Entwicklung und Schaffung eines *in-situ* Feuchtemessgerätes für den Mars im Zusammenhang mit der ESA Marsmission ExoMars

Von der Fakultät Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Alexander Koncz
aus Karl-Marx-Stadt

Hauptberichter:	Prof. Dr. rer. nat. Hans-Peter Röser
Mitberichter:	Prof. emer. Dr. rer. nat. Diedrich Möhlmann
Tag der mündlichen Prüfung:	10. Mai 2012

Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart
2012

Vorwort

An dieser Stelle möchte ich all jenen herzlich danken, die die Dissertation überhaupt erst möglich gemacht und zu deren Gelingen beigetragen haben. Sie entstand im Zeitraum zwischen Mai 2007 und März 2011 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Planetenforschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt.

Im besonderen Maße möchte ich mich bei meinem Betreuer, Gutachter und Mentor *Prof. Dr. rer. nat. Diedrich Möhlmann* für seine immer gewährte Unterstützung, Förderung, Fürsprache und nicht zuletzt für sein Vertrauen bedanken, das sich in der interessanten und doch weit genug gefassten Aufgabenstellung widerspiegelte und ohne das mir viele wertvolle Erfahrungen während der Entwicklung aber insbesondere in der Zusammenarbeit mit ESA und Thales Alenia Space verwehrt geblieben wären.
Dem Direktor des Institutes für Raumfahrtsysteme, *Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hans-Peter Röser* danke ich herzlich für die Bereitschaft die Betreuung der Dissertation und den Hauptbericht zu übernehmen. Zu besonderen Dank bin ich auch *Prof. Dr.-Ing. Stefanos Fasoulas* verpflichtet der zusammen mit Prof. Röser ohne viel Aufhebens die Begutachtung zu meinem DAAD Stipendium durchführte. Ebenso möchte ich *Dr.-Ing. Frank Hammer* für sein Hilfe bei der Korrektur der Dissertation danken.

Ein herzliches Dankeschön möchte ich hier vor allem an meine MiniHUM-Kollegen richten, insbesondere an *Dr. Anreas Lorek*. Ohne dessen Hilfe und Unterstützung beim Aufbau des Humilabs, bei der Entwicklung des coulometrischen Sensors aber auch durch das von Ihm initiierte Technologietransferprojekt wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen. Ich danke Ihm für die fachliche aber vor allem persönlich sehr bereichernde Zusammenarbeit und die so zahlreichen Diskussionen die, als wiedermal Messergebnisse die Anwesenheit eines Ringbeschleunigers vermuten ließen, halfen das Design Stück um Stück zu verbessern. Gerade in den kritischen Phasen von MiniHUM, als es galt sich durch teilweise noch im Entwurf befindlichen ESA Normen zu kämpfen und Duzend von Dokumenten zu erstellen, konnte ich auf ihn zählen. *Dr. Roland Wernecke*, dem eigentlichen Ideengeber von MiniHUM, möchte ich ebenfalls herzlich für die vielen bereichernden Diskussionen, nicht nur über Feuchtemesssensorik danken. Ohne sein Engagement und seine Initiative aber auch die Bereitschaft mit seiner Firma die unternehmerischen Risiken der Entwicklung zu tragen, wäre dieses Forschungsprojekt nicht möglich gewesen. Mein Dank gilt auch *Volker Schwanke* für die

Entwicklung der MiniHUM Elektronik und der zahlreichen maßgeschneiderten Laborlösungen. Vor allem werden mir die zahlreichen Meetings in Holland, Italien oder Deutschland in Erinnerung bleiben zu denen man manchmal doch recht große Umwege in Kauf nehmen musste.

My deepest gratitude is given to my supervisor and mentor for the numerical part of this thesis *Prof. Dr. Carlos F. Lange*. He was the one who encouraged me to do the numerical analysis and without his support and assistance my fellowship at the University of Alberta would not have been possible. Through his experience, kindness and knowledge he deserves a tremendous amount of credit for this part of the work. In this regard I would like to extend my sincerest gratitude to my Labmates Rezsa Farahani, Rocky Chen and especially Jakub Zubik, who become very good friends. Thank you for all your help, the much fruitful conversations and the super fun moments we share together – you guys made the time in Canada to one of the best in my life.

Bedanken möchte ich mich in diesem Zusammenhang auch bei Deutschen Akademischen Ausstauschdienst für die Finanzierung des Stipendiums. Des Weiteren möchte ich *Dr. Jean-Pierre de Vera* insbesondere für die Durchführung der Experimente mit dem Feldmessgerät in der Antarktis danken.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich hier an *Uwe Marksteiner* und *Jan Zanger* richten ohne deren Freundschaft, Unterstützung, Hilfe und Humor ich gar nicht erst soweit gekommen wäre.

Der größte Dank gebührt allerdings meiner Familie, die mich in allem immer und überall so tatkräftig Unterstützt und hinter mir gestanden hat. Dies gilt besonders für meine liebe Saskia, die mit unendlich viel Geduld, Verständnis aber auch Toleranz, gerade in den letzten Monaten, das entstehen dieser Arbeit begleitet hat. Alles andere sage ich persönlich.

Berlin, im Juli 2012 Alexander Koncz

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur x

Kurzzusammenfassung xv

Abstract xvii

1. Einleitung 19
- 1.1. Motivation und Zielsetzung . . . 19
- 1.2. Einordnung in das Forschungsgebiet . . . 21
- 1.3. Inhalt und Systematik . . . 22

2. Wissenschaftlicher Hintergrund und Relevanz des Themas 25
- 2.1. Wasserzyklus und wassergetragene Wechselwirkungen auf dem Mars . . . 26
- 2.2. Klimatische Randbedingungen und Anforderungen an MiniHUM . . . 34
  - 2.2.1. Die Marsatmosphäre . . . 34
  - 2.2.2. Randbedingungen . . . 34

3. Messprinzip, Anforderungen und Ausgangspunkt der Entwicklung 37
- 3.1. Aufbau des MiniHUM-Experimentes . . . 38
- 3.2. Verwendete Messprinzipien . . . 39
  - 3.2.1. Der coulometrische Feuchtesensor . . . 39
  - 3.2.2. Kapazitiver Sensor . . . 42
  - 3.2.3. Atmospheric Saturation Sensor . . . 45
- 3.3. Anforderungen . . . 46
- 3.4. Ausgangspunkt der Entwicklung und Entwicklungsziele . . . 47
  - 3.4.1. Coulometrischer Sensor . . . 47
  - 3.4.2. Kapazitiver Polymerfeuchtesensor . . . 49
  - 3.4.3. Atmospheric Saturation Sensor . . . 49

4. Das ExoMars-Experiment MiniHUM 50

5. Experimenteller Versuchsaufbau 57

6. Experimentelle Entwicklungsarbeiten an den MiniHUM-Sensoren 62
6.1. Der coulometrische Sensor . . . 62
6.1.1. Versuche bei Marsatmosphärendruck und Normaltemperatur . . . 65
6.1.2. Ergebnisse und Charakteristik bei Marsatmosphärendruck und Normaltemperatur . . . 78
6.1.3. Druckabhängigkeit des coulometrischen Sensors . . . 82
6.1.4. Temperaturabhängigkeit bei Unterdruck . . . 83
6.2. Der kapazitive Polymerfeuchtesensor . . . 85
6.2.1. Temperaturabhängigkeit bei Unterdruck . . . 87
6.3. Der Atmospheric Saturation Sensor . . . 88
6.4. Erste Qualifikationstests . . . 90
6.4.1. Thermalzyklustests . . . 90
6.4.2. Antarktiseinsatz des MiniHUM-Feldmessgerätes . . . 93
6.5. Der Spin-off aus MiniHUM: HUMITRACE . . . 95
6.6. Zusammenfassung . . . 96

7. Numerische Simulation 100
7.1. Ziele . . . 100
7.2. Theorie . . . 101
7.2.1. Stofftransport in porösen Medien und Membranen . . . 101
7.2.2. Numerische Strömungsmechanik . . . 113
7.3. Numerische Modellierung von MiniHUM . . . 120
7.3.1. Simulation der Wasserdampfdiffusion durch eine Membran . . . 120
7.3.2. Modellierung der Sensorfunktionen . . . 134
7.4. Komplexe Modelle . . . 144
7.4.1. Implementation des coulometrischen Sensors in das Mars-Atmosphären-Regolith-Modell . . . 144
7.4.2. Implementation des coulometrischen Sensors und des ExoMars Landers in das ERA-Modell . . . 147
7.5. Zusammenfassung . . . 150

8. Zusammenfassung, Diskussion und Schlussfolgerungen 153
8.1. Diskussion der Sensorentwicklung . . . 155
8.1.1. Schlussfolgerungen und Probleme . . . 157
8.2. Diskussion der numerischen Ergebnisse . . . 158
8.2.1. Schlussfolgerungen und Probleme . . . 159

9. Ausblick 161

10. English Summary **164**
10.1. Introduction 164
10.2. Sensor principles 165
10.3. Sensor development 166
10.4. Numerical CFD Model 167
10.5. Conclusions 168

Literaturverzeichnis **170**

A. Anhang **195**
A-1. MiniHUM Dokumentation 195
A-2. Fehlerbetrachtung 196
A-2.1. Coulometrischer Sensor 196
A-2.2. Kapazitiver Polymerfeuchtesensor 197
A-3. Numerische Simulation von Labormesszelle I 200
A-4. Messgeräte 202

Lebenslauf **204**

Eidesstattliche Erklärung **206**

Liste der Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen und Akronyme

AIV	Assembly Integration and Verifcation
ASIC	Application-specific Integrated Circuit
ASS	Atmospheric Saturation Sensor
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BED	Basic Experiment Drawer
CDMU	Command and Data Management Unit
CEL	CFX-Expression-Language
CFD	Computational Fluid Dynamics
CNES	Centre National d'Études Spatiales
COSPAR	Committee on Space Research
COTS	Commercial of the Shelf
CPS	Capacitive Humidity Sensor
CTE	Coefficient of Thermal Expansion
DAAD	Deutscher-Akademischer-Austauschdienst
DGM	Dusty-Gas-Model
DHMR	Dry-heat Microbiological Reduction
DKD	Deutscher Kalibrierdienst
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
ECSS	European Cooperation for Space Standardization
EDL	Entry Descent and Landing
EEE	Electrical Electronic and Electromechanical
EMC	Electromagnetic Compatibility
EQM	Engineering Qualification Model
ERA	Eis-Regolith-Atmosphärenmodel
ESA	European Space Agency
ESD	Electrostatic Discharge
FIPEX	Flux-ϕ-Probe-Experiment
FM	Flight Model
FMI	Finish Meteorological Institute
GGI	General Grid Interface Connections
HPL	Humboldt-Payload

IPA	Isopropyl Alcohol
KMU	Kleines und mittleres Unternehmen
MAWD	Mars Atmospheric Water Detector
MGS	Mars Global Surveyor
MGSE	Mechanical Ground Support Equipment
MiniHUM	Miniaturized Humidity Sensor
MOLA	Mars Orbiter Laser Altimeter
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NEOS	Near Earth Objects
PA/QA	Product Assurance/ Quality Assurance
PCB	Printed Circuit Board
PCDU	Power Control and Distribution Unit
PDR	Preliminary Design Review
PPL	Pasteur-Payload
PTFE	Polytetrafluorethylene
QSE	Coulometric Sensor Element
RHUs	Radioisotope Heater Units
SEB	Single Event Burnout
SEL	Single Event Latchup
SEU	Single Event Upset
STM	Structural and Thermal Model
TAS-I	Thales Alenia Space Italia
TCS	Thermal Control System
TECP	The Thermal Electrical Conductivity Probe
TES	Thermal Emission Spectrometer
TPS	Taupunktspiegel
TRL	Technology Readiness Level
TT&C	Telemetry Tracking and Telecommand
ZIM	Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand

Chemische Symbole

Al_2O_3	Aluminiumoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H_2O	Wasser
H_2	Wasserstoffmolekül
H_3PO_4	Orthophosphorsäure
$H_4P_2O_7$	Diphosphorsäure
$H_4P_2O_8$	Perphosphorsäure
HF	Fluorwasserstoff
HPO_3	Metaphosphorsäure

O_2	Sauerstoffmolekül	
P_2O_5	Diphosphorpentoxid	
Pt	Platin.	

Lateinische Symbole

A	Fläche	m^2
b	Klinkenberg Parameter	-
c	Gesamtkonzentration des Stoffgemisches	mol/m^3
c_g	Bezugsschallgeschwindigkeit	m/s^2
C_{R1}	linearer Widerstandskoeffizient	$N\,s/m^4$
C_{R2}	quadratischer Widerstandskoeffizient	kg/m^3
C_s	Sensorkapazität	F
d_p	Porendurchmesser	m
$\mathcal{D}^{\mathfrak{k}}$	Knudsen-Diffusivität	m^2/s
$\mathcal{D}_{\mathfrak{ij}}$	binärer Diffusionskoeffizient	m^2/s
$\mathcal{D}_{\mathfrak{ij}}^{eff}$	effektiver binärer Diffusionskoeffizient	m^2/s
$\mathcal{D}_{\mathfrak{i}}^{eff}$	effektiver Diffusionskoeffizient, siehe Gleichung (7.24)	m^2/s
$\mathcal{D}_{\mathfrak{wa}}$	binärer Diffusionskoeffizient Wasserdampf-Luft	m^2/s
$\mathcal{D}_{\mathfrak{wc}}$	binärer Diffusionskoeffizient Wasserdampf-Kohlenstoffdioxid	m^2/s
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
e_i	Wasserdampfsättigungsdruck über Eis	Pa
e_w	Wasserdampfsättigungsdruck über Wasser	Pa
$\mathcal{F}$	Faraday-Konstante (964853)	As/mol
g	Gravitationskonstante	$kg/m\,s^2$
h	Enthalpie	J
I	Strom	A
$\mathfrak{j}$	Teilchenstromdichte	$mol/m^2\,s$
k	Geschwindigkeitskoeffizient Arrhenius, siehe Gleichung (6.9)	–
k_B	Boltzmannkonstante	J/K
k_p	Faktor der Barodiffusion	-
k_T	Faktor der Thermodiffusion	-
$\dot{\mathfrak{m}}$	spezifischer Massenstrom	$kg/m^2\,s$
$\mathfrak{M}_{\mathfrak{w}}$	Umgesetzte Wassermasse	kg
$M_{\mathfrak{i}}$	Molmasse der Spezies $\mathfrak{i}$	kg/mol
Ma	Mach-Zahl	-
M	mittlere Molmasse $\sum_{\mathfrak{i}} X_{\mathfrak{i}} M_{\mathfrak{i}}$	kg/mol
$\dot{\mathfrak{M}}$	Massenstrom	kg/s
n_O	Teilchendichte	m^3
$\mathcal{OF}$	Obstruction Faktor $= \phi/\tau$	-

p	Absolute Druck	Pa
Q	Ladung	C
$\Re$	universelle Gaskonstante (8314,51), siehe Gleichung (7.27)	J/kmol K
s_y	Standardabweichung	-
S_E	Energiequellterm	J
S_M	Impulsquellterm	N s
S_Y	volumenspezifischer Quellterm	mol/m^3 K
S_ϕ	Quellterm der Erhaltungsgröße	
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T_d	Taupunkttemperatur	K
T_f	Frostpunkttemperatur	K
T^*	dimensionslosen Temperatur, siehe Gleichung (7.16)	-
$T_\mathfrak{b}$	Siedepunkttemperatur	K
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
$\vec{U}$	Porengeschwindigkeit (engl.: „true velocity“)	m/s^2
$\vec{V}$	Oberflächengeschwindigkeit (engl.: „superficial velocity“)	m/s^2
$\dot{V}$	Volumenstrom	m^3/s
$V_\mathfrak{b}$	molares Volumen der Flüssigkeit	L/mol
$\Delta\chi_n$	Fehler	-
X	Molenbruch	-
Y	Massenbruch	-
z	Anzahl der freiwerdenden Elektronen (2)	-

Griechische Symbole

ϵ	charakteristische Lennard-Jones Energie	J
$\epsilon_{\mathfrak{ij}}$	Lennard-Jones Energie der Spezies $\mathfrak{ij}$, siehe Gleichung (7.16)	J
ϵ_r	komplexe stoffspezifische Permittivität	As/Vm
Γ	Diffusionskoeffizient	
κ	Permeabilität	m^2
κ_{eff}	effektive Permeabilität nach Klinkenberg	m^2
κ_{is}	Isentropenexponent	J/kmol K
λ	mittlere freie Weglänge	m
μ	dynamische Viskosität	Pa s
$\Omega_{\mathfrak{ij}}^{(11)p}$	Stoßintegral erster Ordnung für ein polares Gases	-
$\Omega_{\mathfrak{ij}}^{(11)}$	Stoßintegral erster Ordnung (11)	-
$\Omega_{\mathfrak{ij}}^{(22)}$	Stoßintegral zweiter Ordnung (22)	-
ϕ	Porosität	-
$\pi_\mathfrak{D}$	Dipolmoment	Debyes
ρ	Dichte	kg/m^3

ρ_g	Gasdichte	kg/m^3
$\rho_{\mathfrak{i}}$	Dichte der Spezies $\mathfrak{i}$	kg/m^3
$\sigma_{\mathfrak{i}}$	Molekül durchmesser der Spezies $\mathfrak{i}$	m
$\sigma_{\mathfrak{ij}}$	mitterer Molekül durchmesser	m
τ	Schubspannungstensor	N/m^2
τ	Tortuosität	m^2/s
ζ	Erhaltungsgröße.	

