effektive Leckrate des Testlecks. Der Druckminderer ist jedoch nicht in der Lage, den eingestellten Druck ohne manuelle Nachjustierungen innerhalb der Toleranzgrenzen von $\pm 0,0001 \text{ bar}$ konstant zu halten. Daher wird empfohlen, einen digitalen Druckminderer zu verwenden, der den Druck innerhalb der Toleranzgrenzen konstant halten kann. Dadurch wird der Messaufwand reduziert und die Qualität, sowie die Wiederholbarkeit der Messergebnisse erhöht.
- Die Temperaturmesswerte werden durch LabVIEW in Abständen von 15 Sekunden erneuert. Der Ahlborn-Temperaturdatenlogger nimmt die Messdaten jedoch sekundlich auf. Der Unterschied in den Messintervallen wird durch ein Problem in der Datenverarbeitung von LabVIEW hervorgerufen und kann durch eine Umprogrammierung der Datenaufnahme behoben werden. Dies verbessert die Ansprechzeit des PID-Reglers zur Steuerung der Temperatur am Teststand, wodurch der Temperatursprung bei Abbruch der indirekten Druckanstiegsmessung reduziert wird und damit die Homogenität der Temperatur über eine Messreihe erhöht wird. Die dabei erforderliche höhere Stellfrequenz des Transformators bedingt jedoch eine höhere Belastung und damit einen höheren Verschleiß des mechanischen Stellmotors im Transformatoraufbau.