Exponenten

eff	effektiv
$\mathfrak{k}$	Knudsen.

Indizes

$Diff$	Aufgrund von Diffusion verursacht
fus	Schmelzen
ges	Gesamt
$\mathfrak{ij}$	Spezies im binären Stoffsystem
$subl$	Sublimation
vap	Verdampfen
$visk$	Viskos
$\mathfrak{wa}$	Wasser - Luft
$\mathfrak{wc}$	Wasser - Kohlenstoffdioxid
Mem	Membran.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden mehrere Sensoren zur Detektion des atmosphärischen Wassergehaltes entwickelt und für ihren Einsatz auf dem Mars im Zuge der ESA ExoMars Mission optimiert und teilweise qualifiziert. Die Arbeiten am als MiniHUM bezeichneten Instrument umfassten sowohl die Charakterisierung und Entwicklung eines coulometrischen Sensorsystems als auch den Test und die Auswahl von kommerziell erhältlichen kapazitiven Polymerfeuchtesensoren. Zudem wurde ein Sensor zur Detektion der Phasenumwandlungstemperatur qualitativ untersucht.

In der vorliegenden Arbeit standen insbesondere die wissenschaftlichen Problem- und Fragestellungen des coulometrischen Sensors im Fokus. Durch eine Veränderung von Sensorbeschichtung, Sensorlayout und Betriebsart ist es während der Dissertation gelungen, dessen Reproduzierbarkeit, Genauigkeit und Langzeitstabilität bei Unterdruck und Tieftemperaturen, aber auch unter Normalbedingungen signifikant zu erhöhen und die Standzeiten deutlich zu verlängern. Die gefundenen Ergebnisse und Technologien konnten als Spin-off im Projekt HUMITRACE in Zusammenarbeit mit einem KMU dazu verwendet werden, eine neue Generation von industriellen Spurenfeuchtetransmittern bis zur Marktreife zu entwickeln.
Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Erstellung und experimentelle Validierung eines numerischen CFD-Modells, mit dem die Wasserdampfdiffusion durch die am coulometrischen Sensor verwendete permeable Membran und die Auswirkungen der elektrolytischen Aufspaltung des Wassers am Sensor simuliert werden können. Somit wird es möglich, den Sensor in komplexe Simulationen einzubinden und so beispielsweise die Auswirkungen von Landeraufbauten, Airbag und unterschiedlichen thermischen Umgebungen auf das Sensorsignal zu untersuchen.

Neben den coulometrischen Sensoren wurden auch zwei kommerzielle kapazitive Polymerfeuchtesensoren sowohl unter Marsbedingungen als auch im Thermalzyklustest geprüft und charakterisiert. Die verwendeten Modelle zeigten trotz der extremen Bedingungen eine stabile Kennlinie und bewiesen, dass die Sensoren in Umgebungen einsetzbar sind, welche deutlich von dem Messbereich abweichen, für den sie entwickelt wurden.

Zusätzlich zu den Entwicklungsarbeiten wurde im Zuge der ExoMars Mission ein erster Prototyp des MiniHUM Instrumentes konstruiert und gebaut. Zusammen mit der für ein Raumfahrtprojekt nötigen Dokumentation nach ECSS Standard, mit deren Hilfe der Nachweis

geführt wurde, dass das Instrument den raumfahrttechnischen Anforderungen entspricht und alle Management-, Produkt- und Qualitätssicherungsmaßgaben eingehalten wurden, konnte in einem Gutachten der ESA ein Technologiereifegrad von 5 erreicht werden.

Abstract

Liquid water on Earth is essential for physical, chemical and in particular for biological processes. During the last decade results from several missions to Mars had shown evidences of possible liquid or liquid like water adsorbed to the Regolith causing rheological activities such as seepage phenomena and light toned deposits within gullies similar to mudflow phenomena on Earth. The NASA Phoenix-Mission had found water ice beneath the upper Regolith layers as well as evidences of saline brine formation.

The existence of liquid or undercooled liquid interfacial water could have led to the formation of oxygenate molecules and therefore being one reason for the highly oxidized surface observed on Mars. Moreover, laboratory experiments have shown that metabolic activities are still detectable at environmental conditions similar to those on Mars, if one or two monolayers of water are present.

In this study, several sensors had been developed and tested for measuring the near surface atmospheric water content in preparation on the former ESA ExoMars mission. The sensors, which were part of the MiniHUM instrument have been optimized and partly qualified for their mission on Mars. The work comprises the design and development of a coulometric sensor system as well as trade-off studies for commercial-of-the-shelf capacitive humidity sensors. Further, a sensor for detecting atmospheric frost point temperatures has been analysed quantitatively.

The thesis mainly focuses on unsolved issues on characteristics and behaviour of the coulometric sensor detected during first measurements under martian environmental conditions. The problems could be comprehensively solved and long-term repeatability, accuracy and response time at low pressures and temperatures as well as under normal environmental conditions had been improved significantly by variation of sensor layout, -coating and the operating procedure. Further, the overall lifetime could be extended. In a jointed project together with a SMU, the spin-off of techniques and technologies has been used for developing a next generation coulometric sensor (HUMITRACE) mainly for industrial applications. At the time of submitting the thesis the sensor is on the verge of being launched into the market and was also being presented on several fairs.

The second major objective of this study was the numerical simulation of water vapour diffusion through porous media and the electrolysis of water by means of computational

fluid dynamics (CFD). In a first step Viscous-, Knudsen- and continuum-diffusion were implemented by determining experimentally parameters such as permeability and obstruction factor. After the numerical model had been validated by simultaneously conducted experiments, the electrolysis of water has been applied to the model based on experimental data as well. The “numerical“ Instrument than was included into complex models for simulating its behaviour under martian environmental conditions. Thus, it is possible to determine the effects of e.g. lander structure or deflated airbag onto the sensor signal, including wind, solar irradiation, convection and hence, also the impact to scientific objectives of the instrument. First successfully attempts were made to include the ExoMars landing module and the „numerical“ MiniHUM sensor into a model for simulating the exchange processes between Regolith and atmosphere developed by the University of Alberta – but the created models needs to be further validated by domain and mesh independence analyses.

In addition to the laboratory and numerical work described above first prototypes of MiniHUM were built in accordance to standards of ECSS and requirements given by ExoMars. The instrument has reached a technology readiness level (TRL) of five after it had passed the preliminary design review.

1. Einleitung

1.1. Motivation und Zielsetzung

Wasser ist neben Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Sauerstoff einer der dominierenden volatilen, refraktären Bestandteile in unserem Sonnensystem und spielt sowohl bei Sternen- und Planetenentstehung als auch auf den Planeten selbst eine entscheidende Rolle.
Seit den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts ist das Vorhandensein von Wasser auf dem Mars bekannt. Das aufgrund von terrestrischen Messungen, aber auch durch die ersten planetaren Missionen entstandene Bild eines, mit Ausnahme an den Polen existierenden Wüstenplaneten, dessen jegliche, durch Wasser verursachten Prozesse vor Jahrmillionen zum Erliegen kamen, änderte sich im Laufe der letzten 40 Jahre – im Besonderen durch die jüngst durchgeführten Orbiter-, Lander- und Rover-Missionen. Das Auffinden von Hämatit und Jarosit konnte das Vorhandensein von an der Oberfläche befindlichem Wasser in der Frühgeschichte des Mars bestätigen, was zusammen mit der Dichotomie von Nord- und Südhalbkugel auf eine marsähnliche Palaeotethys oder das Vorkommen großer Springfluten hindeutet. Der Mars könnte somit in seiner Frühzeit eine ähnliche Habitabilität wie die Erde aufgewiesen haben.
Flüssiges Wasser spielt auf der Erde eine entscheidende Rolle für physikalische, chemische und im Besonderen biologische Prozesse. Bilder der letzten Jahre von rezenten rheologischen Vorgängen wie Hangabrutsche, Muren und Sickererscheinungen an Dünen- und Kraterhängen zeigen hierbei Evidenzen, die auf mikroskopisch flüssiges Wasser auch auf der gegenwärtigen Marsoberfläche hindeuten. Zudem konnte mit der Phoenix-Mission der NASA in polaren Regionen das Vorhandensein von Eis unter dem Regolith und die Bildung von Sole beobachtet werden. Flüssiges bzw. flüssigkeitsähnliches Wasser im Zusammenhang mit Hämatit und UV-Strahlung kann durch die Photo-Fenton-Reaktion stark oxidierende Hydroxylradikale produzieren, die mit ein Grund für chemische Redox-Prozesse sein könnten, die an der Oberfläche beobachtet werden. Auch zeigen verschiedene biologische Laborexperimente, dass Stoffwechselprozesse bei Vorhandensein von wenigen Monolagen flüssigen Wassers weit unterhalb des Gefrierpunktes möglich sind bzw. dass die verwendeten Organismen auch für längere Zeit eingefroren überleben.
Demnach ist es von großem Interesse, wie viel Wasser auf der Oberfläche vorhanden ist. Aufgrund der heutigen Umgebungsbedingungen kann jedoch makroskopisch flüssiges Wasser

auf dem Mars nur in einem eng begrenzten Druck- und Temperaturbereich stabil existieren. Man geht gegenwärtig davon aus, dass ein großer Teil durch Chemisorption und Physisorption im Boden gebunden ist bzw. sich in Form von Eis unter dem Regolith befindet. Im besonderen Fokus ist hierbei die oberste, an die Atmosphäre angrenzende Schicht, da sie direkt dem Temperaturtagesgang folgt und somit in Abhängigkeit der relativen Feuchte der Atmosphäre Wasser adsorbiert bzw. desorbiert.
Im Umkehrschluss heißt dies aber auch, dass durch die oberflächennahe Messung der relativen respektive absoluten Feuchte auf den Gleichgewichtswassergehalt im Boden geschlossen werden kann und die Daten zur Klärung der oben kurz umrissenen Fragestellung verwendet werden können.

Ziel der vorliegenden Dissertation sind Beiträge zu Entwicklung und Bau, sowie die Charakterisierung eines Instrumentes zur Detektion der Gleichgewichtsfeuchte der bodennahen Marsatmosphäre. Das als MiniHUM bezeichnete Instrument soll es ermöglichen, den zu erwartenden Feuchtegehalt von ca. $-82\,^{\circ}\mathrm{C}$ FP in äquatorialen Breiten selektiv und zeitlich aufgelöst in einem Temperaturbereich von $-120\,^{\circ}\mathrm{C}$ bis $20\,^{\circ}\mathrm{C}$ und bei einem mittleren Umgebungsdruck von 600 Pa in-situ zu erfassen. Als Teil der Humboldt Payload der ESA ExoMars Mission[1] sollte hierfür das zu Beginn der Dissertation bestehende Konzept aus Phase A weiterentwickelt und das Instrument innerhalb der Phasen B1 und B2 vom Technologie-Reifegrad 3 zum Technologie-Reifegrad 5 geführt werden. Die Entwicklungsarbeit des Instrumentes, welches auf drei Sensoren unterschiedlicher Prinzipen aufbaut, umfasste im Wesentlichen zwei Bereiche. Zum einen Qualifizierung, Bau und technische Dokumentation nach ECSS-Norm und deren Anforderungen. Zum anderen standen die teilweise noch nicht endgültig gelösten Probleme des auf dem coulometrischen Prinzip basierenden absoluten Feuchtesensors im Fokus. Während der erste Bereich die formal-technischen Anforderungen behandelte und zusammen mit der wissenschaftlichen Zielsetzung den Design Driver darstellte, befasst sich der Hauptteil dieser Arbeit mit den damit im Zusammenhang stehenden wissenschaftlichen Problemstellungen des coulometrischen Sensors. Zu klären waren zum Beispiel die Auswirkungen unterschiedlicher Beschichtungsmethoden für den Sensor, der Einfluss verschiedener Parameter auf die Sensorkennlinie, wie Druck, Windgeschwindigkeit oder Temperatur, aber auch die bereits in der Diplomarbeit angefangenen Untersuchungen zum Porendurchmesser der verwendeten Membranen oder deren Dicke.
Die Dissertation umfasst auch ein CFD-Modell („computational fluid dynamics“) des MiniHUM-Instrumentes. Ziel war es, unter anderem die Diffusionsprozesse von atmosphä-

[1] Zu Beginn der Dissertation 2007 umfasste die ESA ExoMars Mission einen Rover mit einer als Pasteur bezeichneten wissenschaftlichen Nutzlast und einen Lander, dessen Instrumentierung unter dem Namen Humboldt zusammengefasst wurde. Aufgrund von finanziellen, programmatischen, aber auch massetechnischen Schwierigkeiten entschied die ESA 2009, die gesamte Humboldt-Payload und 50 % der Pasteur-Instrumentierung zu streichen.

rischem Wasserdampf unter marsrelevanten Bedingungen durch verschiedene, permeable Membranen zusammen mit der Sensorfunktion, das heißt, der elektrolytischen Umsetzung des Wassers, zu simulieren. Durch eine Implementation des numerischen Modells in ein computergestütztes Landermodell sollte einer von Seiten der ESA geäußerte Forderung nach einer numerischen Untersuchung, speziell zu den Auswirkungen der durch Lander und Airbag induzierten Störungen auf die wassergetragenen Wechselwirkungen, nachgegangen werden.

1.2. Einordnung in das Forschungsgebiet

Thematisch befasst sich die Arbeit mit den ingenieurwissenschaftlichen Problemen, die mit der Entwicklung und dem Bau des MiniHUM-Instrumentes entstanden. Im Einzelnen betrifft dies das Fachgebiet der Raumfahrtsysteme, Raumfahrtanwendungen und Physik mit den wissenschaftlichen Arbeitsrichtungen Systemkonditionierung, Sensortechnik, Feuchtemesstechnik, Feuchtemessung nach Keidel und Transportprozesse durch poröse Medien.
Aus den bisherigen Daten kann für die äquatorialen Breiten auf dem Mars eine absolute Feuchte zwischen 160 K FP bis 200 K FP angenommen werden, die somit messtechnisch im Bereich der Spurenfeuchte liegt. Um die wissenschaftlichen Anforderungen an eine in-situ Messung in diesem Bereich umsetzen zu können, ergeben sich verschiedene mögliche Ansätze für einen Sensor. So sind aus der terrestrischen Anwendung verschiedene Konzepte beziehungsweise Messprinzipien bekannt, mit denen im vorherrschenden Spurenfeuchtebereich Messungen durchgeführt werden können (Wernecke 2003a). Nach Möhlmann u. a. (2003) hat sich für den auf dem Mars zu erwartenden Gleichgewichtswassergehalt in den Tagesstunden das coulometrische Messprinzip als das aussichtsreichste herauskristallisiert, das auf der Absorption von Wasser an einer stark hygroskopischen Phosphorpentoxydschicht beruht. Der coulometrische Sensor ist ein auf Keidel (1959) zurückgehendes, die absolute Feuchte messendes Verfahren mit einer hohen Sensitivität (0,1 ppm_v-2000 ppm_v) und Selektivität gegenüber Wasserdampf. Er eignet sich aufgrund eines relativ einfachen Aufbaus und des direkten physikalischen Zusammenhangs zwischen erzeugtem Strom und absorbierter Wassermenge für die Feuchtemessung auf dem Mars. Die klassische Anordnung, wie der coulometrische Sensor auch heute noch bei der industriellen Anwendung verwendet wird, konnte durch die in den letzten Jahren aufkommende Dick- und Dünnfilmtechnologie in ihrer Größe stark verkleinert werden. Hierfür werden die Elektroden auf ein planares Keramiksubstrat aufgebracht. Die Zusammensetzung der Dickschichtpaste für die Elektroden und das realisierte Layout beeinflussten dabei maßgeblich das Sensorverhalten. Durch die Entwicklungsarbeit der Firma dr. Wernecke Feuchtemesstechnik GmbH konnten für die raumfahrttechnische Anwendung sowohl Größe und Gewicht der Sensorplatine reduziert als auch verschiedene Probleme bezüglich des verwendeten Layouts und der Zusammensetzung der Elektrodenpaste gelöst werden (Möhlmann u. a. 2003; Lorek 2001). Auf den Grundlagen

aufbauend konnte in der Diplomarbeit des Autors nachgewiesen werden, dass es möglich ist, die in der industriellen Anwendung übliche Pumpe und den Massenflussmesser durch eine hydrophobe, wasserdampfdurchlässige Membran zu ersetzen und so einen konstanten Volumenstrom zu garantieren (Koncz 2006). Der Transportprozess durch die Membran erfolgt im Wesentlichen aufgrund eines Partialdruckgradienten durch Diffusion nach dem ersten und zweiten Fick'schen-Gesetz sowie, je nach Umgebungsdruck und vorhandenem Porendurchmesser, nach Knudsen bzw. Bosanquet.
Neben dem coulometrischen Sensor wird auch ein auf dem kapazitiven Prinzip beruhender Feuchtesensor verwendet. Die Messung erfolgt über ein Dielektrikum, dessen hygroskopische Eigenschaften zu Adsorbtion und Desorbtion von Wasser in Abhängigkeit von der relativen Feuchte führen. Ein Großteil der bisherigen in-situ Sensoren, die für den Einsatz auf dem Mars geplant, geflogen bzw. vorgesehen waren und sind (NetLander [ATMIS], Phoenix [TECP], MSL [REMS]), basiert auf diesem Prinzip (Crisp u. a. 1995; Harri u. a. 1998; Polkko u. a. 2000; Zent u. a. 2009). Verwendung fanden bzw. finden, wie bei MiniHUM auch, kommerzielle off-the-shelf Produkte, die für den Marseinsatz kalibriert und konditioniert wurden. Dies war auch Teil der hier durchgeführten Entwicklungsarbeiten.
Der dritte Sensor des MiniHUM-Instrumentes ist ein Pt-Element, der, angebracht in einem geeigneten Gehäuse, die atmosphärische Phasenübergangstemperatur messen soll.

Die Entwicklungsarbeiten zeigten beim verwendeten coulometrischen Sensor insbesondere durch die Verwendung einer porösen permeablen Membran großes Einsatzpotential im Bereich der industriellen Spurenfeuchtedetektion. Durch den Wegfall der Komponenten Pumpe und Massenflussmesser kann auf eine Bypass-Anordnung verzichtet und der Sensor direkt in das Prüfgas eingeschraubt werden. Dies führt zu einer deutlichen Vereinfachung insbesondere bei der Spurenfeuchtemessung in aggressiven Medien wie z. B. Chlorgas. Die Konzepte und Erfahrungen aus MiniHUM werden daher mittels des DLR Technologietransferprojektes HUMITRACE zusammen mit der Firma dr. Wernecke Feuchtemesstechnik GmbH zu einem neuen Produkt weiterentwickelt.

1.3. Inhalt und Systematik

Zum Verständnis der im Kapitel 3 näher erläuterten wissenschaftlichen Ziele und der daraus resultierenden technischen Anforderungen wird in Kapitel 2 zunächst auf die für eine Messung relevanten Randbedingungen eingegangen. Im Besonderen stehen dabei die wassergetragenen Wechselwirkungen zwischen Regolith und Atmosphäre im Mittelpunkt. Hierfür erfolgt eine kurze Erläuterung zum theoretischen Hintergrund des Gleichgewichtswassergehaltes des Regoliths und der damit in Zusammenhang stehenden und von MiniHUM zu

messenden Gleichgewichtsfeuchte der Atmosphäre. Um die Relevanz einer Detektion aufzuzeigen, wird das derzeit verfügbare Wissen über den Wassergehalt in Atmosphäre und Regolith zusammengefasst und auf die vermutlich aus dem Wasserzyklus resultierenden vergangenen und rezenten physikalischen (auch rheologischen) und chemischen Prozesse eingegangen. Des Weiteren erfolgt in diesem Zusammenhang die Erläuterung von möglichen biologischen Prozessen, die unter den im Kapitel beschriebenen Umgebungsbedingungen möglich scheinen und durch entsprechende terrestrische Simulation Gegenstand aktueller Forschungen sind.

Im Feuchtemesssytem MiniHUM kommen insgesamt drei Sensoren basierend auf unterschiedlichen Prinzipien zum Einsatz, die es ermöglichen sollen, durch unterschiedliche Messbereiche, Empfindlichkeiten und Genauigkeiten möglichst die gesamte Bandbreite der zu erwartenden Feuchte zu erfassen. Es werden daher zunächst die Messprinzipien der verwendeten Sensoren zusammen mit den an sie gestellten messtechnischen Anforderungen erläutert. Danach erfolgt die Beschreibung des Entwicklungsstandes und damit des Ausgangspunktes der Entwicklung zu Beginn der Dissertation.

Neben der eigentlichen Entwicklungsarbeit an den Sensoren wurde auch das Instrument MiniHUM unter Beachtung der raumfahrttechnischen Anforderungen gebaut und entwickelt. In Kapitel 4 wird ein Überblick über den Aufbau des bis zum PDR entwickelten Prototypen gegeben und die gewählte Konstruktion für die Frontendsensorik zusammen mit der Messstrategie erläutert. Eine Besonderheit der ExoMars-Mission bestand darin, dass aufgrund des Ziels, vergangenes oder rezentes Leben auf dem Mars zu detektieren, nach dem „Outer Space Treaty“ besondere Anforderungen an den planetaren Schutz auf System- und auf Instrumentenebene zu erfüllen waren. Für das gesamte MiniHUM-System galt es nachzuweisen, dass es sterilisiert werden kann und durch geeignete Prozeduren die geforderte maximale Sporenbelastung unterschritten und bis zum Start beibehalten werden kann.

Eine wichtige Grundvoraussetzung für die Entwicklungsarbeiten am kapazitiven und coulometrischen Sensor war die Erzeugung, Bereitstellung und Kontrolle einer Atmosphäre mit genau definiertem Wassergehalt. Auch musste gewährleistet werden, dass die Sensoren unter marsäquivalentem Druck, entsprechender Temperatur und Windgeschwindigkeit getestet werden konnten, weshalb ein Umbau bzw. eine Neukonzeption der am DLR vorhandenen Simulationsanlage erfolgte. Kapitel 5 geht auf den Aufbau des Versuchsstandes und seiner einzelnen Komponenten ein zusammen mit einer Beschreibung der möglichen Messbereiche.

Die Entwicklungs- und Charakterisierungsarbeit an den einzelnen Sensoren wird zusammen mit den endgültigen Ergebnissen im Kapitel 6 zusammengefasst. Insbesondere standen dabei die wissenschaftlichen Probleme und Fragestellungen des coulometrischen Sensors im Fokus, da dieser im Unterdruck zu Beginn der Dissertation einen nicht systematischen Fehler aufwies. Durch mehrere Versuche konnten aber die Ursachen identifiziert und der Fehler

durch geeignete Maßnahmen behoben werden. Im Anschluss daran erfolgt die Charakterisierung von coulometrischen und kapazitiven Sensoren bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen sowie die Beschreibung erster Messergebnisse des Atmospheric Saturation Sensors. Neben den Laboruntersuchungen werden auch Ergebnisse eines Feldexperimentes dargestellt, die als Gastexperiment während einer Antarktisexpedition gemacht werden konnten.
Nach der Neuausrichtung der ExoMars-Mission folgte, unter Einbeziehung der gefundenen Ergebnisse und Technologien, die Weiterentwicklung des coulometrischen Sensors im Projekt HUMITRACE hin zu einer neuen Feuchtetransmitter-Familie für Labor- und Industrieapplikationen. Am Ende des 6. Kapitels werden die Vorteile des Spin-offs gegenüber dem bisherigen Messsystem beschrieben.

Bei den experimentellen Daten ergab sich das Problem, dass der Einfluss der einzelnen, in gegenseitiger Abhängigkeit stehenden Parameter nicht genau bestimmt werden konnte. Daher erfolgte eine mittels eines DAAD Stipendiums an der University of Alberta durchgeführte numerische Simulation, die in Kapitel 7 beschrieben wird. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen und Wirkmechanismen, nach welchen Wasserdampf durch eine Membran diffundiert, erläutert. Zudem wird kurz auf die im numerischen Modell verwendeten Transportgleichungen eingegangen. Danach erfolgen die ersten strömungsmechanischen Simulationen einer Diffusionsmesszelle, die ähnlich dem Aufbau der Labormesszelle *II* aus Kapitel 6 zur Feststellung der Parameter Porosität und Permeabilität konstruiert worden war. Aus dem Modell wurden die Größen Gasdruck und Geschwindigkeit über der Membran berechnet. Zusammen mit einem weiteren Modell, in welchem zusätzlich die Membran als poröses Strömungsgebiet implementiert wurde, erfolgte die Determination von Permeabilität und Porosität unter Einbeziehung und Korrelation der experimentell gefundenen Daten. Ausgehend von einer experimentellen Untersuchung des elektrolytischen Umsatzes an Wasser des coulometrischen Sensors wird die Diskretisierung und Simulation eines weiteren numerischen Modells beschrieben, welches mit dem bereits implementierten porösen Strömungsgebiet zusätzlich eine Wasserdampfsenke enthält, welche die Sensorfunktion entsprechend repräsentiert. Die Ergebnisse werden mit den experimentellen Daten verglichen und eine Fehleranalyse durchgeführt.
Im Abschluss des Kapitels wird anhand zweier Beispiele gezeigt, wie mittels der Numerik die optimale Position des MiniHUM-Experimentes am Landemodul gefunden und Störungen durch dessen Aufbauten determiniert und abgeschätzt werden könnten.

In den letzten beiden Kapiteln erfolgt die Zusammenfassung der durchgeführten experimentellen und numerischen Arbeiten mit anschließender Diskussion und kritischer Bewertung. Es werden anhand des erreichten Progresses die noch ausstehenden Probleme umrissen und in einem abschließenden Ausblick Lösungsvorschläge und mögliche zukünftige Arbeiten formuliert und ausgearbeitet.

2. Wissenschaftlicher Hintergrund und Relevanz des Themas

Im Jahre 2001 startete das Direktorat für bemannte Raumfahrt, Mikrogravitation und Exploration der europäischen Raumfahrtbehörde ESA das Aurora-Programm, mit dessen Hilfe die zukünftige Erkundung unseres Sonnensystems durch robotische oder bemannte Missionen unterstützt werden soll. Hauptziel ist dabei die Entwicklung nötiger Technologien für bemannte Flüge zu Mars, Mond und ggf. Asteroiden, Kometen oder anderen, als sogenannte NEOS („near earth objects“) bezeichneten Objekten zu ermöglichen. Insbesondere der Mars steht aufgrund seiner Nähe zur Erde, der im planetaren Maßstab moderaten Umgebungsbedingungen, aber vor allem aufgrund der vermuteten früheren Habitabilität (McKay u. a. 1992; Squyres u. a. 2004; Klingelhöfer u. a. 2004; Herkenhoff u. a. 2004; Cabrol u. a. 2007) im Fokus dieser Planungen.
ExoMars ist die erste Mission im Aurora-Programm und umfasste zu Beginn[1] der Dissertation folgende wissenschaftliche und technologische Ziele:

Die technologische Zielsetzung umfasst:

- die Entwicklung von „Entry, Descent and Landing“ kurz EDL-Technologien, die das Landen großer Nutzlasten ermöglicht,
- den Bau eines Rovers, der Wissenschaft in einem Umkreis von mehreren Kilometern um die Landestelle ermöglichen soll,
- ein Bohrsystem, das die Probennahme aus 2 m Tiefe ermöglicht,
- eine automatische Aufbereitung der Proben und Distribution zu den einzelnen wissenschaftlichen Instrumenten.

Zu den wissenschaftlichen Zielen gehören:

- die Suche nach vergangenem und rezentem Leben,
- die Charakterisierung der geochemischen Zusammensetzung des Bodens sowie des täglichen Wasserhaushaltes als eine Funktion der Bodentiefe,

[1] Wie im ersten Kapitel erläutert, wurde die Instrumentierung aus finanziellen und programmatischen Gründen am Ende der Phase-B2 gekürzt. Damit änderten sich auch die wissenschaftlichen und technologischen Ziele bzw. wurden diese entsprechend eingeschränkt.

- die Charakterisierung der Oberflächenbedingungen und die Suche nach eventuell vorhandenen Gefahren für zukünftige bemannte Missionen,
- planetengeologische Untersuchungen, um ein besseres Verständnis von der Entwicklung und früheren Habitabilität des Mars zu bekommen.

Die ExoMars Mission sollte ursprünglich im Jahr 2013 mit einer Ariane 5 bzw. einer Proton gestartet werden und bestand aus zwei Segmenten: einem Rover mit der wissenschaftlichen Nutzlast Pasteur und einem Lander, dessen Instrumentierung unter dem Namen Humboldt zusammengefasst wurde. Die Pasteur-Payload (PPL) umfasste insgesamt zwölf Instrumente, wovon ein Teil zur Umgebungserkundung und Bewertung (Kameras, Bodenradar, IR-Spektrometer), ein anderer zur Nah- und Kontaktuntersuchung (Mössbauer- Spektrometer, Mikroskop) diente. Kernstück der PPL war eine Instrumenten-Suite, deren wesentliches Ziel die exobiologische Analyse der aus bis zu zwei Metern Tiefe stammenden Bohrproben nach vergangenem bzw. rezentem Leben war. Die Humboldt-Payload (HPL) sollte als stationäres System mit elf Instrumenten alle relevanten meteorologischen (Staub, Umgebungsfeuchte, Wind, Temperatur, UV, ionisierende Strahlung) und geophysikalischen Größen (seismische Wellen, Wärmeleitung, Magnetfeld) untersuchen und so Rückschlüsse auf die geologische Entwicklung, aber auch die Verbesserung gegenwärtiger Klima- respektive Wasserzyklusmodelle des Mars ermöglichen. Die Landung sollte in einen Bereich zwischen $\leq 45°$ Nord und $\geq 15°$ Süd erfolgen. Hier spielen neben der Überlegung, wo die höchste Wahrscheinlichkeit besteht, auf ehemalige oder noch aktive Habitate zu treffen, auch technische Maßgaben eine Rolle. Aufgrund der dünnen Atmosphäre und des Landens mit einem Fallschirm-Airbag-System muss der Landeort unterhalb 0 m (MOLA-Referenz) liegen. Die Wahl des Landeortes steht noch aus, jedoch wurden als vorläufige Ziele Mawrth Vallis, N. Meridiani und Miyamoto benannt (Vago u. a. 2009).