10 Anhang

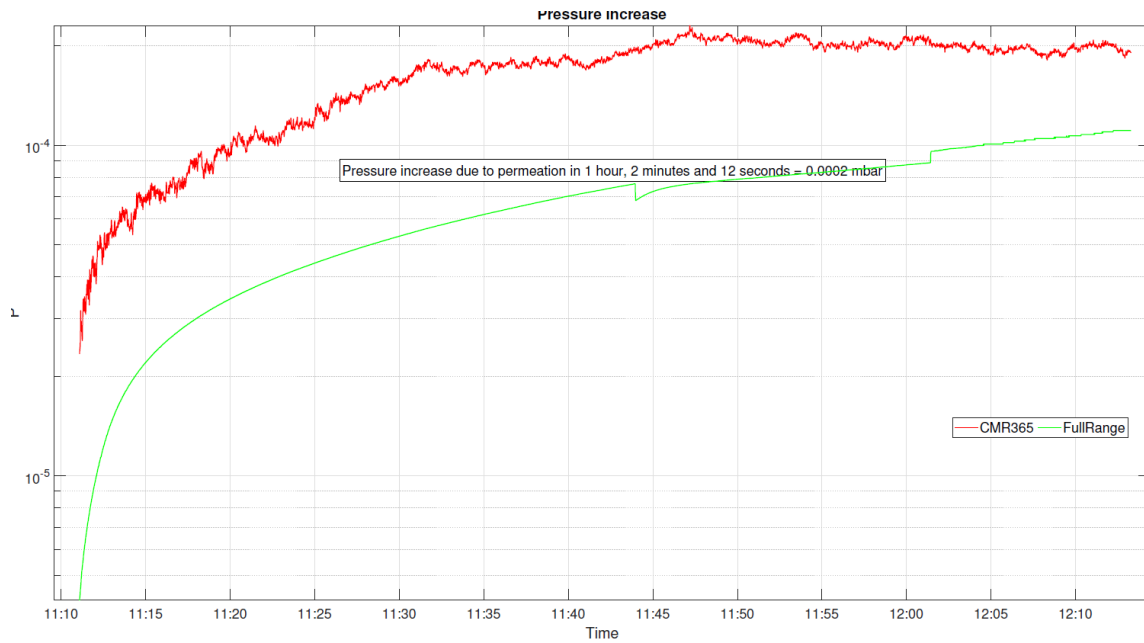


Abbildung 42: Messung der Hintergrundleckage in Messreihe 1, MP1

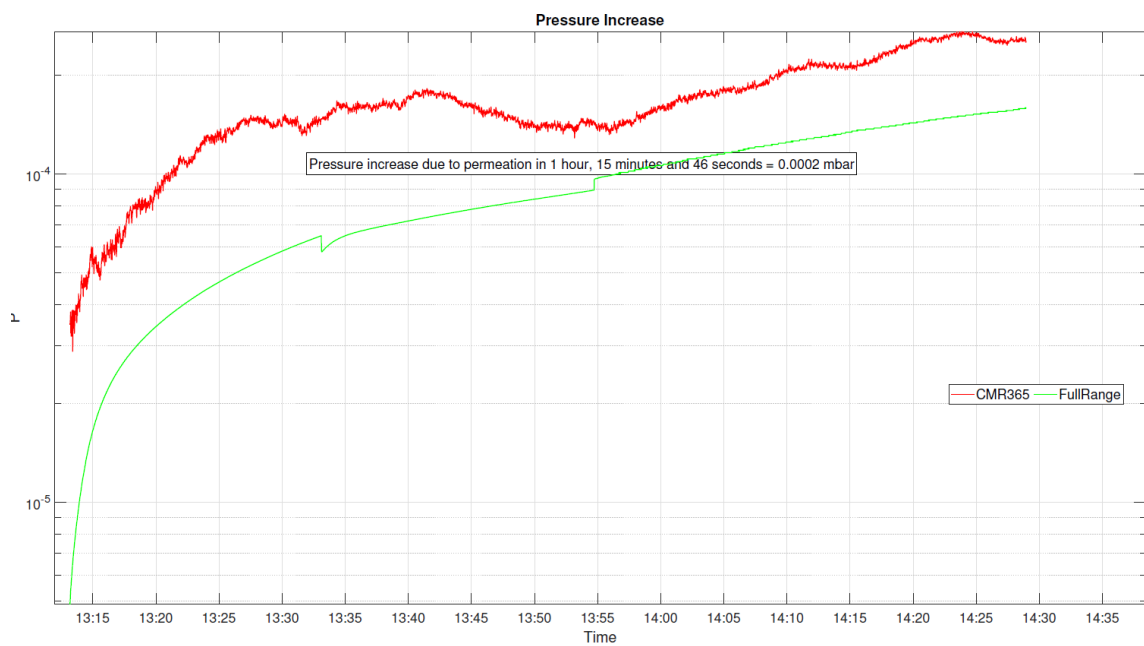


Abbildung 43: Messung der Hintergrundleckage in Messreihe 1, MP2

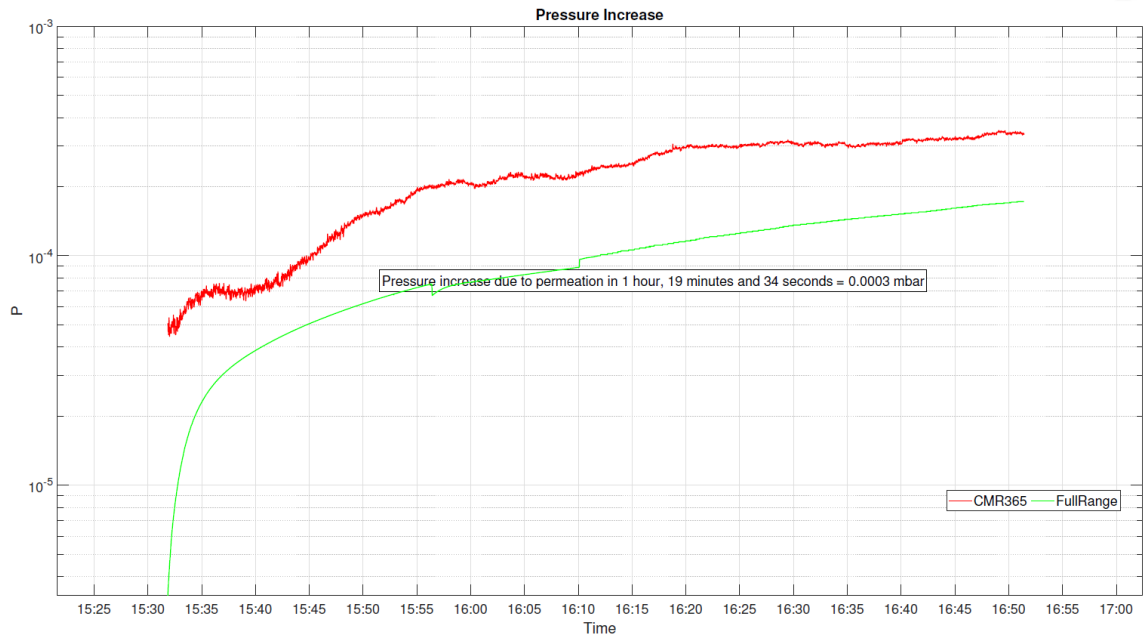


Abbildung 44: Messung der Hintergrundleckage in Messreihe 1, MP3

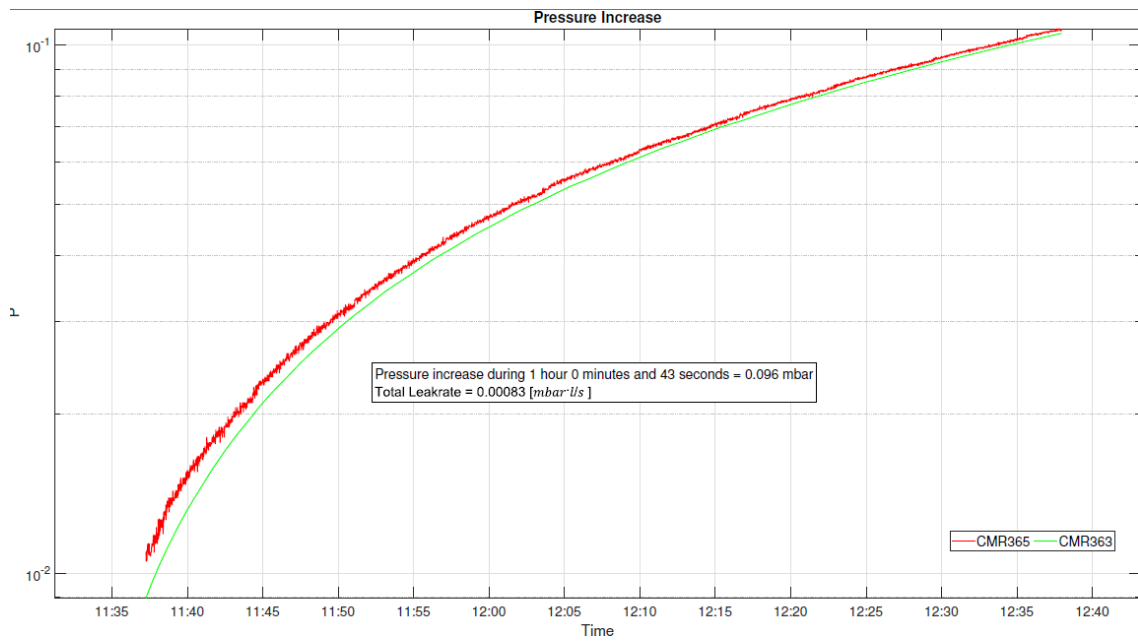


Abbildung 45: Durckanstiegsmessung der Messreihe 1, MP1

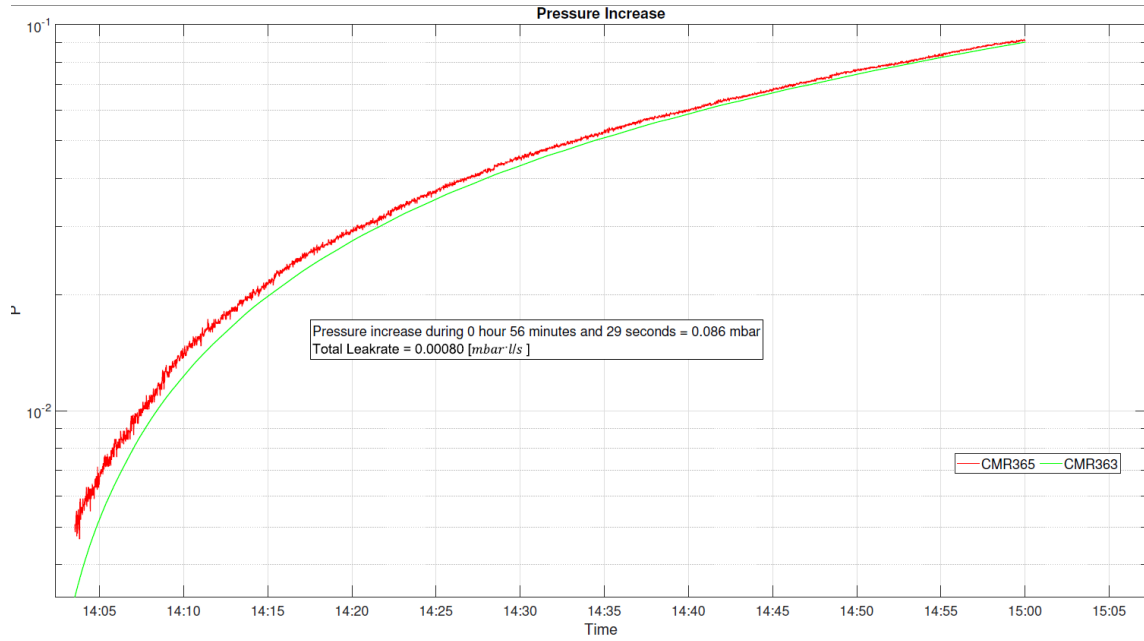


Abbildung 46: Druckanstiegsmessung der Messreihe 1, MP2

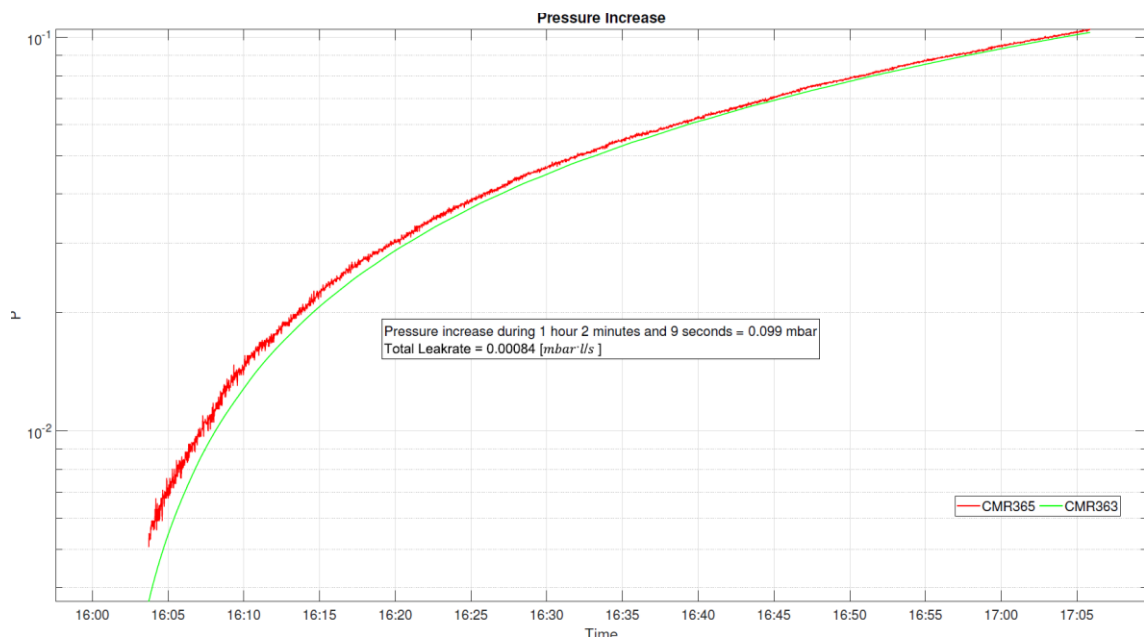


Abbildung 47: Druckanstiegsmessung der Messreihe 1, MP3

```
=====
|| Permeation and Pressure Increase ||
=====
MP1:
Pressure Increase:      0.0963 [mbar]
Mean Annulus Temperature: 249.49 [°C]
Permeation Rate:       69 [μmol/h]
Leak Rate:             0.00083 [mbar/s·l]
Time difference:       1.01194 [h]

MP2:
Pressure Increase:     0.0864 [mbar]
Mean Annulus Temperature: 248.32 [°C]
Permeation Rate:       67 [μmol/h]
Leak Rate:             0.00080 [mbar/s·l]
Time difference:       0.94139 [h]

MP3:
Pressure Increase:     0.0995 [mbar]
Mean Annulus Temperature: 248.65 [°C]
Permeation Rate:       70 [μmol/h]
Leak Rate:             0.00084 [mbar/s·l]
Time difference:       1.03583 [h]
```