2.1. Wasserzyklus und wassergetragene Wechselwirkungen auf dem Mars

Obwohl Wasser nur in sehr geringen Mengen in der Marsatmosphäre vorhanden ist, spielt es dennoch eine wichtige Rolle. Es bildet zusammen mit CO_2 und Staub den wichtigsten Zyklus im klimatischen Geschehen auf dem Mars. Der erste Nachweis von Wasser auf dem Mars gelang Spinrad u. a. (1963). Damals konnten durch Auswertung eines im 820 nm-Band aufgenommenen Spektrogramms Wasserdampfadsorptionslinien festgestellt und der Wassergehalt auf 5 bis 10 pr-µm geschätzt werden (pr-µm beschreibt die Höhe der gesamten atmosphärischen Wassersäule in µm bei völliger Auskondensation).

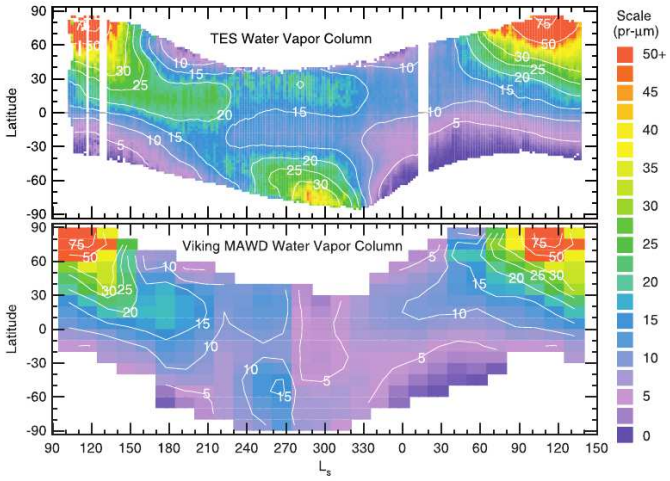
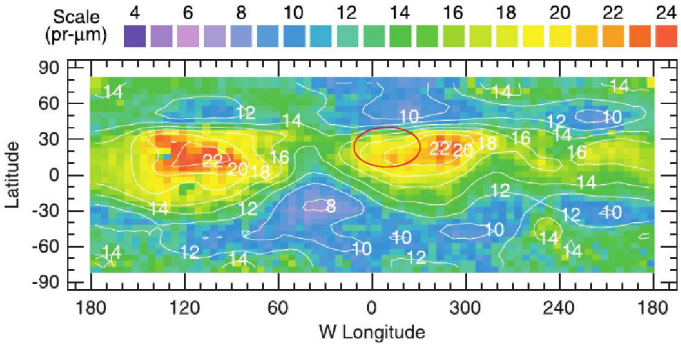


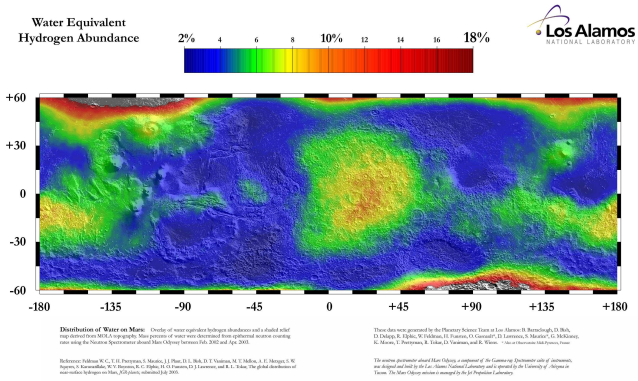
Abbildung 2.1.: Vergleich zwischen MAWD- (Viking) und TES-Daten (MGS) über die Wasserabundanz in Abhängigkeit von heliozentrischem Längengrad und geographischer Breite (nach Smith (2002))

Durch weitere bodengestützte Messungen (Barker (1976); Barker u. a. (1970, max.10 –15 pr-µm); Jakosky u. Barker (1984, max.15 –20 pr-µm)) und mit Hilfe erster planetarer Missionen wie Mariner 9, aber insbesondere durch das MAWD Instrument der Viking 1- und Viking 2 Orbiter konnte Ende der 1970er Jahre erstmals der breitengradabhängige, atmosphärische Wassergehalt erfasst und dessen tägliche und saisonale Änderung detektiert werden (Farmer u. a. 1977; Farmer u. Doms 1979; Jakosky u. Farmer 1982). Eine detaillierte Untersuchung des gleichen Sachverhaltes ermöglichte das Thermal Emission Spectrometer (TES) auf Mars Global Surveyor, welches über mehrere Jahre unter anderem auch die Wasserabundanz in der Marsatmosphäre untersuchte (Smith 2002). Demnach findet sich in den Polarregionen des Nordens (> 80° N) im Frühjahr bzw. Sommer (L_s=120° [heliozentrischer Längengrad]) der global höchste Wert mit ca. 100 pr-µm, der durch Ausfrieren des Wassers im Herbst und Winter (L_s=180°–360°) auf ca. 10 pr-µm sinkt. Im vorgesehenen Landebereich hält sich der Wassergehalt über die Jahreszeiten relativ konstant mit 25 –5 pr-µm (vgl. auch Abbildung 2.1).

Die Südpolregion zeigt während der Frühjahrs- und Sommermonate (L_s=0°–180°) ebenso wie der Norden einen Anstieg des Wassergehaltes, welcher absolut jedoch geringer ausfällt (5 –35 pr-µm). Grund hierfür könnte, wie verschiedene Messungen von Viking, MGS und Mars Express zeigen, sein, dass der Südpol auch in den Frühjahrs- und Sommermonaten von CO_2-Eis bedeckt bleibt (z. B. Kieffer 1979; James u. a. 1979; Montmessin u. a. 2007; Guo u. a. 2010) und als Kältefalle atmosphärisches Wasser bindet. In Abbildung 2.2 a.) ist die längen- und breitengradabhängige Verteilung des atmosphärischen Wassergehaltes im Jahresmittel und nach einer Normierung auf den MOLA-Null-Normal herrschenden



(a) *Längen und breitengradabhängige Darstellung des atmosphärischen Wassergehaltes normiert auf* $(p_{surf}/6.1)$ *(Smith (2002))*

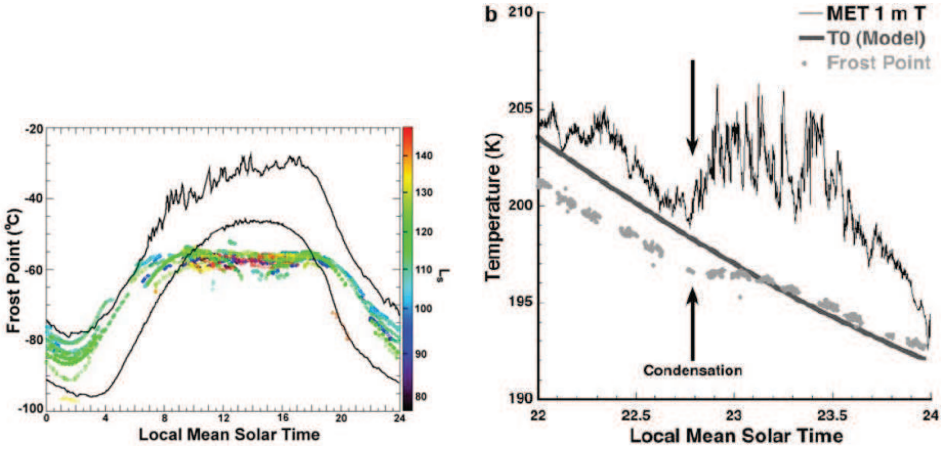


(b) *Darstellung des im Boden gebundenen wasseräquivalenten Gehaltes an Wasserstoff vor dem Hintergrund einer MOLA Reliefkarte (Feldman u. a. (2004))*

Abbildung 2.2.: Atmosphärischer und im Boden gebundener Wassergehalt

Druck zusammen mit der nach Vago u. a. (2009) geplanten Landeregion für ExoMars dargestellt. Zusätzlich zum atmosphärischen Wassergehalt ist in Abbildung 2.2 b.) das mittels GRS (Mars Odyssey) gemessene, im Boden gebundene Wasser (genauer: der dem Wasser äquivalente Gehalt an Wasserstoff [WEH]) vor dem Hintergrund einer MOLA-Reliefkarte aufgetragen. Bei der Darstellung wird nicht zwischen chemisch gebundenem Wasser, Adsorbatwasser oder Eis unterschieden (Feldman u. a. 2004). Für die für ExoMars avisierte Region kann demnach mit einer Wasserabundanz von ca. 14-25 pr-µm und einem im Boden gebundenen Wassergehalt von 6 % bis 10 % gerechnet werden. Da derzeit noch keine in-situ Messungen der absoluten Feuchte in mittleren Breiten exisitieren und letztere Angaben sich auf den Gesamtwassergehalt in der Atmosphäre beziehen, muss auf indirekte Messungen der Viking Lander zurückgegriffen werden (Viking 1: 22,46°N,47,95°W; Viking

2: 47,93°N, 133,74°E). Der Frostpunkt[2] bestimmt sich in 1,6 m Höhe nach Ryan u. Sharman (1981) für Viking 1 zu 190 K-192 K FP und für Viking 2 zu 166 K-198 K FP, was ca. 10 pr µm–20 pr µm entspricht (Ryan u. a. 1982; Jakosky u. a. 1997).



(a) *Frostpunktverlauf bei Phoenix in Abhängigkeit von lokaler Zeit und des heliozentrischem Längengrad. Die schwarzen Linien sind Frostpunkte aus den Temperaturen des Meteorology Mastes für den wärmsten und kältesten Tag.*

(b) *Knick im Temperaturverlauf wie bei Viking, was auf Kondensation und damit auf den atmosphärischen Frostpunkt schließen lässt*

Abbildung 2.3.: Frostpunktdetektion auf den Phoenix-Mars Lander (Zent u. a. 2010)

Gestützt werden diese indirekt gemachten Messungen durch die Ergebnisse der NASA Phoenix-Mission, die im Sommer 2008 (L_s 78°) oberhalb des nördlichen Polarkreises des Mars landete (68,22°N; 234,25°E), d. h. in einem Gebiet mit hoher Wasserabundanz. An Bord war ein kapazitiver Polymersensor, der die relative Feuchte[3] in einen Bereich von 0 % RH bis 100 % RH detektierte (Zent u. a. 2009). Nach Zent u. a. (2010) ergab sich der Frostpunkt zu 188 K FP in den frühen Morgen- und zu 217 K FP in den Mittagsstunden.

Die Wasserabundanz in den mittleren Breiten entsteht vornehmlich durch einen globalen Ausgleichsprozess (Hadley-Zelle) zwischen nördlicher und südlicher Hemisphäre (Smith 2002), in Kombination mit saisonaler De- und Adsorption von gebundenem Wasser der ersten Regolithschichten bzw. des darin befindlichen Eises (z. B.: Farmer u. Doms 1979; Jakosky u. Mellon 2004; Schorghofer u. Aharonson 2005). Einige Modelle vermuten, dass

[2]Frostpunkt oder Frostpunkttemperatur: beschreibt die Temperatur, bei der (bei konstantem Druck) der maximal mögliche Wasserdampfpartialdruck, d. h. der Sättigungsdampfdruck erreicht ist und es zur Resublimation kommt. Die Frostpunkttemperatur kennzeichnet demnach im Phasendiagramm die Sublimationsdruckkurve, d. h. den Verlauf der Phasengrenzen zwischen gasförmigem und festem Zustand.

[3]Die relative Feuchte bezeichnet bei gegebener Temperatur und gegebenen Druck das Verhältnis von vorherrschendem- zu maximal möglichen Wasserdampfpartialdruck (Sättigungsdampfdruck), multipliziert mit 100. Bei 100 % r. F. kommt es zur Kondensatbildung und, je nach Umgebungstemperatur, zum Ausfall von Tau bzw. Reif (s. Frostpunkt, Taupunkt)

der Wasserzyklus maßgeblich durch die Diffusion von Wasser in das Regolith bestimmt wird und dort je nach lokalen Umgebungsbedingungen (Albedo, Frostpunkttemperatur) im Boden als Eis akkumuliert und im Gleichgewicht mit der Atmosphäre, insbesondere in höheren Breiten (Boynton u. a. 2002; Feldman u. a. 2004, ab 60°), saisonal oder über geologische Zeiträume stabil existieren kann (Mellon u. Jakosky 1993; Schorghofer u. Aharonson 2005). Dieser Prozess gilt auch umgekehrt, d. h. Eis, geschützt durch das Regolith, fungiert als Reservoir, das durch Sublimation und Desorption Wasser für lokale und globale Prozesse bereitstellt. Das Vorhandensein von Eis unterhalb des Regoliths wurde unlängst durch die Phoenix Mars Mission bestätigt (Mellon u. a. 2009).

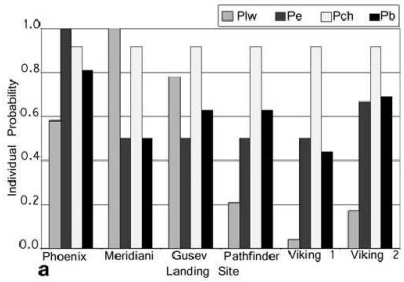
Von Interesse ist neben dem globalen auch der lokale Transport des Wassers zwischen Regolith und Atmosphäre, welcher in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen Wasser aus der Atmosphäre entzieht oder an diese abgibt (Houben u. a. 1997; Jakosky u. a. 1997). Dies trifft insbesondere auf die an die Atmosphäre grenzende Schicht des Regoliths zu, da sie direkt dem Temperaturtagesgang folgt und somit in Abhängigkeit der relativen Feuchte Wasser adsorbiert bzw. desorbiert. Aus dem Vergleich der weiter oben genannten Frostpunkttemperaturen der Viking-Lander und der in mittleren Breiten vorherrschenden Temperaturen (Viking: 170 K–220 K (Zurek u. a. 1992); Pathfinder: 197 K–263 K (Schofield u. a. 1997); MER: 220 K–285 K (Spanovich u. a. 2006)) wird ersichtlich, dass die relative Feuchte im Tagesgang mitunter zwischen < 1 % und 100 % RH schwankt und es zu Sättigung bzw. Übersättigung in Form von Nebel und Frost kommen kann (z. B.: Clark 1980; Hart u. Jakosky 1986; Svitek u. Murray 1990; Möhlmann u. a. 2009). Aufgrund der Umgebungsbedingungen kann makroskopisch freies Wasser jedoch nur in einem eng begrenzten Druck- und Temperaturbereich existieren (Levin u. Weatherwax 2004). Man geht gegenwärtig davon aus, dass es durch Physisorption und Chemissorption im Boden gebunden ist (Möhlmann 2004; Anderson u. Tice 1979). Trotz der vorherrschenden Bedingungen kann jedoch neben Eis auch Wasser existieren, das flüssige bzw. flüssigkeitsähnliche Eigenschaften aufweist (flüssigkeitsähnlich heißt hier, dass die flüssigen Eigenschaften nur im Zweidimensionalen zutreffen)(Möhlmann 2008, 2010). Nach Möhlmann (2010) kann hierbei zwischen flüssigem freien Wasser unterhalb von Eis aufgrund des „solid-state-greenhouse“ Effektes, unterkühltem flüssigen Grenzflächenwasser und unterkühltem flüssigen Wasser in Sole unterschieden werden. Letzteres konnte vermutlich während der Phoenix Mission beobachtet werden (Rennó u. a. 2009), die in Form von Tröpfchen an den Verstrebungen unterhalb des Landers entdeckt wurden und wahrscheinlich durch den Rückstoß der Retroraketen dorthin gelangten. Die hygroskopischen Salze absorbieren Wasser und formen Sole (Deliqueszenz). Diese Salzlösungen bleiben flüssig, bis entweder die relative Feuchte unter einen gewissen Punkt sinkt (Effloreszenz) oder die eutektische Temperatur erreicht wird. Für $Mg(ClO_4)_2$ oder $Ca(ClO_4)_2$, wie sie auf dem Mars vermutet werden (Hecht u. a. 2009; Navarro-González

u. a. 2010), können eutektische Temperaturen und somit unterkühlt flüssiges Wasser im Bereich von 212 K und bei Mischung sogar darunter erreicht werden (Möhlmann u. Thomsen 2011). Flüssiges unterkühltes Grenzflächenwasser entsteht bei der Adsorption von Wasserdampf an der Partikeloberfläche des Regoliths. Hier kommt es aufgrund von van der Waals-Kräften und den damit auftretenden höheren Drücken auf das Wassermolekül zu einer Herabsetzung des Gefrierpunktes für die ersten Monolagen an Wasser (Farmer u. Doms 1979; Möhlmann 2008; Möhlmann u. a. 2009). In Laborversuchen konnte so der Gefrierpunkt auf 100 K gesenkt werden (Van Miltenburg u. van der Eerden 1993); in Arbeiten am DLR mit marsanalogem vulkanischen Material, JSC Mars-1 (Allen u. a. 1998a, b), unter marsähnlichen Bedingungen konnte nachgewiesen werden, dass mindestens eine Monolage (entspricht ca. 4 % w/w bei JSC-Mars-1) flüssiges bzw. flüssigkeitsähnliches Wasser vorhanden ist (Lorek 2008). Auch eine erste Auswertung von Messungen der TECP auf Phoenix lassen vermuten, dass das in der Nacht ausgefallene Wasser im Boden vollständig adsorbiert und flüssig bleibt (Zent u. a. 2010). Das Vorhandensein von mikroskopisch flüssigem Wasser hätte dabei weitreichende Folgen auf vergangene und rezente physikalische (einhergehend mit rheologischen), chemische und auch mögliche biologische Prozesse auf dem Mars.

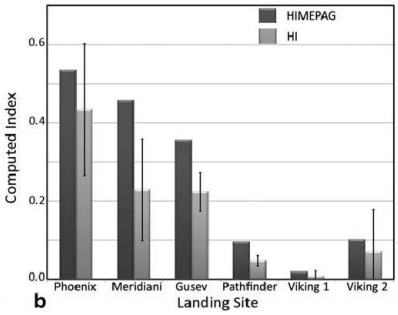
Bisher existieren keine Beweise für Leben auf dem Mars[4] und aufgrund seiner lebensfeindlichen Bedingungen (z. B.: UV-Strahlung (Cockell u. a. 2000), Temperatur) ist von einer Proliferation in größerem Maßstab nicht auszugehen (Clark 1998). Dennoch zeigen Beispiele auf der Erde von sogenannten Extremophilen, dass ungeachtet extremer Bedingungen Leben in geschützten Zonen, das heißt im tiefen Untergrund, in Einschlüssen oder in Rissen von Steinen möglich ist. Beispielsweise existieren Flechten (Endolithe), die unterhalb der Oberfläche von verwitterten, porösen Steinen in den Dry Valleys in der Antarktis überleben (Friedmann 1982) – nach Wynn-Williams u. Edwards (2000) ein Ort, der den Bedingungen auf dem Mars hier auf der Erde am nächsten kommt (starke Temperaturschwankungen (−60 °C bis −5 °C), niedrige absolute Feuchte und hohe UV-Strahlung). Die Endolithe werden entweder durch die relative Feuchte oder durch schmelzendes Wasser von Frost/Eis befeuchtet. Wie oben beschrieben, wurden Nebel und Frost auf dem Mars bereits detektiert, ebenso wie das Vorhandensein stark verwitterter Gesteine und Felsen (Bell III u. a. 2000). Rivkina u. a. (2000) konnten an Versuchen mit Permafrostbakterien zeigen, dass Lebensprozesse auch unterhalb des Gefrierpunktes, d. h. bis −20 °C möglich sind und die Stoffwechselprozesse einen asymptotischen Endwert erreichen (die −20 °C stellten hierbei einen messtechnischen Endwert dar). Der Stoffwechsel erfolgte bei −20 °C auch noch, wenn der Flüssigwasseranteil unter 5 % sank, also dem Wert, welcher beim Marsanalog JSC-Mars-1 unter marsähnlichen Umgebungsbedingungen festgestellt wurde. Versuche von Morozova u. Wagner (2007) mit methanogenen Archaen, deren Stoffwechsel unter Verwendung von

[4] Anm.: Der Fall des Meteoriten Allan Hills 84001 (McKay u. a. 1996) sei aufgrund seiner Strittigkeit hier ausgenommen.

CO_2 und H_2 Methan (CH_4) produziert, zeigten, dass diese bei Temperaturen bis −78 °C (24h) mit einer Wahrscheinlichkeit von 89 %, und bei −20 °C (2 Jahre) überleben können. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass die Archaen in niedrig konzentrierter Salzlösung bzw. ohne Kohlenstoffquelle überlebten.



(a) *Habitabilität von verschiedenen Landezonen mittels individueller Parameterwahl (Stoker u. a. (2010))*



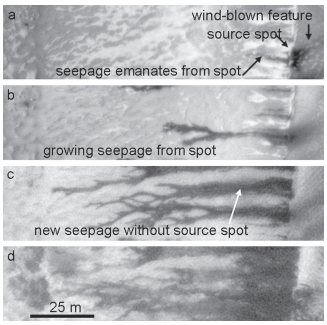
(b) *Habitabilität von verschiedenen Landezonen mittels eines Computermodells*

Abbildung 2.4.: Habitabilität verschiedener Landezonen bzw. Orte auf dem Mars, bewertet nach der Wahrscheinlichkeit flüssigen Wassers (P_{lw}), Energie (P_e), Nährstoffen (P_{ch}) und Umgebungsbedingungen (P_b). Diese Formen den Gesamtwert HIMEPAG (nach Stoker u. a. (2010))

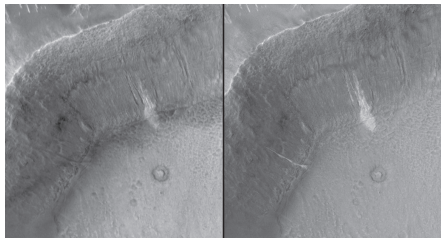
Das Vorhandensein von Methan konnte durch terrestrische Beobachtung und durch TES auf Mars Global Surveyor nachgewiesen werden (Fonti u. Marzo 2010; Krasnopolsky u. a. 2004), wobei nach Fonti u. Marzo (2010) ein Entstehungsgebiet von Methan im Arabia Terrae liegt. Der Ursprung des Methans ist jedoch bis heute ungeklärt. Neben möglichem rezentem Leben (s. Abbildung 2.4 zur Habitabilität, wobei Arabia Terrae Teil des Meridiani Gebietes ist) könnte auch dort vorkommendes flüssig unterkühltes Wasser zu chemischen Reaktionen führen, deren Endprodukt Methan ist (Bartoszek u. a. 2010).

Auf der Marsoberfläche gibt es weitere chemische Reaktionen, die im Zusammenhang mit vorhandenem flüssigem Grenzflächenwasser in Verbindung stehen könnten. So könnte einer der Gründe für das Fehlen jeglichen organischen Materials an der Oberfläche auf eine Reaktion von Wasser und Hämatit zusammen mit hochenergetischer UV-Strahlung zurückzuführen sein, die mittels der Photon-Fenton Reaktion stark oxidierende Hydroxyl-Radiakale freisetzt, welche in einer weiteren Reaktion organisches Material zersetzen (Möhlmann 2004). Auch Titaniumdioxid, das nach Viking in einer Menge von 1 % auf der Oberfläche vorhanden ist, kann in der oben beschriebenen photokatalytischen Reaktion organische Stoffe zersetzen (Chun u. a. 1978).

Neben möglichen chemischen Konsequenzen könnten auch zahlreiche physikalische bzw. rheologische Prozesse Ergebnis vorhandenen flüssig unterkühlten Wassers sein (Grenzflächenwasser, Sole, oder durch den solid state greenhouse Effekt verursacht). So konnte in einer von Kereszturi u. a. (2010) durchgeführten Studie zu sogenannten „Dark Dune Spots“, die in der nördlichen Polregion auf Bildern beobachtet und über längere Zeit verfolgt wurden, festgestellt werden, dass deren äußere Form sich ähnlich den von Flüssigkeiten verursachten Sickererscheinungen unterhalb des Regoliths verändert (s. Abbildung 2.5 a.)).



(a) *Dark Dune Spots, die Sickererscheinungen auf der Erde ähneln, bobachtet von HiRISE (nach Kereszturi u. a. (2010), Fig.12)*



(b) *MGS-Aufnahmen im Abstand von 4 Jahren. Helle Ablagerungen an Gullies in Terra Sirenum zeigen rezent morphologische Vorgänge, die auf Grenzflächenwasser hindeuten (Quelle: NASA/JPL/Malin Space Science Systems)*



(c) *Hellere Ablagerungen nach einer Mure in der Atacama (nach Heldmann u. a. (2010), Fig.4)*

Abbildung 2.5.: Reologische und physikalische Vorgänge, die auf das Vorhandensein von flüssig unterkühltem Wasser hindeuten

Die Spots veränderten hierbei ihr Aussehen bei einem Anstieg der Temperaturen im Sommer, was zu einer Fließbewegung der dunklen Stellen mit einer Geschwindigkeit von 0,3 m bis 7 m am Tag hangabwärts führte. Dies weist auf Sole innerhalb des Regolith hin (vgl. auch Zent u. a. 2010), deren eutektische Temperatur überschritten wurde.
Auf Aufnahmen, die mittels des MGS in einem Abstand von ca. 4 Jahren gemacht wurden, konnten an (geologisch jungen) Erosionsrinnen („gullies“) in einem Krater im Terra Sirenum Vorgänge dokumentiert werden (Malin u. a. 2006), die starke morphologische Ähnlichkeit zu Rinnen auf der Erde aufweisen, die auf Muren und Hangrutsche zurückzuführen sind und die ebenfalls in der Atacama Wüste beobachtet wurden (Heldmann u. a. 2010, s. Abbildung 2.5 c.)).

Die hier aufgeführten Beispiele zeigen, dass die Messung des im Boden gebundenen Wassers bzw. dessen täglichen Austausches mit der Atmosphäre von großer Relevanz für die zukünftige Mars-Forschung ist. Das TECP Instrument auf dem NASA Phoenix Lander zeigt, dass die Messung des im Boden gebundenen Wassers mittels einer Permitivitätsmessung mit sehr vielen Problemen behaftet ist, da wichtige Größen wie beispielsweise die Dichte des Bodens

fehlen (Zent u. a. 2010) oder durch den Versuch selbst verändert werden. Die Messung der bodennahen Gleichgewichtfeuchte zusammen mit der Anwendung der Theorien für flüssig unterkühltes Grenzflächenwasser nach Möhlmann (2004, 2008) bzw. für Sole nach Rennó u. a. (2009) könnten zusammen mit einem neuen bzw. kalibrierten TECP helfen, die Lücke im bisherigen Erkenntnisstand zu schließen.

2.2. Klimatische Randbedingungen und Anforderungen an MiniHUM

2.2.1. Die Marsatmosphäre

Die Marsatmosphäre besteht mit 95,32 % v/v zu einem Großteil aus CO_2 (Owen 1992). Danach folgen (ebenfalls in v/v) die Bestandteile N_2 (2,7 %), Ar (1,6 %) und O_2 (0,13 %). Weitere Eigenschaften der Atmosphäre sind in Tabelle 2.1 aufgeführt:

Randbedingung	**Wert/Größe**	**Bemerkungen/Quelle**
atm. Druck	VL-1+2: 680 Pa–840 Pa	(Hess u. a. 1977)
	Phoenix: 720 Pa–860 Pa	(Taylor u. a. 2010)
atm. Temperatur	VL-1+2: 170 K–220 K	(Zurek u. a. 1992) (1,6 m Höhe)
	Pathfinder: 197 K–263 K	(Schofield u. a. 1997)
	MER: 220 K–285 K	(Spanovich u. a. 2006)
	Phoenix: 178 K–249 K	(Taylor u. a. 2010)
Frostpunkt	VL-1: 190 K-192 K FP	indirekt
	VL-2: 166 K-198 K FP	(Ryan u. Sharman 1981)
	Phoenix: 188 K-220 K FP	(Zent u. a. 2010)
absolute Feuchte	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ kg/m^3 $4{,}0 \cdot 10^{-10}$ – $3 \cdot 10^{-6}$ kg/m^3	(Ryan u. a. 1982)
Strahlung	max. 5,3 cGy	(Simonsen u. Nealy 1993)
Wind	Phoenix: 4 m/s - 10 m/s	(Holstein-Rathlou u. a. 2010)
Staubkorngrößen	$\leq 2\,\mu m$ bis $\leq 3\,\mu m$ (atmosphärisch)	Schätzungen nach Pollack u. a. (1995)

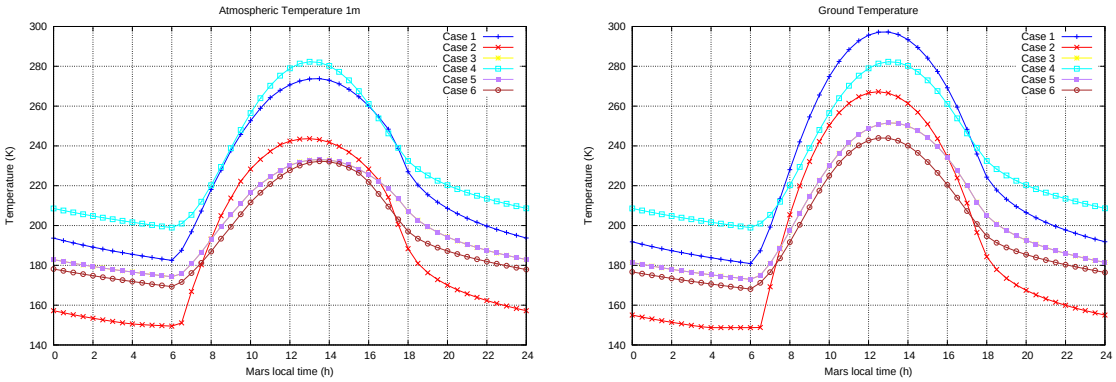
Tabelle 2.1.: Missionsspezifische Eigenschaften der Marsatmosphäre

2.2.2. Randbedingungen

Im Folgenden werden wichtige klimatische Randbedingungen, die an das MiniHUM Experiment gestellt werden, aufgeführt. Die Daten stammen dabei aus den mehrere hundert Seiten umfassenden Requirement-Dokumenten der ExoMars-Mission, die hier wegen ihres Bezuges zu den spezifisch zu erwartenden Umweltbedingungen an der geplanten Landestelle noch einmal genannt werden sollen.