Abbildung 48: Berechnete Werte der Druckanstiegsversuche in Messreihe 1

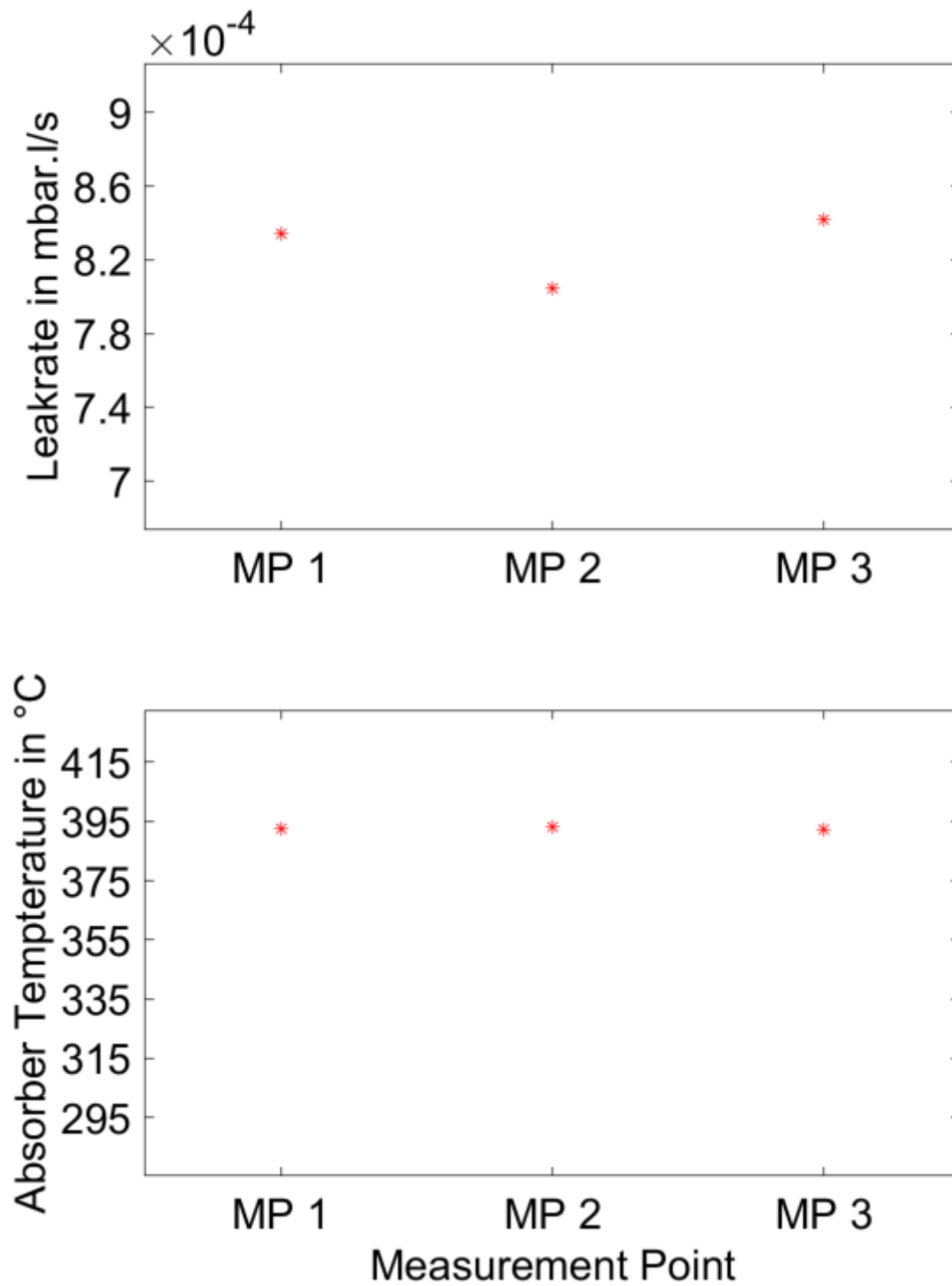


Abbildung 49: Kombiplot der direkten Messung in Messreihe 1

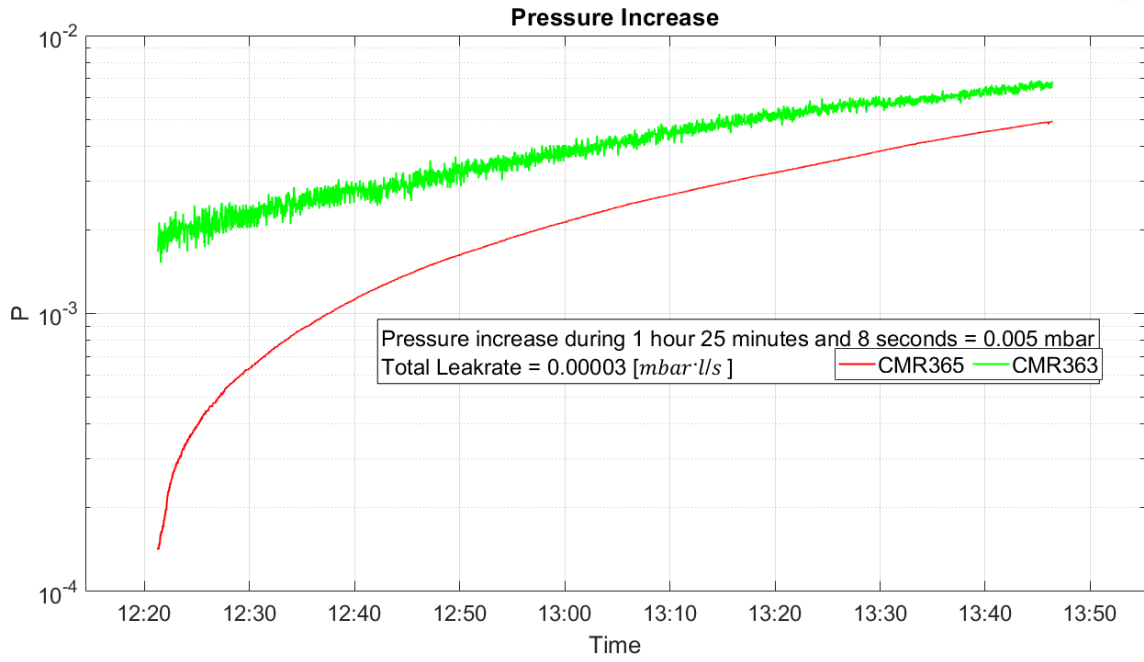


Abbildung 50: Messung Hintergrundleckage in Versuchsreihe 4, MP2

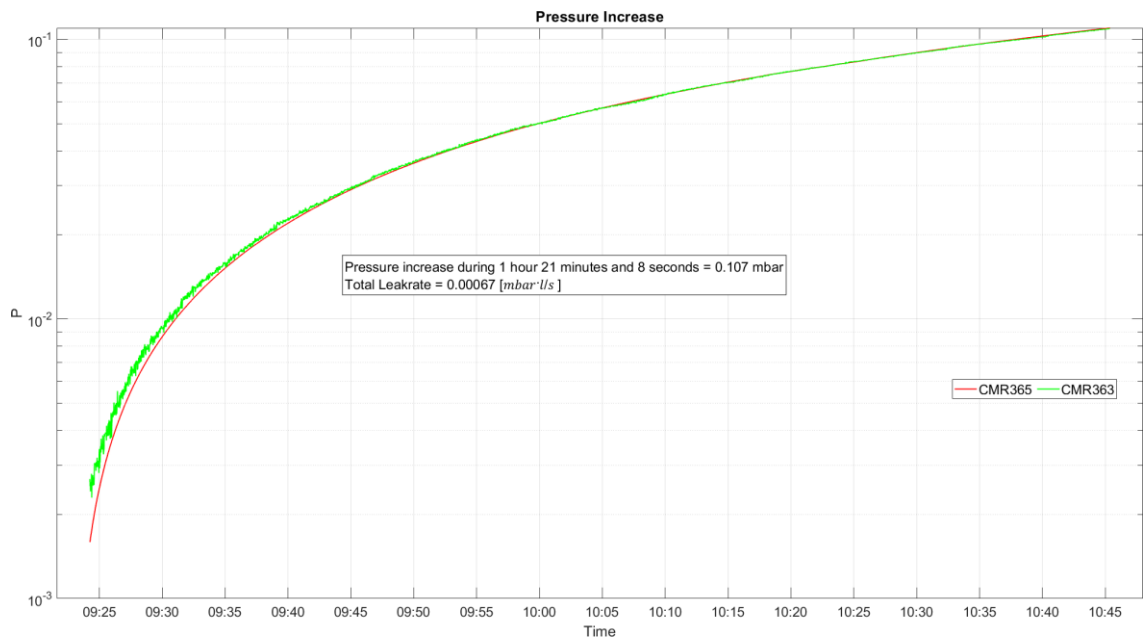


Abbildung 51: Druckanstiegsmessung der Messreihe 4, MP1

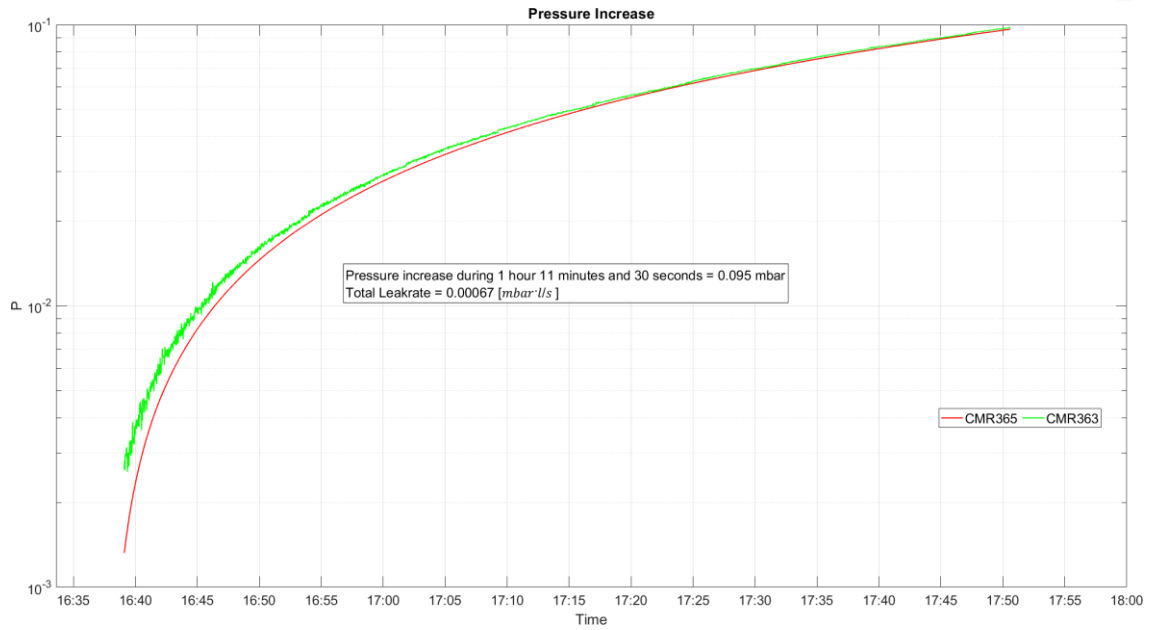


Abbildung 52: Druckanstiegsmessung der Messreihe 4, MP2

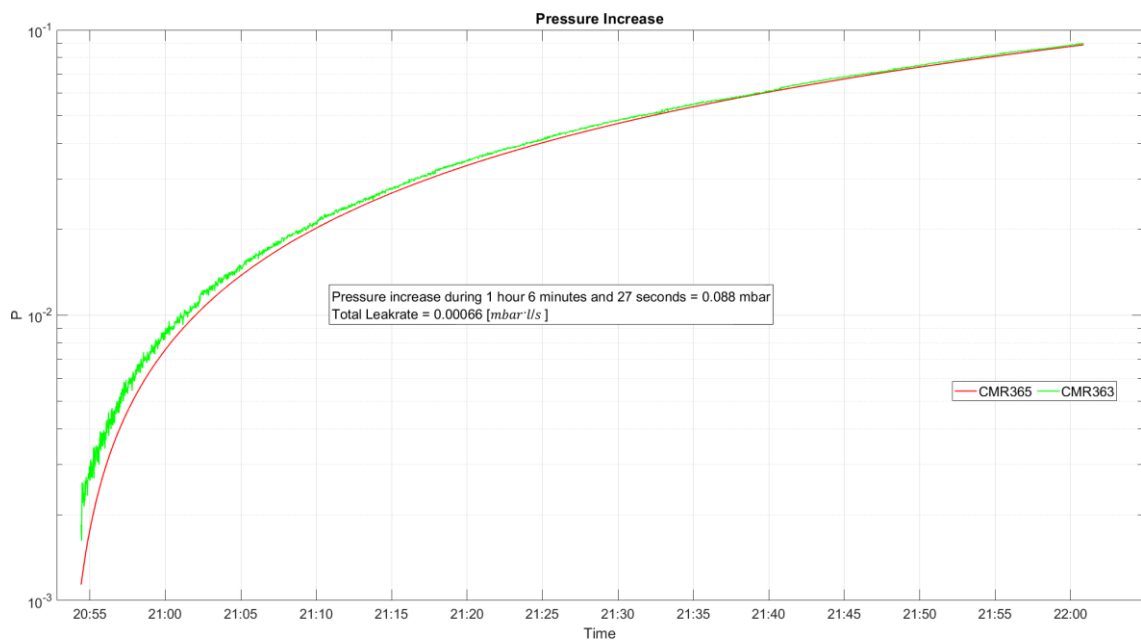


Abbildung 53: Druckanstiegsmessung der Messreihe 4, MP3

```

=====
|| Permeation and Pressure Increase ||
=====
MP1:
Pressure Increase:          0.1075 [mbar]
Mean Annulus Temperature:  204.70 [°C]
Permeation Rate:           58 [µmol/h]
Leak Rate:                 0.00067 [mbar/s·l]
Time difference:           1.35222 [h]

MP2:
Pressure Increase:         0.0948 [mbar]
Mean Annulus Temperature:  204.80 [°C]
Permeation Rate:           58 [µmol/h]
Leak Rate:                 0.00067 [mbar/s·l]
Time difference:           1.19167 [h]

MP3:
Pressure Increase:         0.0877 [mbar]
Mean Annulus Temperature:  204.80 [°C]
Permeation Rate:           57 [µmol/h]
Leak Rate:                 0.00066 [mbar/s·l]
Time difference:           1.10750 [h]

```

Abbildung 54: Berechnete Werte der Druckanstiegsversuche in Messreihe 4

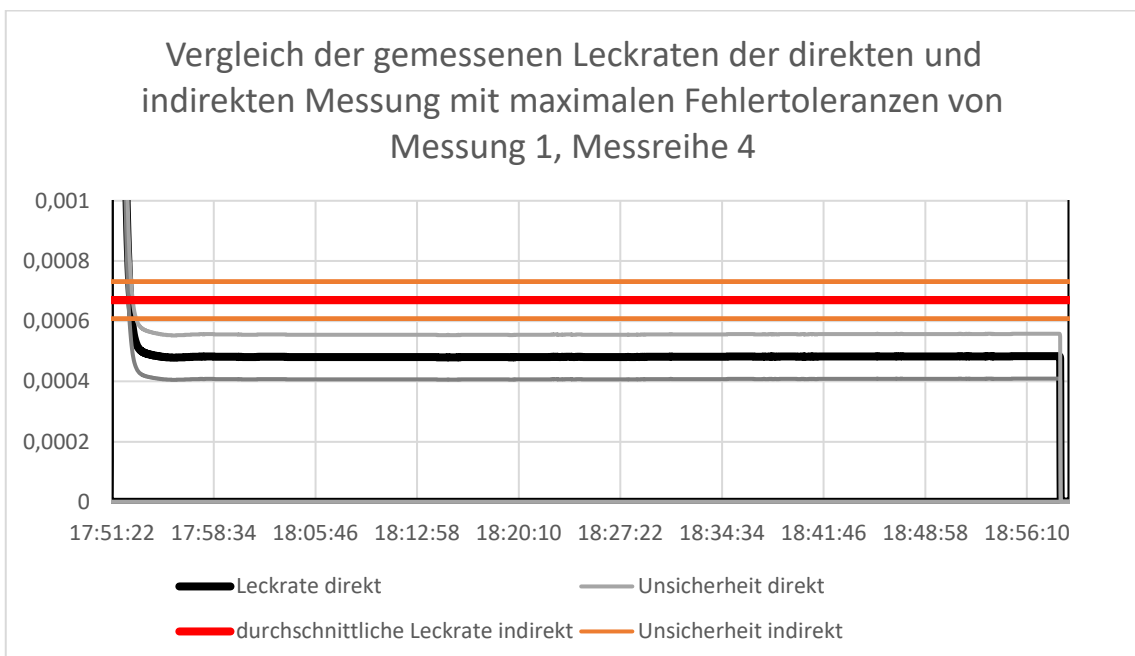


Abbildung 55: Vergleich der direkt und indirekt gemessenen Permeationsrate mit maximalen Fehlertoleranzen aus Messung 1, Messreihe 4

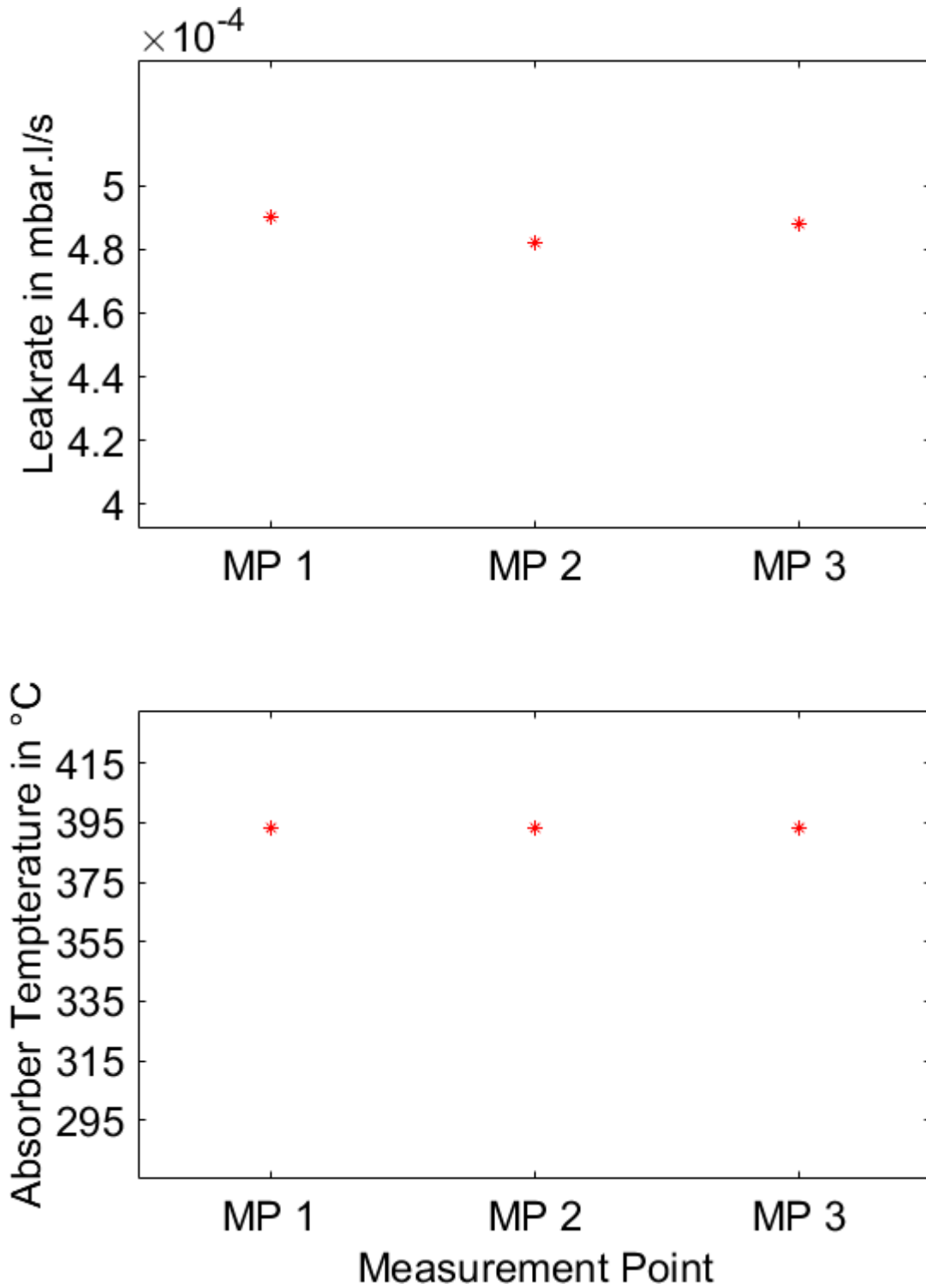


Abbildung 56: Kombiplot der direkten Messung für Temperatur und Leckrate der Messreihe 4

10.1 Inficon TL4 Prüfzertifikat



TL003470

INFICON GmbH, Bonner Strasse 496, 50968 Köln, Deutschland

Abnahme-Prüfzeugnis / Inspection Certificate

DIN EN 10204-3.1

F-LD3.3-22D		Abt.: ILP3	Blatt: 1 von 1
		Dept.: ILP3	page: 1 of 1
Gegenstand: Object:	Stiftgehäuse mit VCO-Kupplung calibrated leak Pin type/VCO	Anzahl: 1 Amount: 1	
Kat. Nr./Cat. No.:	14304	Baujahr / Year of Construction:	2021
Typ / Type:	Kapillare / Capillary	Kunde / Customer:	DLR / Köln
FAUF / KAUF:	2074297 / 50486106	Bem. / Rem.:	

Kundenw. / Cust. req.: 3,00E-03 mbar l/s 95/5 Formiergas (5 bar (relativ) > Vac)

1. Prüfverfahren / Measurement Method:

Vergleichsmessung gegen DAkKS-Standardleck nach DIN EN ISO 20486, Methode A
comparison against DAkKS standard leak according to DIN EN ISO 20486, method A
Leck/Leak PM-Nr.: 052.489

2. Prüf- o. Vergleichsgerät / Transfer Device:

PM-Nr.: 055.106
Bezeichnung / type: Modul 1000
Hersteller / manufacturer: Inficon GmbH

3. Prüfbedingungen / Test Conditions:

Raumtemperatur / room temperature: 23,0 °C

4. Prüfergebnis / Test Result:

Standardleckrate / standard leak rate: 1,0E-04 mbar l/s 100% He (1 bar (absolut) -> Vac)
gemessene Leckrate / meas. leak rate: 2,7E-03 mbar l/s 100% He (5 bar (relativ) > Vac)
berechnete Leckrate / calc. leak rate: 3,0E-03 mbar l/s 95/5 Formiergas (5 bar (rel)> Vac)
Messunsicherheit / uncertainty of measurement: +/-15%

Prüfdatum / Date: 03.11.2021

Prüfer:
Inspector:Produktmanager:
Product Manager:


R. da Silva Oliveira

INFICON GmbH Sitz der Gesellschaft: Köln
Handelsregister: Amtsgericht Köln, HRB-Nr. 26659
Bonner Strasse 496, 50968 Köln (Bayenthal), Deutschland
Tel.: +49 221 56788-0 Fax: +49 221 56788-90
www.inficon.com E-mail: LeakDetection@inficon.com
USt-IdNr. DE 205 480 919; Steuer-Nr. 219/5620/1056

Geschäftsführer: Dr. Ulrich Döbler
Commerzbank AG, Köln
Kto.-Nr. 975 2308; BLZ 370 600 40
SWIFT-BIC: DRES DE 3303
IBAN: DE60370800400976230600

Abbildung 57: Inficon Prüfzertifikat des Testlecks

10.2 LabVIEW Bedienoberfläche für Graphen

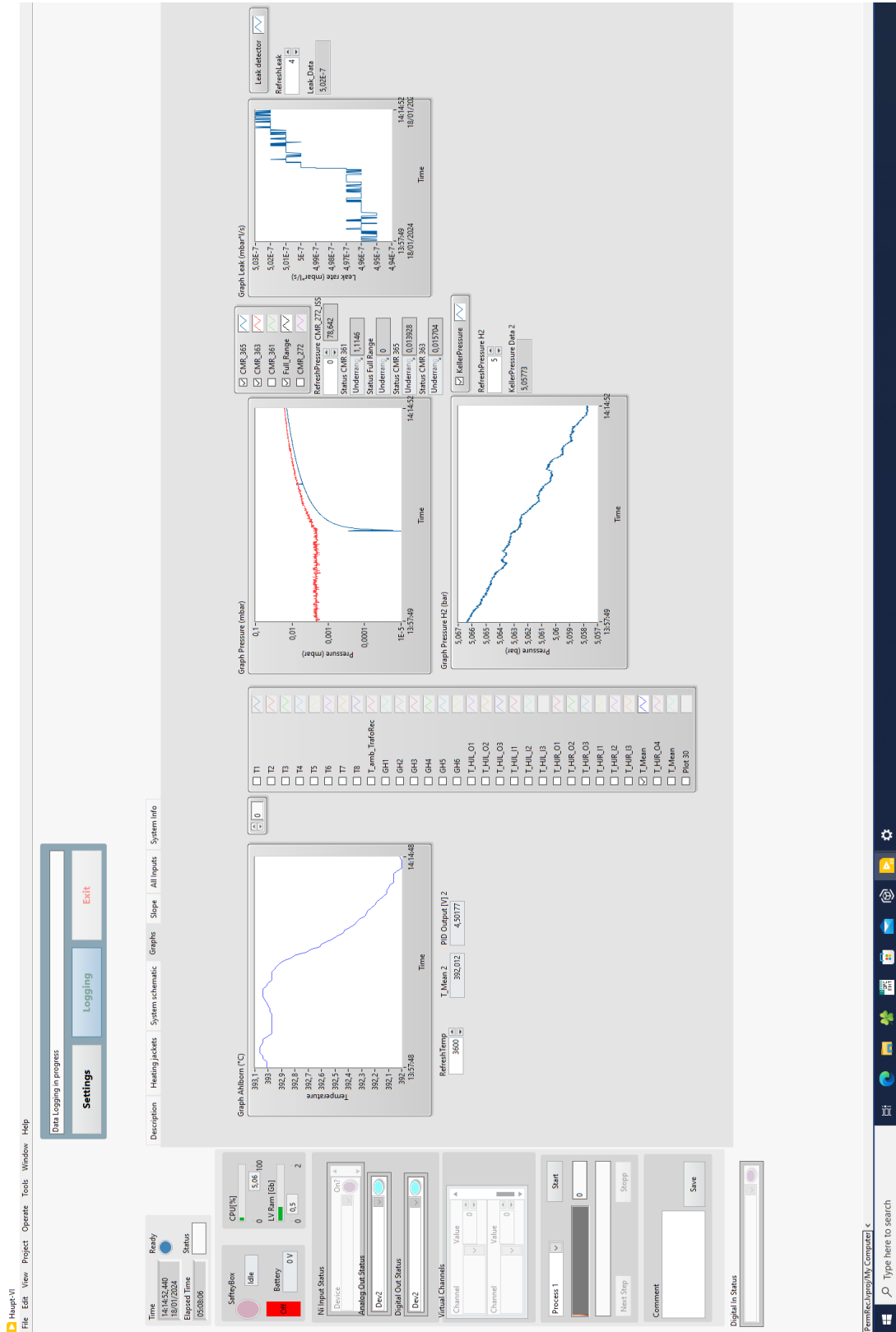


Abbildung 58: LabVIEW-Oberfläche mit den aufgetragenen Graphen des Hochvakuumteststandes