Case	Descr.	opt. Depth [T]	surf. Albedo	L_s	pres. [Pa]	therm. Inertia $[J/mKs^{0,5}]$	Lat. [° N]	Altitude [km]	Comments / Assumptions
1	Max. Day	0,21	0,18	180	570	210	0	-2	Low Albedo, low Inertia, low optical depth, however clear sky
2	Min. Night	0,14	0,28	90	700	75	-5	-2	High Albedo, Low Inertia, low optical depth
3	Min. Day	0,12	0,27	90	689	270	-5	-2	High Albedo, High Inertia, low optical depth
4	Max. Night	1	0,16	180	608	345	0	-2	Low Albedo, High Inertia, moderate optical depth
5	Dust Storm Min Day	2	0,26	180	667	300	45	-4	High Albedo, High Inertia, Dust optical depth
6	Dust Storm Min Night	2	0,28	180	611	75	45	-3	High Albedo, Low Inertia, Dust optical depth

Tabelle 2.2.: Verschiedene „worst-case"-Szenarien für Oberflächentemperaturen (Ergebnisse s. Abbildung 2.6



(a) *Temperaturen in 1 m Höhe*

(b) *Temperaturen am Boden*

Abbildung 2.6.: Temperaturen über einen Marstag für die in Tabelle 2.2 aufgeführten worst-case-Fälle

Demnach ist im ungünstigsten Falle für den Sensor in den frühen Morgenstunden mit Temperaturen im Bereich 150 K zu rechnen. Aus den am Anfang von Kapitel 3 beschriebenen wissenschaftlichen und auch technischen Anforderungen ergibt sich, dass der Sensor im Operativen-Modus während dieser Temperaturen gefahren und demnach auch alle Qualifikations- und Acceptance-Tests in diesem Bereich durchgeführt werden müssen. Die Randbedingungen sind in Tabelle 2.3 angegeben ((HPL-ENG-ALL-2440) EXM-PL-IRD 2008):

	Design		Qualification		Acceptance	
Operational Temperature Range [K]	173	223	168	228	183	233
Non-Operational Temperature Range [K]	173	233	158	238	153	243

Tabelle 2.3.: Temperaturbereiche für extern angebrachte Sensorik

Die horizontalen Windgeschwindigkeiten, die bei der Auslegung des Instrumentes Berücksichtigung finden sollten, lagen bei max. 20 m/s ((MS-EVT-1500) NR-09 2008). Des Weite-

ren wurde für den luftgetragenen Staub bzw. dessen Korngrößen die Werte aus Tabelle 2.1 für das Design benutzt.
Trotz der geringen Dichte der Marsatmosphäre schützt sie mit einer Aluminium äquivalenten Dicke von ca. 50,8 mm vor energiereicher Strahlung von der Sonne. Für den Bau insbesondere der Elektronik beträgt die akkumulierte Energiedosis ionisierter Strahlung bei einem Sonnenaktivitätsminimum 7,7 rad(Si)/Jahr und bei einem Sonnenmaximum 2,2 rad(Si)/Jahr ((MS-EVT-1520) NR-09 2008).

3. Messprinzip, Anforderungen und Ausgangspunkt der Entwicklung

Wie aus den in Kapitel 2 aufgezeigten Beispielen ersichtlich, ist die Detektion von Wasser wesentlich für ein verbessertes Verständnis der wassergetragenen Wechselwirkung zwischen der Marsatmosphäre und den oberen Schichten des Regoliths und damit für die Beschreibung der physikalischen, chemischen und vielleicht biologischen Umwelt am und im Marsboden. Das vorhandene Adsorbat- bzw. Grenzflächenwasser im Regolith steht dabei durch diffusive Prozesse im direkten Kontakt mit der Atmosphäre. Ziel des MiniHUM-Instrumentes ist daher, diese Ausgleichsprozessse in genügender Auflösung, Genauigkeit und Präzision zu detektieren. Hieraus ergeben sich die folgenden *wissenschaftlichen Zielsetzungen:*

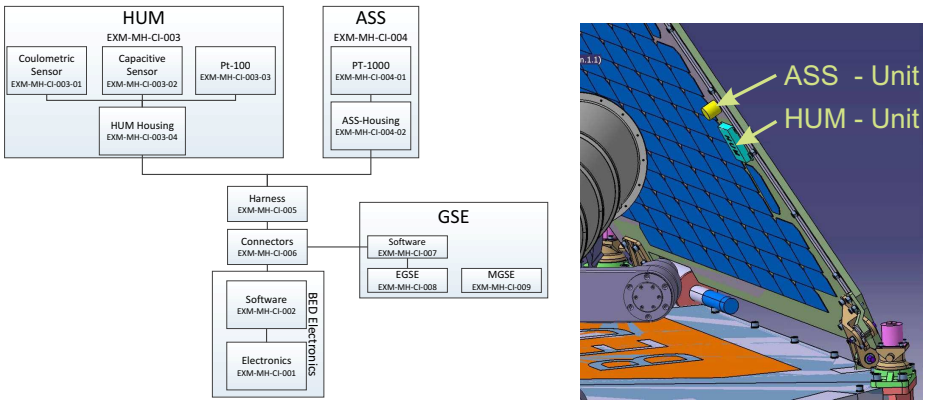
- Detektion und Untersuchung der täglichen und saisonalen Schwankungen des atmosphärischen Wassergehaltes an der Landestelle vom Spurenbereich bis hin zur Sättigung.
- Bestimmung des durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse enstehenden Gleichgewichtswassergehaltes mit Hilfe der gemessenen tageszeitlichen Schwankungen.
- Detektion des Phasenübergangs beim Gefrieren von Adsorbatwasser mittels einer Temperaturmessung.
- Analyse und Auswertung des wassergetragenen Interaktionsprozesses (Adsorption, Gefrieren, Desorption) zwischen Regolith und Atmosphäre.
- Unterstützen von anderen Instrumenten der HPL und PPL, z. B. durch Verknüpfung des gemessenen bodennahen Wassergehaltes zu anderen thermophysikalischen Daten.

Aus den bisher durchgeführten in-situ Messungen des bodennahen Wassergehaltes mittels Viking und Phoenix (s. Tabelle 2.1) ergeben sich verschiedene Möglichkeiten und Ansätze für einen Sensor. Für die Detektion des hier vorliegenden Spurenfeuchtebereiches sind aus der terrestrischen Anwendung verschiedene Konzepte bekannt, die eine entsprechende Messung ermöglichen. Dennoch bewegt man sich, trotz des im planetaren Maßstab gemäßigten Klimas auf dem Mars, im Grenzbereich heutiger Messtechnik. Die tägliche Variation der Oberflächentemperatur von bis zu 80 K bedingt, dass ein entsprechender Sensor nicht nur im Spurenfeuchtebereich sensitiv sein muss, sondern auch, dass er diese über den weiten Temperaturbereich aufrechterhalten kann. In besonderer Weise ist die Kalibration der Sensorik und die genaue Determinierung des Verhaltens an den Rändern des Messbereichs

wichtig. Dies zeigten Erfahrungen von Zent u. a. (2009) beim Humidity Sensor des TECP Instrumentes auf Phoenix. Der gewählte kapazitive Polymerfeuchtesensor besitzt beispielsweise im oberen Bereich der relativen Feuchte einen physikalisch bedingten Anstieg der Dielektrizitätskonstante (Wasser(g) $\approx$ 1; Wasser(s) $\approx$ 104), was bei kleinsten Abweichungen in der Temperaturmessung zu einer falschen Interpretation von Ergebnissen führen kann. Nach Möhlmann u. a. (2003) und Wernecke (2002, 2003a) sollte daher das Konzept eines zur planetaren Feuchtemessung eingesetzten Instrumentes aus mehreren Sensoren unterschiedlichen Messprinzips bestehen, deren Messbereiche sich zum Zwecke der gegenseitigen Referenzierung überschneiden.

3.1. Aufbau des MiniHUM-Experimentes

Aus diesen Gründen besteht das Instrument aus zwei räumlich getrennten Einheiten (HUM und ASS).



(a) *Schematischer Aufbau des MiniHUM-Instrumentes* (b) *CAD-Bild der Anbringung am Lander*

Abbildung 3.1.: Überblick über das MiniHUM-Instrument und Anbringung am Landemodul

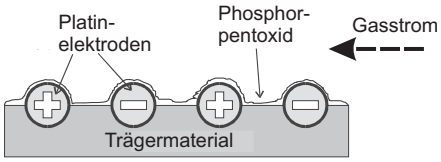
Die HUM-Einheit, bestehend aus einem coulometrischen (QSE), einem kapazitiven (CPS) und einem Pt-1000 Temperatursensor, war in einem kleinen Gehäuse (55 x 48 x 9 mm^3) am äußeren Solarpanel der Lander-Struktur integriert. Diese Anbringung folgte der Tatsache, dass die Sensoren für eine korrekte Determination der Feuchte einer soweit als möglich ungestörten Umgebung bedurften. Die zweite Einheit, der „Atmospheric Saturation Sensor„ (ASS), bestand ebenfalls aus einem Pt-1000 Widerstandsthermometer, welches auf dem Solarpanel unterhalb der HUM-Einheit angebracht werden sollte. Die Verbindung zur Auswerteelektronik erfolgte dann über einen ca. 2 m langen Y-Harness und einen 25-pin Glenair (Micro D 25s). Die PCB der Elektronik befand sich dabei in einer für alle HPL-Instrumente vorgesehenen Elektronikbox, die unterhalb der eigentlichen HPL Instrumentierung, BED

(„Basic Experiment Drawer“), angebracht war. Der Aufbau des Experimentes ist schematisch noch einmal in Abbildung 3.1 a.) dargestellt.

3.2. Verwendete Messprinzipien

3.2.1. Der coulometrische Feuchtesensor

Der coulometrische Sensor ist ein auf Keidel (1959) zurückgehendes elektrolytisches Messverfahren und beruht auf der Eigenschaft von Wasserdampf, beim Überstreichen eines Elektrolyten in Wasserstoff und Sauerstoff zu dissoziieren und dabei zwei Elektronen als Ladungsträger freizusetzen. Der Sensor selbst nutzt dabei die stark hygroskopischen Eigenschaften des Diphosphorpentoxids (P_2O_5), welches aufgrund seines sehr geringen Wasserdampfpartialdruckes von ca. $< 10^{-20}$ Pa (Tab. III-B-5 Mitchell u. Smith 1984) selbst kleinste Mengen an Wasserdampf unter Bildung von Metaphosphorsäure (HPO_3) absorbiert. Die Hydration ist dabei nicht nur auf die Bildung von HPO_3 beschränkt. So kann sich bei weiterer Aufnahme von Wasser Diphosphorsäure ($H_4P_2O_7$) und danach Phosphorsäure (H_3PO_4) bilden (Czuha Jr. u. a. 1962). Letztere besitzen zusammen mit HPO_3 im Gegensatz zu P_2O_5 mit ca. $3 \cdot 10^{11}\,\Omega$cm (Mitchell u. Smith 1984) einen wesentlich geringeren spezifischen Widerstand ($\rho^{el}_{HPO_3} = 3 \cdot 10^4\,\Omega$cm; $\rho^{el}_{H_4P_2O_7} = 300\,\Omega$cm; $\rho^{el}_{H_3PO_4} = 30\,\Omega$cm), was für die eigentliche Sensorfunktion ausgenutzt wird.



Der Sensor selbst besteht aus einem chemisch inerten Trägersubstrat, auf das schwer oxidierbare Elektroden (meist Platin oder Rhodium) aufgebracht werden, die zudem mit einer dünnen Schicht des Phosphoranhydrids benetzt wurden (s. Abbildung rechts (nach Wernecke 2003a)[1]). Wird an die stark hygroskopische und wasserhaltige Schicht ein elektrisches Feld angelegt, so erfolgt die elektrochemische Zersetzung der Metaphosphorsäure. Die dabei freiwerdenden Elektronen pro umgesetztem Wassermolekül führen nach dem Faraday'schen Gesetz zu einem der Umsatzrate proportionalen Sensorstrom. An den Elektroden (Anode: Sauerstoff, Kathode: Wasserstoff) erfolgt dann die Dehydration zu Phosphorpentoxid unter Abgabe von Wasserstoff und Sauerstoff und damit die Schließung des Reaktionskreislaufes. Die an den Elektroden stattfindende Reaktionen sind nachfolgend noch einmal aufgeführt (Czuha Jr. u. a. 1962).

[1] Mit freundlicher Genehmigung des Autors

$$\text{Hydrolyse}: \quad (P_2O_5)_n \overset{+H_2O}{\underset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} (HPO_3)_n \overset{+H_2O}{\underset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} H_4P_2O_7 \overset{+H_2O}{\underset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} H_3PO_4 \tag{3.1}$$

$$\text{Ionisation}: \quad (HPO_3)_n \rightleftharpoons n H^+ (PO_3^-)_n \tag{3.2}$$

$$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons H^+ H_3P_2O_7^- \tag{3.3}$$

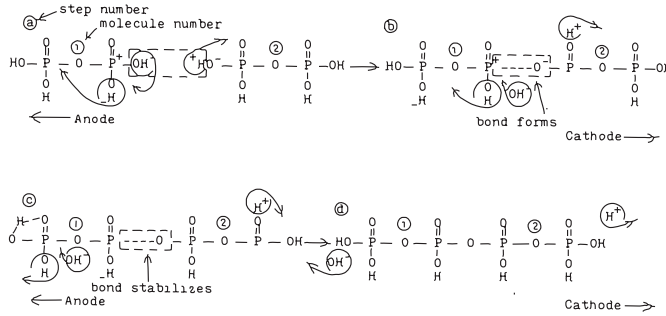
$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ H_2PO_4^- \tag{3.4}$$

$$\text{Migration}: \quad H^+ \rightharpoonup \text{Kathode} \tag{3.5}$$

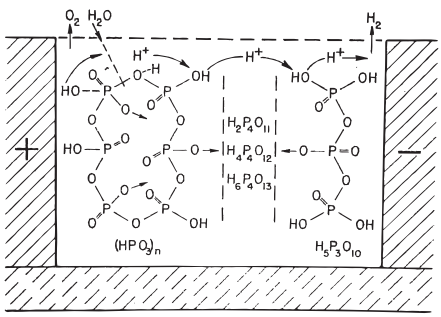
$$\text{Elektrolyse}: \quad \text{Kathode}: 2H^+ + 2e \rightharpoonup H_2 \tag{3.6}$$

$$\text{Anode}: \quad 2PO_3^- - 2e \rightharpoonup P_2O_5 + {}^1/_2O_2 \tag{3.7}$$

In Gleichung 3.1 ist der Vorgang der Hydrolyse bzw. der Kondensationsreaktion dargestellt, die zumindest einmal bei der Beschichtung und anschließenden Inbetriebnahme abläuft. Dabei wird der Sensorchip mit H_3PO_4 beschichtet, an die Spannungsquelle angeschlossen und innerhalb des Messgases „heruntergetrocknet“. Die genaue Zusammensetzung der Phosphorpentoxydanhydrate, welche sich während des Betriebes auf dem Sensor bilden, ist unbekannt bzw. unterscheidet sich mit jeder Beschichtung und der den Sensor umgebenden atmosphärischen Feuchte. Nach Czuha Jr. u. a. (1962) und Widerstandsmessungen von Keidel (1959) ist zu vermuten, dass während des Sensorbetriebes ein Großteil als HPO_3 vorliegt.
Der Vorgang der Dehydration ist am Beispiel von Diphosphorsäure noch einmal in Abbildung 3.2 a.) dargestellt (übersetzt von Mitchell u. Smith 1984, S. 618):



(a) *Ablauf der Dehydration (nach Mitchell u. Smith (1984))*



(b) *Versuchsaufbau nach Czuha Jr. u. a. (1962)*

Abbildung 3.2.: Reaktive Vorgänge am coulometrischen Sensor

1. „a.) Ausgangspunkt: Molekül (1) und (2) und $H_4P_2O_7$. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes erfolgt die Freisetzung von H^+ und OH^- zusammen mit einer Verbindung von Molekül (1) und (2) zu Polyphosphorsäure. Letztere ist so geladen, dass sich die OH-Gruppen aus den P-Bindungen lösen

2. b.) H^+ und OH^- Bewegung
3. c.) H^+ bewegt sich sehr schnell zur Kathode
4. d.) OH^--Ion bewegt sich zum nächsten positiv geladenen P-Atom in Richtung Anode“