10.3 LabVIEW Bedienoberfläche für Messwerte

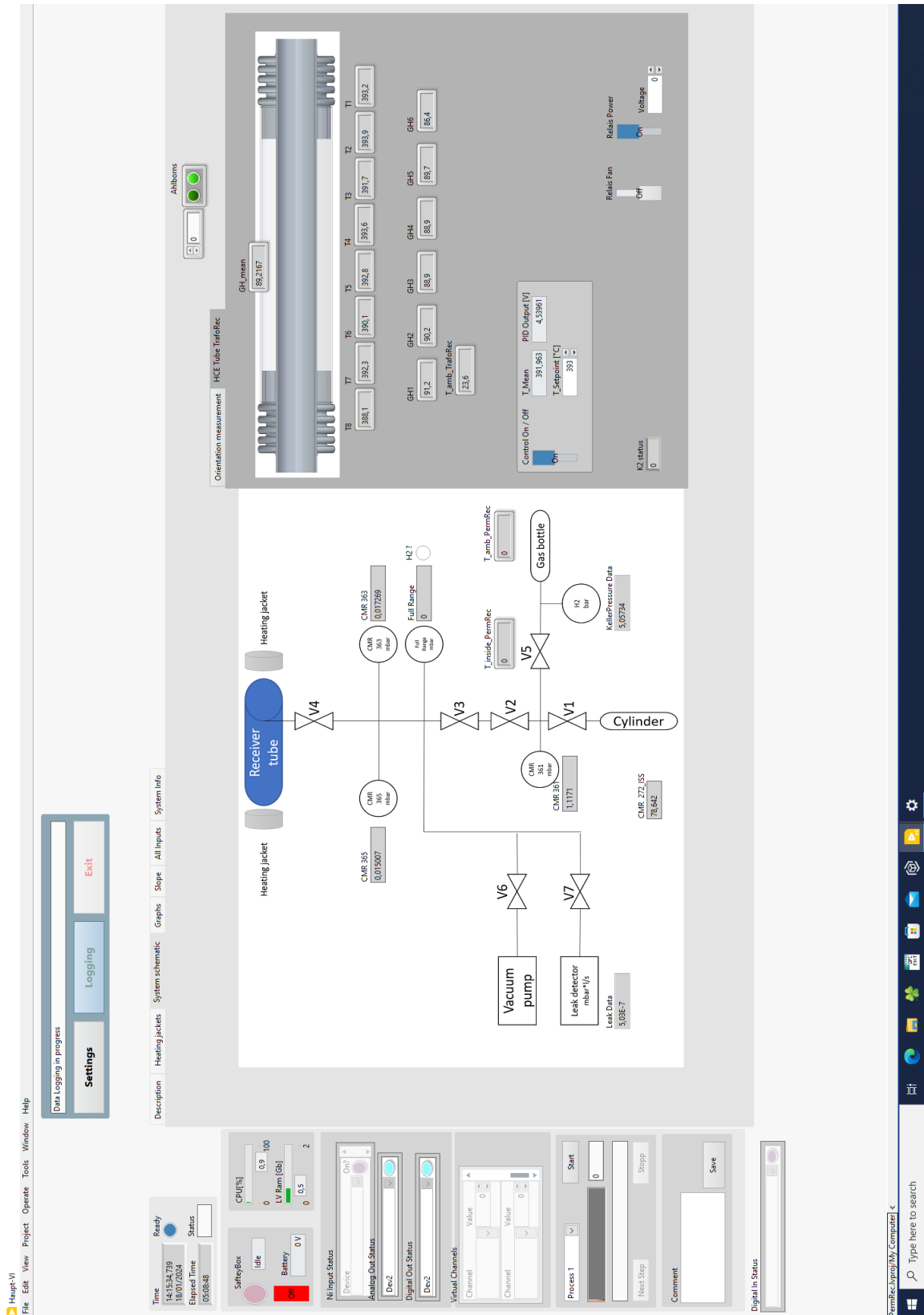


Abbildung 59: LabVIEW-Oberfläche mit den ermittelten Messwerten des Hochvakuumteststandes

10.4 Abkürzungsverzeichnis

Al_2O_3	-	Aluminiumoxid
Annulus	-	Vakuum Ringraum zwischen Receiverrohr und Glashüllrohr am Parabolrinnenreceiver
CSP	-	Concentrated Solar Power
DLR	-	Deutsches Luft- und Raumfahrttechnikzentrum
EMV	-	Elektromagnetische Unverträglichkeit
FF	-	Institut für Future Fuels am DLR in Köln
FS	-	Full Scale
GH	-	Glashüllrohr
GUM	-	Leitfaden zur Angabe der Unsicherheiten beim Messen
H_2	-	Wasserstoff
HCE	-	Heat Collecting Element
HTF	-	Heat Transfer Fluid
HV	-	Hochvakuum
LabVIEW	-	Laboratory Virtual Instrument Engeneering Workbench
LPM	-	Liter pro Minute
LS	-	Lecksucher
M	-	Molare Masse
Zr	-	Zirconium
meas	-	Measurement
Mean	-	Aretmetischer Mittelwert
MTE/TE	-	(Mantel)-Thermoelemente
N_2	-	Stickstoff

NEG	-	Non Evaporable Getter
PermRec	-	Permeations-Prüfstand
QUARZ	-	Test- und Qualifizierungszentrum für CSP Technologie am DLR in Köln
SCE	-	Solar Collecting Elemente
SPS	-	Speicherprogrammierbare Steuerung
TL	-	Testleck
TMP	-	Turbomolekularpumpe
VDC	-	Volt – Gleichspannung
ΔM_{\max}	-	Maximale Abweichung eines Messwertes vom Mittelwert

Formelzeichen

Symbol	Einheit	Beschreibung
A	m ²	Fläche
C _i	mol/m ²	Stoffmengenkonzentration
C _w	m/s	Wahrscheinliche Geschwindigkeit der Gasmoleküle im System
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
D ₀	m ² /s	Diffusionskonstante
D _i	Mm	Außendurchmesser
d _i	mm	Innendurchmesser
Δ	-	delta
δ	-	Gasverdünnungsparameter
I	A	Stromstärke
J _i	mbar*l/s	Leckrate/ Permeationsrate
k _B	J/K	Bolzmann Konstante
l _{eff}	m	Für Permeation relevante Länge des Receiverrohrs
l _i	m	Länge
\dot{m}		Massenstrom
M _i	Kg/mol	Atommasse
n	-	Teilchenanzahl im Volumen
p	mbar	Druck
q _i	mbar*l/s	Permeationsrate / Leckrate
R	J/(mol·K)	Universelle Gaskonstante
R _{el}	Ohm	Elektrischer Widerstand
T _I	F	Temperatur in Fahrenheit
τ	s	Zeiteinheit
t	s	Zeit in Sekunden
U	V	Volt
V _I	l	Volumen
η _l	μPa·s	Dynamische Viskosität von Gasen
η _l	μPa·s	Dynamische Viskosität von Gasen
\dot{V}	LPM	Volumenstrom
w	W	Leistung
x _m	mm	Membrandicke
∂	-	Partielle Ableitung
σ _i	-	Standardabweichung

Messgrößen und Unsicherheiten am Permeationsteststand

Tabelle 14: Messgrößen und Unsicherheiten des Permeationsteststandes

Symol	Wert	Unsicherheit	Einheit	Beschreibung
$d_{GH}^{a)}$	119	± 2	mm	Innerer Durchmesser des Glashüllrohres
$D_{GH}^{b)}$	125,45	$\pm 0,1$	mm	Außendurchmesser des Glashüllrohres
$d_{Abs}^{c)}$	64,932	$\pm 0,0386$	mm	Innendurchmesser des Receiverrohres
$D_{Abs}^{d)}$	69,7353	$\pm 0,0736$	mm	Außendurchmesser des Receiverrohres
$V_{ann}^{e)}$	30,862	$\pm 1,5177$	l	Volumen des Annulus
$V_{mess}^{f)}$	5,91	$\pm 0,058$	l	Volumen der Messapparatur
$l_{eff}^{g)}$	4,055	$\pm 0,01$	m	Effektive Länge des Receiverrohres
$\eta_{zer}^{h)}$	17,766	$\pm 5 \%$	$\mu Pa \cdot s$	Dynamische Viskosität des Kalibrierungsgases unter Zertifizierungsbedingungen
$\eta_{Jus}^{h)}$	17,519 – 17,846	$\pm 5 \%$	$\mu Pa \cdot s$	Dynamische Viskosität des Kalibrierungsgases unter Kompensationsbedingungen
π	3,1415	-	-	Kreiszahl Pi
$U_{LS}^{i)}$	-	$\pm 30 \%$	-	Messunsicherheit Lecksucher
PI1 ^{j)} (CMR363)	1E-3 – 1,1E1	$\pm 0,2 \%$ rd, $\pm 0,003 \%$ FS	mbar	Messbereich des Drucksensors 1
PI2 ^{k)} (CMR365)	1E-5 – 1E-1	$\pm 0,5 \%$ rd, $\pm 0,003 \%$ FS	mbar	Messbereich des Drucksensors 2
PI3 ^{l)} (PKR251)	5E-9 – 1E3	$\pm 30 \%$ rd	mbar	Messbereich des Drucksensors 3
PI4 ^{m)} (CMR361)	1*10 ⁻¹ - 1100	$\pm 0,2 \%$ rd, $\pm 0,003 \%$ FS	mbar	Messbereich des Drucksensors 4
PI5 ⁿ⁾ (CMR272)	1*10 ⁻² - 110	$\pm 0,2 \%$ rd, $\pm 0,0015 \%$ FS	mbar	Messbereich des Drucksensors 5
PI6 ^{p)} (34XHTT)	0 - 16	0,05 % FS	Bar. abs	Messbereich Drucksensor
$p_{per}^{o)}$	1.015 – 1.050 max.	± 25	mbar	Druck des Permeats
$p_{jus}^{p)}$	6.000 max.	$\pm 0,2$	mbar	Absolutdruck am Testleck mit Kalibrierungsgas
$R^q)$	8,3144621	$\pm 0,0000075$	J/(mol·K)	Universelle Gaskonstante
$R_{Rec}^{d)}$	34,867	$\pm 0,00368$	mm	Radius Receiverrohr
$T_{Abs}^{r)}$	666,15	$\pm 2,95$	K	Temperaturbereich des MTE im Receiver (TT1-T8-Kalib)
$T_{Rohr}^{s)}$	298,05 – 299,55	$\pm 2,5$	K	Temperatur der Verrohrung
$T_{Jus}^{t)}$	293,1 – 294,0	$\pm 2,5$	K	Temperatur des Kalibrierungsgases

$J_{TL,Nenn}^{u)}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$\pm 15 \%$	mbar \cdot l/s	Nominale Leckrate des Testlecks
$x_{HS,Jus}^{v)}$	5	$\pm 5 \%$	Mol %	Massenanteil des Wasserstoffs im Kalibrierungsgas
$x_{H_2,per}^{w)}$	3,026	± 1	Mol %	Massenanteil des Wasserstoffs im Permeat
$x_M^{x)}$	2,4017	$\pm 0,056$	mm	Wandstärke des Receiverrohres

a) Schätzwert, b) Messschieber, c) Dreipunkt innenmessschraube, d) Bügelmessschraube, e) (König 2022), f) Auslitern, g) Stahl Bandmaß Klasse 1 + halbe Differenz der Längenausdehnung für 20 °C auf 393 °C, h) Formel 8, i) persönlicher Kontakt mit Hersteller j) (CMR363 2024), k) (CMR365 2024), l) (PKR261 2024), m) (CMR361 2024), n) (CMR 271 2023), o) (P_norm 2024), p) (Keller Pressure), q) (Din En ISO 6976 2024), r) Unsicherheit MTE (Ehrlich 1986; MARCHI et al. 2007; TE K-Typ 2024), s) unsicherheit TE (TE K-Typ 2024), t) Unsicherheit TE (TE K-Typ 2024), u) (TL Prüfzertifikat 2021), v) direktkontakt Hersteller, x) berechnet aus $D_{abs} - d_{abs}$,

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozessschaubild Parabolrinnenkraftwerk mit eingezeichneten Reflexionen der Solarstrahlung am Parabolrinnenreceiver (Watter 2019)	3
Abbildung 2: Schematische Ansicht eines Parabolrinnenreceivers (Price et al. 2008) ..	4
Abbildung 3: Isolationseigenschaften von Wasserstoff, Helium und Luft bei unterschiedlichen Drücken bei 350 °C Receivertemperatur am Beispiel eines SOLEL UVAC Cermet Receivers bei 1 m/s Windgeschwindigkeit und 35 °C Umgebungstemperatur (Price et al. 2008)	6
Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Sektorenfeld-Massenspektrometers (Vacuum 2024).....	12
Abbildung 5: Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers (Vacuum 2016)	13
Abbildung 6: Messaufbau mit eingefärbten Baugruppe. grün: Vakuummessstand und Messcomputer zur Steuerung und Datenaufzeichnung (PermRec), gelb: Heizungssteuerung (TrafoRec) rot: zu vermessendes Receiverrohr.....	18
Abbildung 7: Schematische Darstellung des Vakuummessaufbaus vor der Überarbeitung des Teststandes, es fehlt Drucksensor PI6	19
Abbildung 8: Vakuum-Messaufbau des „PermRec“ Permeationsteststandes zur Messung der Permeation als Druckanstieg und Lecksucher mit Sektorenfeld-Massenspektrometer.....	20
Abbildung 9: Vergleich der Temperaturverläufe bei einer Druckanstiegsmessung am „PermRec“ Permeationsmessstand mit statischer und PID-geregelter Heizungssteuerung	21
Abbildung 10: Schematische Darstellung des „PermRec“ Vakuum-Messaufbaus nach Überarbeitung des Teststandes.....	22
Abbildung 11: Ausströmvolumen Aufbau des dynamischen Ausströmversuches mit den ausgewiesenen Komponenten	23
Abbildung 12: Relative und absolute Abweichung des Drucksensors PI5 mit den Drucksensoren PI1 (rote Punkte) und PI4 (grüne Punkte) im Druckbereich von 0,68 mbar bis 102 mbar	25
Abbildung 13: Receiverrohr-Ende mit angeschweißtem Vakuumflansch (senkrecht mit Kunststoffabdeckung) und verlängertem Receiverrohr mit Stahlflansch (im Profil)	26
Abbildung 14: Receiver-Verschlussflansch mit angeschlossener Heizung, Mantelthermoelementen und Gaszufuhr zur Flutung des Receiverrohres	27
Abbildung 15: Abbildung der Mantelthermoelemente im Inneren des Receivers. Oben: mittlerer Ausschnitt der elektrisch isolierten Mantel-Thermoelemente mit hervorstehender Messspitze. Mitte: Gesamtbild der isolierten Mantel-Thermoelemente	

mit Abschlussflansch. Unten Verschlussplatte mit elektrisch geschirmten Thermoelementdurchführungen (König 2022)	28
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Receiverrohres mit Receiverrohr- und Glashüllrohr -Temperaturmesspunkten, Wasserstoffflussrichtung und Vakuumanschluss (König 2022)	28
Abbildung 17: Abbildung des Transformator-Schaltschrankes nach Überarbeitung des Messaufbaus mit Beschriftung der einzelnen Baugruppen	30
Abbildung 18: korrodiertes Kupferkabel der Impedanzheizung vor Überarbeitung des Teststandes.....	31
Abbildung 19: Endstück des Receiverrohres mit Heizmanschetten und Isolierungen ..	32
Abbildung 20: thermisch isolierter Messaufbau mit beschrifteten Komponenten: Heizmanschette, Isolation aus Glaswolle, Aluminiumplatte zur Verteilung der stirnseitigen Heizleistung der Heizmanschetten, CF Vakuum Wellenschlauch zum Anschluss an den PermRec-Messaufbau.....	32
Abbildung 21: Temperaturverlauf über die Länge des Receiverrohres vor und nach der Überarbeitung des Teststandes mit eingezeichneter Zieltemperatur von 393 °C.....	33
Abbildung 22: Inficon TL4 Testleck mit Absperrventil und Gaszuleitung am Permeationsteststand im QUARZ Labor.....	36
Abbildung 23:radialer Temperaturverlauf im Annulus (grün) zwischen dem Receiverrohr (rot) und dem Glashüllrohr (blau) berechnet mit Formel 13 in 250 Inkrementen	43
Abbildung 24: Testleckmessung unter quasi stationären Bedingungen mit dem ASM340-Lecksucher und dem Inficon-TL4-Testleck zur Überprüfung der Stabilität von Messergebnissen bei Dauerversuchen mit dem Testleck.....	51
Abbildung 25: Testleckmessung unter quasi stationären Bedingungen mit dem ASM340-Lecksucher und dem Inficon-TL4-Testleck zur Überprüfung der Stabilität von Messergebnissen bei Dauerversuchen mit dem Testleck unter Anwendung des in	53
Abbildung 26: Vergleich der gemessenen mit der berechneten Leckrate des Testlecks. Die korrigierten Messwerte nähern sich zwischen 10.05 Uhr und 10.15 Uhr einem stationären Mittelwert mit einer Abweichung von unter 1 % zum berechneten Messwert an.....	54
Abbildung 27: Vergleich der gemessenen mit der berechneten Leckrate des Testlecks. Die Messdaten nähern sich keinem konstanten Messwert an, sondern driften nach dem erwarteten Abfall der Messwerte in den ersten 600 Sekunden des Tests in die positive Richtung weg. Dies erfordert eine erneute Kalibrierung.....	55

Abbildung 28: Driftverhalten des ASM340-Lecksuchers während Testleckmessungen und einer direkten Permeationsmessung. Bereiche 1,2,3: Testleckmessungen mit Driftverhalten, Bereich 3: Direkte Permeationsmessung mit Driftverhalten, Bereich 5 Testleckmessung ohne Driftverhalten. Vor 1, 2 und 5 wurde jeweils eine Kalibrierung durchgeführt (senkrechte Messausschläge)	57
Abbildung 29: Dauermessung mit dem Testleck, Darstellung der relativen Abweichung zwischen den korrigierten Messwerten und der berechneten Leckrate des Testlecks, unterbrochen durch periodische Spülvorgänge (senkrechte rote Striche)	59
Abbildung 30: Messung von 2 Pumpzyklen des automatischen Regenerierungspumpens am ASM340-Lecksucher. Die Messausschläge entstehen durch die angesaugte Umgebungsluft bei Normdruck.	60
Abbildung 31: Einfluss von manuellem Regenerierungspumpen (senkrechten) mit anschließenden (waagerechten) Testleck-Messungen. Entgegen der Erwartung steigen die Messwerte der Testleckmessungen nach den Pumpvorgängen an.	61
Abbildung 32: Einfluss von 30-minütigem automatischem Regenerierungspumpen (senkrechte Striche) auf das Messergebnis von Messungen mit dem Testleck (Waagerechten vor und nach dem Pumpvorgang). Entgegen der Erwartung steigt die gemessene Testleck- Leckrate durch das Regenerierungspumpen.	62
Abbildung 33: Ausströmvolumen mit angeschlossenem Drucksensor und Ventilen für die Durchführung des dynamischen Ausströmversuches	65
Abbildung 34: Berechnete Formiergas-Leckraten vor und nach Glättung durch die Bildung des Gleitmittelwertes über 60s während des dynamischen Ausströmversuches.	68
Abbildung 35: Dynamischer Ausströmversuch mit einer Feindosier-Ventilöffnung von 5,25 Umdrehungen und abgelesener Abweichung (grüne Linie) für den Messpunkt des Testlecks von 0,00015 mbar ^{*/} s.....	70
Abbildung 36: Dynamischer Ausströmversuch mit einer Feindosier-Ventilöffnung von 5,5 Umdrehungen und eingezeichneter Abweichung (grüne Linie) für den Messpunkt des Testlecks von 0,00015 mbar ^{*/} s.....	70
Abbildung 37: Dynamischer Ausströmversuch mit einer Feindosier-Ventilöffnung von 5,75 Umdrehungen und eingezeichneter Abweichung (grüne Linie) für den Messpunkt des Testlecks von 0,00015 mbar ^{*/} s.....	71
Abbildung 38: Dynamischer Ausströmversuch mit einer Feindosier-Ventilöffnung von 6 Umdrehungen und eingezeichneter Abweichung (grüne Linie) für den Messpunkt des Testlecks von 0,00015 mbar ^{*/} s.....	71

Abbildung 39: Temperaturanstieg des Receiverrohres durch Absaugen des Wasserstoffs im Annulus nach Beendigung des Druckanstiegversuchs	73
Abbildung 40: Messung 1 der Hintergrundleckage des Messaufbaus der Messreihe 478	
Abbildung 41: Vergleich der gemessenen Permeationsraten aus der direkten und indirekten Messmethode mit eingezeichneten maximalen Fehlertoleranzen aus Mesreihe 4, Messung 2	85
Abbildung 42: Messung der Hintergrundleckage in Messreihe 1, MP1	89
Abbildung 43: Messung der Hintergrundleckage in Messreihe 1, MP2	89
Abbildung 44: Messung der Hintergrundleckage in Messreihe 1, MP3	90
Abbildung 45: Druckanstiegsmessung der Messreihe 1, MP1	90
Abbildung 46: Druckanstiegsmessung der Messreihe 1, MP2	91
Abbildung 47: Druckanstiegsmessung der Messreihe 1, MP3	91
Abbildung 48: Berechnete Werte der Druckanstiegsversuche in Messreihe 1	92
Abbildung 49: Kombiplot der direkten Messung in Messreihe 1	93
Abbildung 50: Messung Hintergrundleckage in Versuchsreihe 4, MP2	94
Abbildung 51: Druckanstiegsmessung der Messreihe 4, MP1	94
Abbildung 52: Druckanstiegsmessung der Messreihe 4, MP2	95
Abbildung 53: Druckanstiegsmessung der Messreihe 4, MP3	95
Abbildung 54: Berechnete Werte der Druckanstiegsversuche in Messreihe 4	96
Abbildung 55: Vergleich der direkt und indirekt gemessenen Permeationsrate mit maximalen Fehlertoleranzen aus Messung 1, Messreihe 4	96
Abbildung 56: Kombiplot der direkten Messung für Temperatur und Leckrate der Messreihe 4.....	97
Abbildung 57: Inficon Prüfzertifikat des Testlecks.....	98
Abbildung 58: LabVIEW-Oberfläche mit den aufgetragenen Graphen des Hochvakuumteststandes	99
Abbildung 59: LabVIEW-Oberfläche mit den ermittelten Messwerten des Hochvakuumteststandes	100