Durch ein Experiment, bei dem Wasserdampf jeweils in die Nähe von einer mit P_2O_5 beschichteten Kathode bzw. Anode injiziert wurde (s. Abbildung 3.2 b.)), konnte Czuha Jr. u. a. (1962) nachweisen, dass der überwiegende Teil des Ladungstransportes durch die H^+-Ionen erfolgt, deren Ionisation für die verschiedenen Säuren in den Gleichungen 3.2 bis 3.4 gezeigt wird. Die PO_3^--Ionen tragen hingegen aufgrund ihrer Größe und damit geringeren Beweglichkeit kaum zur Elektrolyserate bei, so dass sich infolge der höheren Konzentration von Wasser an der Kathode ein unterschiedliches Gemisch von P_2O_5-Anhydriden auf dem Sensor einstellt.
Nach dem Faraday'schen Gesetz ist die Menge an umgesetztem Wasser dem Elektrolysestrom proportional, was es ermöglicht, die absolute Feuchte innerhalb des Trägergases zu detektieren. Dies ist insbesondere bei stark schwankenden Umgebungstemperaturen bzw. einer Erwärmung durch Sonneneinstrahlung, wie sie bei ExoMars vorliegt, von Vorteil. Das Faraday'sche Gesetz lautet wie folgt:

$$Q = I \cdot \Delta t = \mathcal{F} \cdot a = F \cdot z \cdot \frac{m_w}{M_w}, \tag{3.8}$$

mit der Ladung Q, dem Strom I und der Faraday-Konstante $\mathcal{F}$ (96485,3 As/mol). Die Variable z gibt die Anzahl der frei werdenden Elektronen an (hier: $z = 2$). Stellt man Gleichung 3.8 nach m_w um, so folgt:

$$m_w = \frac{I\,\Delta t\,M_w}{\mathcal{F}\,z} \qquad \text{oder,} \tag{3.9}$$

$$ppm_v = \frac{I\,\Delta t\,M_w\,10^6}{\mathcal{F}\,z\,\rho\,V}. \tag{3.10}$$

Grundsätzlich kann der Aufbau des Messgerätes auf zwei Arten erfolgen: bei den ersten, nach der Patentierung Anfang der 60er Jahre hergestellten Sensoren gab es die Bestrebung, durch einen 100%igen Wasserumsatz auf eine Kalibration zu verzichten. Dies erforderte jedoch lange Absorptionsstrecken und bedingte damit große Sensoren. Die bei MiniHUM, aber auch in der heutigen Industrie eingesetzten wesentlich kleineren Sensoren erfordern hingegen eine Kalibration (und sind somit mehr amperometrisch als coulometrisch betrieben). Bei der Messung ergibt sich dabei ein Gleichgewicht zwischen absorbierter und elektrolysierter Wassermenge, was es erforderlich macht, dass der Volumenstrom über den Sensor, will man auf eine Durchflussmessung verzichten, konstant und somit die Relation der Daten bei verschiedenen Feuchten gleich bleibt.
Der Gesamtstrom der Sensorzelle setzt sich dabei aus zwei verschiedenen Teilen zusammen

$$I_{ges} = I_E + I_R, \tag{3.11}$$

dem Elektrolysestrom I_E und dem Rekombinationsstrom I_R (Czuha Jr. u. a. 1962). Letzterer wurde bereits bei den ersten coulometrischen Sensoren beobachtet, die trotz hermetischen Abschlusses vom Gasstrom bzw. beim Spülen mit „perfekt trockenem Gas“ einen Reststrom detektierten. Insbesondere tritt dieser Effekt bei der Verwendung von Wasserstoff als Trägergas auf. Für Czuha Jr. u. a. (1962) ergeben sich insgesamt (unter Verwendung der Arbeiten von Laitinen u. Enke (1960) und Anson u. Lingane (1957)) drei mögliche Reaktionsmechanismen, an deren Anfang die Reaktion von gelöstem molekularem Wasserstoff in Verbindung mit Platin bzw. Platindioxid steht. So könnte aus dem Wasserstoffmolekül in einer Reihe von Reaktionen mit Sauerstoff, Hydroxyl- und Hydroperoxyl-Radikalen wieder Wasser entstehen, das dann erneut für die Elektrolyse bereitsteht. Eine andere Möglichkeit ist die Entstehung von Wasserstoffionen, welche beim Lösen aus der Platinanode entstehen, deren Migration an der Kathode und abschließende Reduktion zu molekularem Wasserstoff. Im dritten Mechanismus entsteht durch vorhandenen molekularen Wasserstoff und Platindioxid zunächst Platinoxid, welches mit Wasser unter Entstehung von zwei freien Elektronen und zwei Wasserstoffionen wieder zu Platindioxid reagiert. Wie im Abschnitt 7.3.2 (s. Abbildung 7.12) gezeigt, kann der durch Rekombination entstandene Umsatz an Wasser bis zu 7 % betragen.

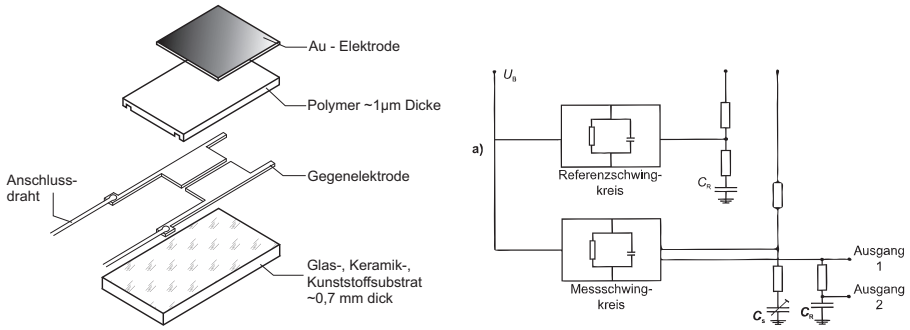
Das coulometrische Verfahren, welches im Jahre 1962 schon einmal für eine Mars-Mission in Betracht gezogen wurde (MRI 1962), eignet sich bzgl.:

- des relativ einfachen Aufbaus,
- hoher Sensitivität ($20\,\mathrm{ppm}_v$ – $20\,000\,\mathrm{ppm}_v$ bei $600\,\mathrm{Pa}$) und Selektivität gegenüber Wasserdampf,
- des direkten Zusammenhangs zwischen absorbierter Wassermenge und Sensorstrom,
- geringer bzw. vernachlässigbarer Querempfindlichkeiten zu anderen Soffen,
- der sowohl thermischen als auch mechanischen Robustheit, Miniaturisierbarkeit sowie geometrische Anpassbarkeit des Sensor-Chips an die gegebenen Erfordernisse – besonders für den Einsatz auf den Mars.

3.2.2. Kapazitiver Sensor

Der zweite Feuchtesensor innerhalb der HUM-Einheit ist ein auf dem kapazitiven Prinzip beruhender Polymerfeuchtesensor (CPS). Bei diesem befindet sich ein hygroskopisches, poröses Polymer zwischen einer auf einem Keramiksubstrat aufgebrachten Gegenelektrode und einer feuchtedurchlässigen Deckelelektrode (s. Abbildung 3.3 a.)). In Abhängigkeit der relativen Feuchte der umgebenden Atmosphäre adsorbiert bzw. desorbiert Wasser in dem Gefüge des Polymers, was zu einer Änderung der stoffspezifischen Permittivität führt. Die

Vorstellung aber, dass sich das Polymer wie ein „Schwamm“ verhält, bei welchem (freies) Wasser in die Poren diffundiert und sich dort aufgrund des elektrischen Feldes ausrichtet, widerspricht der Beobachtung, dass das Messsignal unabhängig vom spezifischen Masseverhältnis feuchter zu trockener Luft ist. Vielmehr geht man davon aus, dass aufgrund der polarisierten Oberfläche innerhalb des Polymers die Bindungsenergien auf adsorbiertes Wasser derart zunehmen, dass es zu einer Gefrierpunkterniedrigung kommt und ein Film flüssig unterkühltes Grenzflächenwasser von mehreren Monolagen Dicke bildet. Innerhalb des elektrischen Feldes kommt es dann zu einer entsprechenden Ausrichtung der Moleküle (Anderson 1995).



(a) *Aufbau eines kapazitiven Polymerfeuchtesensors (nach Wernecke (2003a))*

(b) *Typische Ansteuerung eines kapazitiven Polymerfeuchtesensors (nach Wernecke (2003a))*

Abbildung 3.3.: Aufbau und Funktion eines kapazitiven Polymerfeuchtesensors[1]

Im Gleichgewichtszustand desorbieren dabei so viele Moleküle wie aufgenommen werden, so dass zu jedem Wert der relativen Feuchte eine spezifische Sensorkapazität des Sensors zugeordnet werden kann. Die Berechnung der Kapazität erfolgt nach

$$C_s = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A_K}{d_K}, \tag{3.12}$$

mit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 (8,85419 $\cdot 10^{-12}$ As/Vm), der Kondensatorfläche A_K und deren Abstand d_K. Die komplexe stoffspezifische Permittivität ϵ_r ist definiert durch

$$\epsilon_r = \epsilon_r^{'} - j\epsilon_r^{''}, \tag{3.13}$$

mit dem Realteil $\epsilon_r^{'}$ und dem Imaginärteil $\epsilon_r^{''}$. Der Term $\epsilon_r^{'}$ bezeichnet den Anteil der Dipole, welche sich in Phase mit dem elektrischen Feld befinden und damit zur Gesamtpolarisation beitragen. Der Imaginäranteil hingegen ist ein Maß für die dielektrischen Verluste des Kondensators. Für die Erfassung des Messsignals ist es üblich, die Verstimmung des Sen-

sorschwingkreises gegenüber dem eines Referenzschwingkreises zu messen (s. Abbildung 3.3 b.)). Die Referenzfrequenz beträgt dabei je nach Hersteller ca. 30 kHz bis 100 kHz (Wernecke 2003a).
Der Sensor misst, entgegen dem coulometrischen System, die relative Feuchte, wobei er je nach Hersteller in einem Messbereich zwischen ca. 2 % r. F. und 98 % r. F. eingesetzt werden kann. Dies bedeutet, dass ein entsprechender Sensor unter den in äquatorialen Breiten auf dem Mars herrschenden Umgebungsbedingungen erst ab Temperaturen von $\leq$ 223 K einsetzbar ist, was bei einem mittleren Frostpunkt von 195 K (s. Tabelle 2.1), ca. 2 % r. F. entspräche. Nachteil des relativ messenden Systems ist die starke Temperaturabhängigkeit des Messsignals, d. h., eine signifikant andere Temperatur des Sensors (z. B. durch Strahlung) als die des zu messenden Gases muss vermieden werden, weshalb der Sensor vorzugsweise in der Nacht und in den frühen Morgenstunden eingesetzt werden wird. Eine Kombination von QSE und CPS führt neben einer Messbereichserweiterung auch zu einer Überschneidung von coulometrischem und kapazitivem Messbereich und ermöglicht so eine gegenseitige Referenzierung.
Ein Großteil der bis heute entwickelten in-situ Sensoren zur Detektion der atmosphärischen Feuchte auf dem Mars beruht auf dem hier vorgestellten Prinzip. So sollte ein von der Firma Vaisalla kommender und vom „Finish Meteorological Institute“ (FMI) entwickelter kommerzieller, kapazitiver Sensor (Vaisalla HumiCap) als Teil des MIS-Packages bereits auf Mars96 gestartet werden. Nach Harri u. a. (1998) befand sich der Sensor in 70 cm Höhe und sollte die Feuchte in einen Bereich zwischen 0,1 –100 pr µm messen (s. a. Tabelle 3.1). Aufgrund eines Fehlers beim Zünden der vierten Stufe der Trägerrakete ging die Mission jedoch verloren. Ein weiterentwickeltes Konzept der HumiCap-Sensoren war als Teil des ATMIS-Packages ebenfalls auf der von CNES und ESA geplanten, jedoch im Zuge des ExoMars Programms aufgegebenen, NetLander-Mission vorgesehen (Polkko u. a. 2000). Zudem wird mit Unterstützung des FMI bei dem 2013 startenden „Mars Science Lab - Curiosity“ ein kapazitiver Sensor als Teil des REMS-Instrumentes mitfliegen. Die bisher einzige in-situ Detektion der atmosphärischen Feuchte, allerdings bei 68,22°N, gelang mit MiniCap 2 auf Phoenix, welcher ebenfalls ein kommerzieller, kapazitiver Sensor von GE Panametrics (Zent u. a. 2009) ist. MiniCap war Teil der TECP, welches, am „Robotic Arm“ befestigt, in der Lage war, auch in Bodennähe die Feuchte zu detektieren. Wie eingangs erwähnt, kam es bei den Messungen in den Grenzbereichen, d. h. bei 0 % - 1,6 %r. F. zu Schwierigkeiten, da die Kalibrationsdaten des Instrumentes hier fehlerhaft waren bzw. zu große Ungenauigkeiten aufwiesen (Zent u. a. 2010).

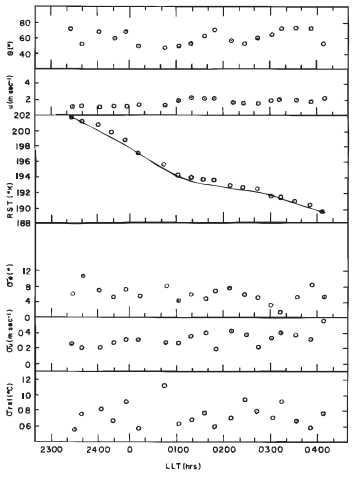
[2] Dynamik des Sensors sinkt deutlich, wenn Temperaturen $\leq$ 225 K erreicht werden. Minimum ops. Temp. 195 K
[3] Im Bereich zw. 195 K–270 K

Mission	Sensor	Hersteller	Größe [mm]	Messbereich [% r. F.]	Genauigkeit [% r. F.]	Auflösung [% r. F.]	Gewicht [g]	Referenz
Mars94/96	HumiCap	Vaisalla Oy	4x4x0.2	0–100	0.1[2]	2.2	≤ 1	Harri u. a. (1998)
NetLander	HumiCap	Vaisalla Oy	20x20x30	10–95	0.1	1..20	≤ 35	Polkko u. a. (2000)
Phoenix	MiniCap2	GE Panametrics	–	0–100	–	10 %[3]	–	Zent u. a. (2009)

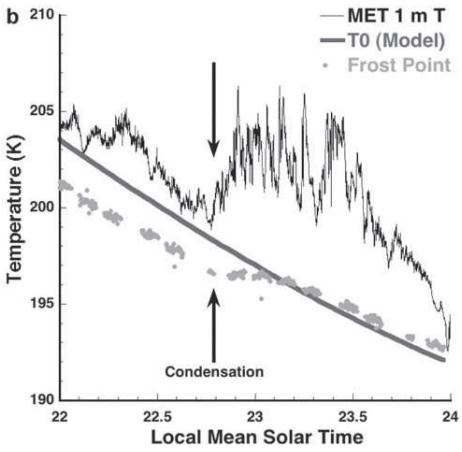
Tabelle 3.1.: Bisher verwendete kapazitive Polymerfeuchtesensoren bei geplanten oder durchgeführten Raumfahrtmissionen

3.2.3. Atmospheric Saturation Sensor

Der dritte und eigenständig angebrachte „Atmospheric Saturation Sensor“ (ASS) soll die atmosphärische Phasenübergangstemperatur messen und so eine sichere physikalische Referenz für die anderen Sensoren darstellen. Die Phasenübergangstemperatur ist dabei die einzige Temperatur, die einen Zusammenhang zum jeweiligen Wassergehalt der Marsatmosphäre herstellt.
Die Idee des AS-Sensors stammt aus der von Ryan u. Sharman (1981) bei den Viking Landern gemachten Beobachtung eines sich ändernden Temperaturgradienten



(a) *Änderung des Temperaturgradienten beim Viking Lander 2 (sols 45-46), die auf einen Phasenübergang in der Atmosphäre schließen lassen (nach Ryan u. Sharman (1981))*