Formelverzeichnis

Formel 1: Umrechnung des Formiergasstoffstromes in Wasserstoff-Stoffstrom	36
Formel 2: Formel zur Interpolation der dynamischen Viskositäten η	37
Formel 3: Berechnung der molaren Masse des Gasgemisches	37
Formel 4: Berechnung der dynamischen Viskosität des Gasgemisches	37
Formel 5: Kompensation von Viskositätsabweichungen zwischen Zertifizierungsbedingungen und Testbedingungen im Bezug auf die Nennleckrate des Testlecks	37
Formel 6: Kompensation von Temperaturabweichungen zwischen Zertifizierungsbedingungen und Testbedingungen des Testlecks in Bezug auf die Nennleckrate des Testlecks	38
Formel 7: Kompensation von Druckabweichungen zwischen Zertifizierungs- bedingungen und Testbedingungen in Bezug auf die Nennleckrate des Testlecks	38
Formel 8: Formel zur Berechnung des theoretischen Wasserstoff-Stoffstromes im Bezug auf die Nennleckrate des Testlecks	38
Formel 9: Näherungsweise Berechnung der Temperatur während eines Druckanstiegsversuches (König 2022)	41
Formel 10: Extrapolation der dynamischen Viskosität für die angenäherte Durchschnittstemperatur während des Druckanstiegsversuches (Katara 2023)	42
Formel 11: Näherungsweise Berechnung der mittleren Geschwindigkeiten von Wasserstoffmolekülen im Annulus während des Druckanstiegsversuches (Karl Jousten 2018)	42
Formel 12: Näherungsweise Berechnung des Gasverdünnungsparameters während des Druckanstiegsversuches (Karl Jousten 2018)	42
Formel 13: Berechnung des Temperaturverlaufs im Annulus für Gasverdünnungsparameter gegen 0 (Karl Jousten 2018)	42
Formel 14: Berechnung der durchschnittlichen Systemtemperatur aus den Einzelwerten des radialen Temperaturprofils	43
Formel 15: Ideale Gasgleichung (id.Gasgleichung 2010)	44
Formel 16: Differenzialgleichung auf Basis der allgemeinen Gasgleichung zur Berechnung des Teilchenanstiegs im Volumen auf Basis des Druckanstiegs	44
Formel 17: Berechnung des durchschnittlichen Permeationsmassenstroms für den Druckanstiegsversuch in mol/s	44
Formel 18: Berechnung der Permeationsrate in mbar ³ /l/s aus dem Druckanstieg ohne Berücksichtigung der Hintergrundleckage	44

Formel 19: Temperaturkompensation des Stoffstromes für Werte in der Einheit mbar*l/s.....	45
Formel 20: Berechnung der Varianz s^2 aus der gemessenen Leckrate	50
Formel 21: Berechnung der Standardabweichung s aus der Varianz	50
Formel 22: Berechnung des Variationskoeffizienten VK aus der Standardabweichung	50
Formel 23: Kompensationsfaktor zur Anwendung auf die Messungen des ASM 340- Lecksuchers als Formel und beispielhaft mit eingesetzten Werten.....	51
Formel 24: prozentuale Abweichung zwischen Messwert und Erwartungswert auf Basis der Kompensationsfaktors als Formel und mit eingesetzten Werten	52
Formel 25: Berechnung der Formiergas-Ausströmrates für den dynamischen Ausströmversuch	66
Formel 26: Berechnung des mittleren Drucks über 60 s	66
Formel 27: Berechnung der Wasserstoff-Ausströmrates für den dynamischen Ausströmversuch	67
Formel 28: Zusammenhang zwischen Leckrate und Druckunterschied beim dynamischen Ausströmversuch.....	67
Formel 29: Umrechnungsformel für Leckraten mit abweichenden Druckverhältnissen	67
Formel 30: Berechnung der Messunsicherheit einer Messgröße aus dem GUM mithilfe der partiellen Ableitung (Schwarz 2020).....	80
Formel 31: Formel zur Berechnung der kombinierten Standardmessunsicherheit aus dem GUM (Werner; Schwarz 2020)	80
Formel 32: Berechnung der maximalen Messunsicherheit (Schwarz 2020).....	80
Formel 33: Berechnungsformel für die kombinierte Standardabweichung der direkten Permeationsmessung.....	81
Formel 34: Berechnung der maximalen Messunsicherheit der direkten Permeationsmessung.....	82
Formel 35: Berechnung der mittleren Messunsicherheit des Drucksensors während des Druckanstiegsversuches	84
Formel 36: Standardmessunsicherheit der indirekten Messung.....	84
Formel 37: Berechnung der maximalen Messunsicherheit für den Druckanstiegsversuch	84

Literaturverzeichnis

ALMEMO-5690. Online verfügbar unter

<https://www.ahlborn.com/assets/uploads/general/Produkte/Datenlogger-Messgeraete/Almemo-5690/ALMEMO-5690-deutsch.pdf>, zuletzt geprüft am 31.01.2024.

Beckers, Koenraad F.; Glatzmaier, Greg C. (2018): Addressing solar power plant heat transfer fluid degradation: Experimental measurements of hydrogen transport properties in binary eutectic biphenyl/diphenyl ether. In: *Solar Energy* 173, S. 304–312. DOI: 10.1016/j.solener.2018.07.066.

Benz (2024): DE102005057277B4 - Absorberrohr - Google Patents. Online verfügbar unter <https://patents.google.com/patent/DE102005057277B4/de>, zuletzt aktualisiert am 12.02.2024, zuletzt geprüft am 12.02.2024.

bmwk (2024): Repowering. Online verfügbar unter <https://www.bmwk-energiewende.de/EWD/Redaktion/Newsletter/2016/08/Meldung/direkt-erklaert.html>, zuletzt aktualisiert am 26.01.2024, zuletzt geprüft am 26.01.2024.

Caron, S.; Röger, M. (2016): In-situ heat loss measurements of parabolic trough receivers based on transient infrared thermography. In: *Solar Energy* 135, S. 111–121. DOI: 10.1016/j.solener.2016.05.033.

CMR 271 (2023), 10.10.2023. Online verfügbar unter <https://www.manualslib.de/manual/1061751/Pfeiffer-Vacuum-Cmr-261.html#product-CMR%20272>, zuletzt geprüft am 05.02.2024.

CMR261 (2023). Online verfügbar unter <https://www.manualslib.de/manual/1061751/Pfeiffer-Vacuum-Cmr-261.html?page=4#manual>, zuletzt aktualisiert am 29.11.2023, zuletzt geprüft am 29.11.2023.

CMR361 (2024). Online verfügbar unter https://webportal.pfeiffer-vacuum.com/global/de/shop/products/PT_R24_603, zuletzt aktualisiert am 29.01.2024, zuletzt geprüft am 29.01.2024.

CMR363 (2024). Online verfügbar unter https://vacuum-shop.com/shop/de_DE/category/2073497/product/pt-r24620/cmr-363-10-hpa-f-s.html, zuletzt aktualisiert am 29.01.2024, zuletzt geprüft am 29.01.2024.

CMR365 (2024). Online verfügbar unter https://vacuum-shop.com/shop/de_DE/category/2073497/product/pt-

r24602/%7B%7Bresult.url%7D%7D, zuletzt aktualisiert am 29.01.2024, zuletzt geprüft am 29.01.2024.

Dillig, Marius; Karl, Juergen (2014): Germany without renewables? Electricity costs and security of supply without the supply of renewable energy in 2011-2013.

Discussion paper; Deutschland ohne Erneuerbare Energien? Stromkosten und Versorgungssicherheit ohne die Einspeisung Erneuerbarer Energien in den Jahren 2011-2013. Diskussionspapier. Online verfügbar unter <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/22470484#fullrecord>.

Din En ISO 6976 (2024). Online verfügbar unter <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-iso-6976/262129641>, zuletzt aktualisiert am 26.02.2024, zuletzt geprüft am 26.02.2024.

DIN_EN_1779.

EE gegen Klimakrise (2024). Online verfügbar unter

<https://greenpeace.at/hintergrund/erneuerbare-energien-vorteile-nachteile-ueberblick/>, zuletzt aktualisiert am 26.01.2024, zuletzt geprüft am 26.01.2024.

EE Vorteile Nachteile (2024). Online verfügbar unter <https://www.co2online.de/klimaschuetzen/energiewende/erneuerbare-energien/>, zuletzt aktualisiert am 26.01.2024, zuletzt geprüft am 26.01.2024.

Ehrlich, 1986 (2024): A note on flow rate and leak rate units free download - Google Suche. Online verfügbar unter

https://www.google.com/search?q=A+note+on+flow+rate+and+leak+rate+units+free+download&oq=A+note+on+flow+rate+and+leak+rate+units+free+download&gs_lcrp=EgZjaHJvbWUyBggAEEUYOTIGCAEQRRhA0gEIMzI4MmowajeoAgCwAgA&sourceid=chrome&ie=UTF-8, zuletzt aktualisiert am 09.02.2024, zuletzt geprüft am 09.02.2024.

Ehrlich, Charles D. (1986): A note on flow rate and leak rate units. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (5), S. 2384–2385. DOI: 10.1116/1.574081.

Fang (2011): Optimization design of Ti0.5Al0.5N/Ti0.25Al0.75N/AlN coating used for solar selective applications. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (4), S. 1193–1196. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.01.006.

formiergas_95-5. Online verfügbar unter

https://static.prd.echannel.linde.com/wcsstore/DE_REC_Industrial_Gas_Store/datasheets/pds/formiergas_95-5.pdf, zuletzt geprüft am 10.02.2024.

- Katara, Harsh (2023): Extrapolation Formula. In: *WallStreetMojo*, 18.08.2023. Online verfügbar unter <https://www.wallstreetmojo.com/extrapolation-formula/>, zuletzt geprüft am 19.02.2024.
- Keller Pressure: 34XHTT Datasheet. Online verfügbar unter <https://download.keller-druck.com/api/download/ia3VEA4SWH9R2YZYJXHWWU/de/2004-08.pdf>, zuletzt geprüft am 30.01.2024.
- König, Timo (2022): Vermessung der Hochtemperatur-Wasserstoff-Permeation an einem Parabolrinnenreceiver. Online verfügbar unter <https://elib.dlr.de/193471/>.
- KRP: TPG 36x. Online verfügbar unter <https://www.ontrium.com/get.aspx?id=1707079>, zuletzt geprüft am 31.01.2024.
- kuckelkorn (2016a): Absorberrohr. Online verfügbar unter <https://patentimages.storage.googleapis.com/ff/5b/db/e43224143b5017/DE102005057277B4.pdf>, zuletzt geprüft am 12.02.2024.
- kuckelkorn (2016b): Patent Beschichtung. kuckelkorn Thomas. Online verfügbar unter <https://data.epo.org/publication-server/document?iDocId=5057996&iFormat=2>, zuletzt aktualisiert am 31.01.2024, zuletzt geprüft am 31.01.2024.
- Li, Jian; Wang, Zhifeng; Lei, Dongqiang; Li, Jianbin (2012): Hydrogen permeation model of parabolic trough receiver tube. In: *Solar Energy* 86 (5), S. 1187–1196. DOI: 10.1016/j.solener.2012.01.011.
- Linne: Massenspektrometrie.
- Lovegrove, K.; Stein, W. (2012): Concentrating solar power technology. Principles, developments and applications. Oxford, Philadelphia: Woodhead Publishing (Woodhead Publishing Series in Energy, number 21). Online verfügbar unter <https://books.google.de/books?id=V6NgAgAAQBAJ>.
- Manual TL4. Online verfügbar unter <https://www.inficon.com/media/4314/download/Operating-Manual-TL4-&-TL6.pdf?v=1&inline=true&language=en>, zuletzt geprüft am 04.02.2024.
- MARCHI, C.; SOMERDAY, B.; ROBINSON, S. (2007): Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (1), S. 100–116. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.05.008.
- Markus Hanika, WOLFGANGPEUKERTUNDHORST-CHRISTIAN LANGOWSKI (2024): Permeation durch vakuumbedampfte Kunststofffolien. Online verfügbar unter <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/1522->

2640%28200207%2974%3A7%3C984%3A%3AAID-CITE984%3E3.0.CO%3B2-0?saml_referrer, zuletzt aktualisiert am 29.01.2024, zuletzt geprüft am 29.01.2024.

Menzel, Dietrich; Gomer, Robert (1964): Desorption from Metal Surfaces by Low-Energy Electrons. In: *The Journal of Chemical Physics* 41 (11), S. 3311–3328. DOI: 10.1063/1.1725730.

Mohammed Quader; Steffen Stückrad (2016): Konzentrierte Solarenergie. Online verfügbar unter https://publications.rifs-potsdam.de/rest/items/item_1991888_9/component/file_1991890/content, zuletzt geprüft am 02.10.2023.

NI-6001 (2024): USB-6001 Specifications - NI. Online verfügbar unter <https://www.ni.com/docs/en-US/bundle/usb-6001-specs/resource/374369a.pdf>, zuletzt aktualisiert am 27.02.2024, zuletzt geprüft am 27.02.2024.

P_norm (2024). Online verfügbar unter <https://koeln-wetter.app/luftdruck>, zuletzt aktualisiert am 26.02.2024, zuletzt geprüft am 26.02.2024.

Pfeiffer, Lecksuche (2024): Integrale Lecksuche. Online verfügbar unter <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/know-how/lecksuche/lecksuche-mit-pruefgasen/integrale-lecksuche/>, zuletzt aktualisiert am 29.01.2024, zuletzt geprüft am 29.01.2024.

Pfeiffer Vacuum SAS: ASM_340_Manual. Online verfügbar unter https://www.pfeiffer-vacuum.com/filepool/file/leak-detection/128863ode_02.pdf?referer=2032&detailPdold=46451&request_locale=de_DE, zuletzt geprüft am 28.01.2024.

PIRANI (2024). Online verfügbar unter <https://tescan-world.com/wissensdatenbank/pirani-messroehre-waermeleitungsvakuummeter/>, zuletzt aktualisiert am 14.03.2024, zuletzt geprüft am 14.03.2024.

Pitz-Paal, Robert (2021): Solarthermische Kraftwerke. In: *Physik in unserer Zeit* 52 (5), S. 256. DOI: 10.1002/piuz.202170511.

PKR261 (2024). Online verfügbar unter <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/produkte/messung-analyse/messgeraete/activeline/activeline-transmitter/3918/pkr-251-fpm-gedichtet-dn-40-cf-f>, zuletzt aktualisiert am 29.01.2024, zuletzt geprüft am 29.01.2024.

Price, Henry; Forristall, Russell; Wendelin, Timothy; Lewandowski, Allan; Moss, Timothy; Gummo, Carin (2008): Field Survey of Parabolic Trough Receiver

- Thermal Performance. In: *ASME 2006 International Solar Energy Conference*, S. 109–116. DOI: 10.1115/ISEC2006-99167.
- PTR70 (2024): PTR70. Online verfügbar unter https://pdf.directindustry.com/pdf/schott-glas/schott-ptr70-brochure/22716-557455-_2.html, zuletzt aktualisiert am 05.03.2024, zuletzt geprüft am 05.03.2024.
- ramesham, Rajeshuni (1978): Evaluation of Non-Evaporable Getters for High Vacuum Hermetic Packages. Online verfügbar unter https://www-eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS&COMPONENTS/MISC/getter_physics.pdf, zuletzt geprüft am 11.10.2023.
- Reich, Gerhard; Reppich, Marcus (Hg.) (2018): *Regenerative Energietechnik. Überblick über ausgewählte Technologien zur nachhaltigen Energieversorgung*. Springer Fachmedien Wiesbaden. 2. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg (Lehrbuch).
- ResearchGate (2024): (PDF) Diffusivity and Solubility of Hydrogen Isotopes in the Martensitic Steel DIN 1.4914 (MANET) after Thermal Exposure at 900 K*. Online verfügbar unter https://www.researchgate.net/publication/257765004_Diffusivity_and_Solubility_of_Hydrogen_Isotopes_in_the_Martensitic_Steel_DIN_14914_MANET_after_Thermal_Exposure_at_900_K, zuletzt aktualisiert am 12.02.2024, zuletzt geprüft am 12.02.2024.
- Rick (2023): Entwicklung und vergleichende Erprobung einer Kalibriermethode zur Messung der Wasserstoffpermeation durch Receiverrohre für solarthermische Kraftwerke.
- Russel H. Jones, George J. Thomas (2024): *Materials for the Hydrogen Economy*. Online verfügbar unter https://books.google.de/books?hl=de&lr=&id=h7uceF_om9EC&oi=fnd&pg=PA181&dq=hydrogen+barrier+coating&ots=Vh3LLslozE&sig=bX1JmW4maBTczlSxvWQ6H6Ek39Y#v=onepage&q=hydrogen%20barrier%20coating&f=false, zuletzt aktualisiert am 29.01.2024, zuletzt geprüft am 29.01.2024.
- Schwarz (2020): GUM.
- Schweizer-fn (2023): Leckgerate und Dichtheitsprüfung von Rohrleitungen. Online verfügbar unter <https://www.schweizer-fn.de/rohr/leckrate/leckrate.php>, zuletzt aktualisiert am 11.12.2023, zuletzt geprüft am 11.12.2023.
- Solomon, G. M. (1986): Standardization and temperature correction of calibrated leaks. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (3), S. 327–333. DOI: 10.1116/1.573921.

- Stippe, Boris (2023): Parabolrinnenkollektor. In: *Selfmade Energy*, 17.04.2023. Online verfügbar unter <https://solarwissen.selfmade-energy.com/parabolrinnenkollektor-was-ist-das/>, zuletzt geprüft am 26.01.2024.
- TE K-Typ (2024). Online verfügbar unter https://www.tcgmbh.de/thermoelemente/typ-k-thermoelemente.html?gad_source=1&gclid=Cj0KCQiAn-2tBhDVARIsAGmStVkQNmpgo9y9ibYcqU1ZZJ8itCqkU0u-C6dDFxXFWQDZcrrBRjqQxWsaAuX_EALw_wcB, zuletzt aktualisiert am 01.02.2024, zuletzt geprüft am 01.02.2024.
- Tec-science (2020): Wärmeleitfähigkeit von Gasen - tec-science. Online verfügbar unter <https://www.tec-science.com/de/thermodynamik-waermelehre/waerme/waermeleitfaehigkeit-von-gasen/>, zuletzt aktualisiert am 01.05.2021, zuletzt geprüft am 22.02.2024.
- TL Prüfzertifikat (2021).
- TMP (2024). Online verfügbar unter <https://manualzz.com/doc/4464929/economy-pumpstand-betriebsanleitung-%E2%80%A2-operating-instructions>, zuletzt aktualisiert am 30.01.2024, zuletzt geprüft am 30.01.2024.
- Umweltbundesamt (2024): Netzausbau. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/energieversorgung/netzausbau#Netzausbau>, zuletzt aktualisiert am 26.01.2024, zuletzt geprüft am 26.01.2024.
- Vacuum, Pfeiffer (2016): 6.3 Quadrupol-Massenspektrometer QMS. Online verfügbar unter <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/know-how/massenspektrometer-und-restgasanalyse/quadrupol-massenspektrometer-qms/quadrupol-massenfilter/>, zuletzt aktualisiert am 31.01.2024, zuletzt geprüft am 31.01.2024.
- Vacuum, Pfeiffer (2024): Aufbau eines Lecksuchers mit Massenspektrometer. Online verfügbar unter <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/know-how/lecksuche/lecksuche-mit-pruefgasen/aufbau-eines-lecksuchers-mit-massenspektrometer/>, zuletzt aktualisiert am 02.01.2024, zuletzt geprüft am 02.01.2024.
- Valencia, Adriana; Caspary, Georg (2008): Hürden der ländlichen Stromversorgung mit erneuerbaren Energien. Bonn: Deutsches Institut für Entwicklungspolitik (DIE) (Analysen und Stellungnahmen, 7/2008). Online verfügbar unter <https://www.econstor.eu/handle/10419/199904>.
- Van Deventer: Hydrogen permeation characteristics of aluminum-coated and aluminum-modified steels - ScienceDirect. Online verfügbar unter

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311580903979>, zuletzt geprüft am 12.02.2024.

VDI Wärmeatlas (Hg.) (2013): VDI Wärmeatlas 2013.

Voss, Martin (Hg.) (2010): Der Klimawandel. Wiesbaden: VS Verlag für Sozialwissenschaften.

Watter, Holger (2019): Regenerative Energiesysteme. Grundlagen, Systemtechnik und Analysen ausgeführter Beispiele nachhaltiger Energiesysteme. 5. Auflage. Wiesbaden, Heidelberg: Springer Vieweg (Lehrbuch). Online verfügbar unter <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-658-23488-1.pdf?pdf=button>, zuletzt geprüft am 05.10.2023.

Werner, Teresa: PowerPoint-Präsentation.

Wetegrove, Marcel; Duarte, Maria Jazmin; Taube, Klaus; Rohloff, Martin; Gopalan, Hariprasad; Scheu, Christina et al. (2023): Preventing Hydrogen Embrittlement: The Role of Barrier Coatings for the Hydrogen Economy. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. Online verfügbar unter <https://www.mdpi.com/2673-4141/4/2/22>, zuletzt aktualisiert am 12.02.2024, zuletzt geprüft am 12.02.2024.

Wilke, C. R. (1950): A Viscosity Equation for Gas Mixtures. In: *The Journal of Chemical Physics* 18 (4), S. 517–519. DOI: 10.1063/1.1747673.

Xiukui, Sun; Jian, Xu; Yiyi, Li (1989): Hydrogen permeation behaviour in austenitic stainless steels. In: *Materials Science and Engineering: A* 114, S. 179–187. DOI: 10.1016/0921-5093(89)90857-5.

Zhang, Qi-Chu (2000): Recent progress in high-temperature solar selective coatings. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 62 (1-2), S. 63–74. DOI: 10.1016/S0927-0248(99)00136-1.

Zhifeng Wang (2023): Design of Solar Thermal Power Plants. Online verfügbar unter <https://zlib.pub/download/design-of-solar-thermal-power-plants-4kvl1jftqjo0?hash=08d62c7bf40e3aabc910777d96b4657f>, zuletzt aktualisiert am 10.10.2023, zuletzt geprüft am 10.10.2023.