(b) *Messungen des TECP auf Phoenix, die ebenfalls ein Plateau in der Temperatur detektierten und auf einen Phasenwechsel innerhalb der Atmosphäre schließen lassen (Zent u. a. (2010))*

Abbildung 3.4.: Temperaturverläufe gemessen während der Viking- und Phoenix-Mission, die auf einen Phasenübergang von Wasser hindeuten

beim atmosphärischen Abkühlungsprozess während der Nacht- bzw. frühen Morgenstunden auf dem Mars (s. Abbildung 3.4 a.)). Ryan u. Sharman (1981) schlussfolgerten, dass es sich um die Phasenübergangstemperatur von Wasserdampf zu Eis bzw. eine durch Nebel entstandene Inversion handeln könnte und der Knick in der Temperaturkurve den Frostpunkt der örtlichen Marsatmosphäre darstellt. Bei Messungen von Phoenix mittels eines

Temperatursensors an TECP konnte ein gleiches Verhalten der Temperaturkurve beobachtet und mit den Daten des kapazitiven Polymerfeuchtesensors abgeglichen werden (s. Abbildung 3.4 b.)). Das Ziel des AS-Sensors ist es, diesen Temperaturknick mittels eines Widerstandsthermometers (Pt-1000) zu detektieren. Dabei kommt es bei der Sublimation auf der Instrumentoberfläche zu einem Entzug von Energie, d. h. zu einer Kühlung bzw. zu einer Erwärmung bei der Resublimation atmosphärischen Wasserdampfes. Die Änderung wird beschrieben durch die innere Energie, wobei sich die Enthalpie der Sublimation aus der Summe von Schmelzenthalpie und Verdampfungsenthalpie ergibt,

$$\Delta h_{subl} = \Delta h_{fus} + \Delta h_{vap} \qquad . \tag{3.14}$$

3.3. Anforderungen

Zu Beginn der Dissertation wurden aus den bereits bekannten wissenschaftlichen Zielen verschiedene sowohl mess- als auch anbringungstechnische Anforderungen formuliert, von denen nachfolgend die wichtigsten, auch in Hinblick auf die durchgeführte Entwicklungsarbeit, noch einmal dargestellt werden. Für die messtechnischen Erfordernisse ergibt sich:

HUM-MIN-50 Der eingesetzte kapazitive Polymersensor (CPS) muss es ermöglichen, in einem Messbereich von 5 % r. F. bis 98 % r. F. die atmosphärische Feuchte zu erfassen.

HUM-MIN-60 Die Auflösung des CPS soll dabei ≤ 1 % r. F. betragen (BOL).

HUM-MIN-70 MiniHUMs coulometrischer Sensor (QSE) muss es ermöglichen, die atmosphärische Feuchte in einem Messbereich von ≤ 5 % r. F. zu erfassen. Dies entspricht einen Messbereich von $-85\,^{\circ}$C FP bis $-40\,^{\circ}$C FP (BOL).

HUM-MIN-80 Die Genauigkeit des QSE soll $\leq 2\,^{\circ}$C FP betragen (BOL).

HUM-MIN-90 Mit den Temperatursensoren des MiniHUM Instrumentes muss es möglich werden, die atmosphärische Temperatur in einem Bereich 150 K – 300 K mit einer Genauigkeit von 0,4 K bei einer Auflösung von 0,3 K zu messen.

HUM-MIN-100 MiniHUM soll *mindestens* 75mal/sol durchgehend messen. Dies entspricht einem Messintervall von ≈ 20 min.

Bezüglich der Anbringung der Sensoren an den Lander seien folgende Anforderungen noch einmal aufgeführt.

HUM-MIN-140 MiniHUM sollte in einer Höhe von ca. 10 cm über dem Marsboden angebracht werden. Des Weiteren muss ein ungestörter Zugang zur Marsatmosphäre vorhanden sein.

HUM-MIN-150 MiniHUM sollte so angebracht werden, dass alle emittierenden Wärmequellen bekannt sind.

3.4. Ausgangspunkt der Entwicklung und Entwicklungsziele

Die Entwicklungsarbeiten am MiniHUM-Instrument lassen sich in zwei Bereiche aufteilen: zum einen die der ESA-Anforderungen bzw. Systemkonditionierung und zum anderen die der Sensorentwicklung. Formal sind dabei die ESA-Anforderungen zusammen mit den wissenschaftlichen Zielen der „design driver“ des gesamten Projektes, die alle für die Sensorentwicklung wichtigen Tests vorschreiben. Im Vordergrund der hier vorliegenden Arbeit sollen aber die sich auf wissenschaftlicher Ebene ergebenden Fragestellungen beantwortet und Probleme durch entsprechende Entwicklungsarbeit gelöst werden.
Die wichtigsten von der ESA bzw. ExoMars kommenden Forderungen lauten demnach:

- Nachweis, ob die allgemeinen strukturmechanischen und thermischen Anforderungen durch das Instrument erfüllt werden.
- Nachweis, dass das Instrument den Anforderungen des planetaren Schutzes genügt[4], hierzu zählt die Auswahl geeigneter Materialien, das Definieren von Prozeduren für Zusammenbau, Test und Transport, die Entwicklung von Probennahmenstrategien und der Nachweis, wie Rekontamination verhindert werden kann.
- Technische Dokumentation nach ECSS-Anforderungen.

3.4.1. Coulometrischer Sensor

Ausgangspunkt zu Beginn der Dissertation war die bereits in der Diplomarbeit des Autors durchgeführte Studie zur Verwendung des coulometrischen Sensors unter einer porösen, permeablen Membran.
Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, muss, falls kein 100%iger Umsatz am Sensor vorliegt, der Volumenstrom über den Sensor konstant bleiben. Aus diesem Grund erfolgt in der normalen industriellen Anwendung der Betrieb im Bypass oder unter Verwendung einer Pumpe und eines Massenflussreglers, was aber aufgrund von Masse, Größe und Zuverlässigkeit in der Raumfahrtanwendung gemieden werden soll.
Die in der Diplomarbeit durchgeführten Versuche konnten zeigen, dass der Sensor unter der Membran (bei Normaldruck; Temperatur) eine von der Strömung abhängige Kennlinie lieferte, wobei die Abhängigkeit dann geringer wurde, wenn die Strömungsgeschwindigkeit

[4] Da ExoMars auf einem anderen Planeten landen und zudem exobiologische Untersuchungen durchführen soll, unterliegt es besonderen Anforderungen zum planetaren Schutz (COSPAR Planetary Protection Requirements). Die Mission muss demnach die Anforderungen der Planetary Protection Category IVb erfüllen, da zur Erfüllung der Missionsziele das Landen in speziellen Räumen („special regions„) nicht nötig ist. Letzteres würde eine Verschärfung der Anforderungen zu Category IVc bedeuten.

erhöht wurde oder die Dicke der Membran zunahm. Bei Wahl einer optimalen Dicke sollte der induzierte Fehler im Bereich der Messungenauigkeiten des Sensors liegen. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass bei ersten Tests unter Marsbedingungen (Druck, Temperatur) eine starke Temperaturabhängigkeit der Kennlinie des Sensors besteht, deren Ursache aufgrund des genutzten Testequipments nicht genau festgestellt werden konnte.

Ausgangspunkt:
Normalbedingungen (Normaldruck, Normaltemperatur):

- Sensorsignal innerhalb von ±2°C FP reproduzierbar unter Normalbedingungen
- bei geringen Feuchten (unter −55°C FP) über viele Monate einsetzbar (BAM 12 Monate getestet)
- strömungsunabhängig ab ca. 10 Nl/h mit einer Membran (Dicke 2,7 mm/2 µm Porengröße)
- Signalverlauf stabil

Temperaturänderung:

- Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt sich mit sinkender Temperatur deutlich (Arrhenius)
- Ab ≤ -20°C ist die Reaktionszeit langsamer als bei kapazitivem Sensor (NAY 1–2 Schichten)
- Ab ≤ -20°C erhöht sich das Sensorsignal trotz konstanter Feuchte

Druckabsenkung:

- Strömungsabhängigkeit aufgrund von Messzellenkonstruktion nicht genau determinierbar

Aus den Erfahrungen der Diplomarbeit und den Anforderungen der ExoMars-Mission sollten folgende *Entwicklungsziele* erreicht werden:

- Neu- bzw. Umbau der vorhandenen Versuchsanlage, so dass alle Parameter reproduzierbar und im geforderten Bereich variiert werden können,
- Weiterentwicklung des Sensors vom Technologiereifegrad 3 zum Technologiereifegrad 5,
- Konstruktion und Bau des Front-End Sensors nach raumfahrtspezifischen Kriterien,
- Nachweis der *Reproduzierbarkeit* der Kennlinie unter Langzeitbedingungen bei marsähnlichen Bedingungen. Dies beinhaltet den Test sowohl in einem Temperaturbereich von 203 K – 298 K als auch bei einem Druck von 600 Pa,
- Entwicklung von Strategien und Erbringung des Nachweises, dass der Sensor nach Planetary Protection Maßgaben gebaut, getestet und betrieben werden kann ,
- Finden einer geeigneten Membran und Nachweis, dass der Sensor mit dieser die Feuchte mit den Anforderungen HUM-MIN-70 und -80 messen kann.

3.4.2. Kapazitiver Polymerfeuchtesensor

Beim CPS sollte ein kommerzieller, aus der industriellen Serienproduktion stammender Sensor (COTS) Verwendung finden, der entsprechend getestet und qualifiziert werden sollte. Demnach erfolgte hier weniger eine Entwicklungsarbeit im eigentlichen Sinne als vielmehr die Auswahl und der Test, ob die von einer bestimmten Firma hergestellten Sensoren die extremen Randbedingungen überleben und die Ergebnisse in den vordefinierten Genauigkeits- und Messbereichsanforderungen liegen. Ziel war:

- Auswahl eines geeigneten kommerziellen Produktes,
- Bau von geeigneten Messständen
- Nachweis der *Reproduzierbarkeit* der Kennlinie bei relevanten marsähnlichen Bedingungen. Dies beinhaltet den Test sowohl in einem Temperaturbereich von 203 K – 298 K als auch bei einem Druck von 600 Pa,
- Nachweis der Anwendbarkeit von Planetary Protection Anforderungen,
- Nachweis der Anforderungen HUM-MIN-60 und -70.

3.4.3. Atmospheric Saturation Sensor

Der AS-Sensor wurde relativ spät in das allgemeine Instrumentkonzept aufgenommen. Da für das detektierende Element – ein Widerstandstemperatursensor – bereits eine Weltraumqualifikation, d. h. TRL9 vorlag, konzentrierte sich die Entwicklungsarbeit auf erste Designstudien zum Aufbau des Sensors. Bei den in Abbildung 3.4 a.) verwendeten Viking-Lander-Sensoren handelte es sich um parallel aufgespannte Thermoelemente. Jedoch stand deren Anwendung auf ExoMars die Anforderung entgegen, dass der ExoMars-Rover über die HPL-Instrumente zerstörungsfrei fahren können musste. Die Entwicklung konzentrierte sich daher auf die zeitlich aufgelöste Detektion der Sublimation von niedergeschlagenem Frost (s. Abbildung 4.2 b.)). Entwicklungsziel war es, ein vorläufiges Design des Sensors zu erarbeiten, der, auf dem Solarpanel angebracht, ein Überrollen durch den Rover standhalten und den eben beschriebenen Sublimationvorgang innerhalb des 10-minütigen Messvorgangs detektieren kann.

4. Das ExoMars-Experiment MiniHUM

Neben den bereits dargestellten Sensoren und deren Funktionsprinzipien soll im Folgenden ein Überblick über das Instrument und dessen wichtigste Parameter gegeben werden. Die aufgeführten technischen Daten stellen zu einem Großteil den Entwicklungsstand vom Preliminary Design Review (PDR) dar und werden ausführlich in den während der Dissertation erstellten Dokumenten zur Weltraumqualifikation beschrieben. Im Besonderen sind dies:

EXM-PL-ICD-ESA-00020	MiniHUM – Experiment-Interface Control Document
EXM-PL-MH-DR-0002	MiniHUM – Design Report
EXM-PL-MH-DML-0002	MiniHUM – Declared Material List
EXM-MH-PPIP-0002 Draft	MiniHUM – Planetary Protection Implementation Plan

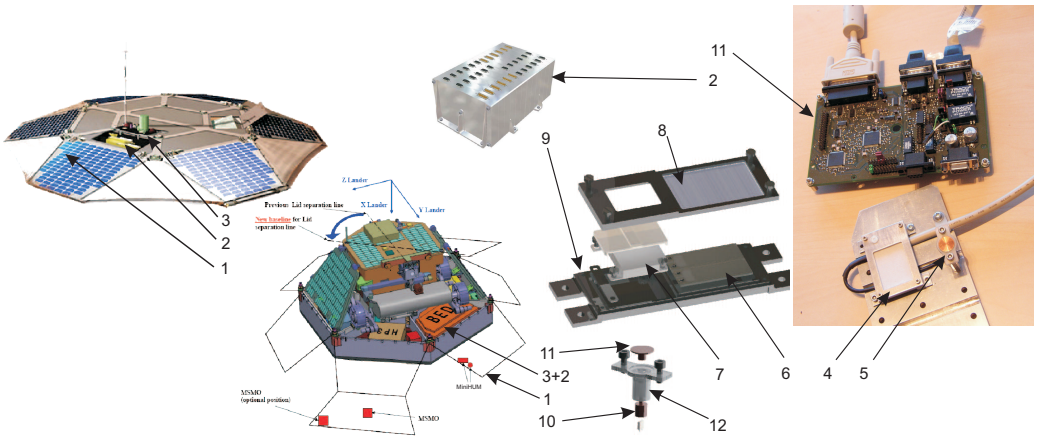


Abbildung 4.1.: Das MiniHUM-Experiment auf ExoMars

Der Aufbau von MiniHUM und dessen Anbringung am Landemodul ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Die beiden Frontend-Sensoren HUM [4] und ASS [5] waren auf dem zur HPL nächsten Solarpanel [1] des Landemoduls angebracht. So konnte zum einen den Anforderungen HUM-MIN-150 und HUM-MIN-140 (s. S. 47) genügt werden, zum anderen reduzierte dies die erforderliche Kabellänge respektive Masse. Die Entscheidung hierzu fiel im Entwicklungsablauf jedoch erst relativ spät, d. h. nach Ende des PDRs. Zuvor waren die Sensoren zusammen mit den anderen Instrumenten im HPL BED [3] untergebracht, was jedoch einem ungestörten atmosphärischen Zugang entgegenstand. Die Anbringung am Solarpanel selbst erfolgte derart, dass die Sensorgehäuse in einer relativ zu den Solarzellen tieferen Aus-

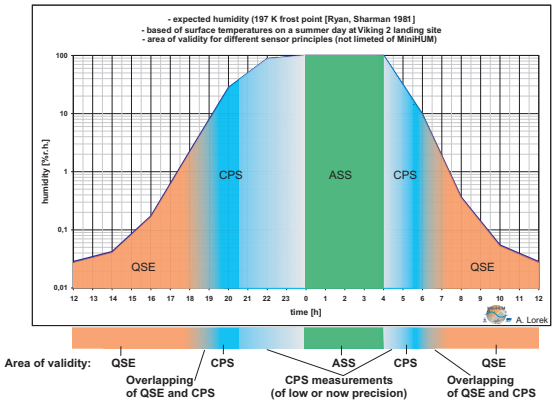
sparung befestigt wurden. So konnte sichergestellt werden, dass der $\approx 295\,\mathrm{kg}$ (Erde) bzw. $\approx 110\,\mathrm{kg}$ (Mars) schwere Rover, wenn nötig, nicht über die Sensoren rollt; die Solarzellen selbst wurden durch auf dem Panel verteilte Stifte entsprechend geschützt. Die Anbringung bedingte jedoch, dass die Höhe der Sensoren unterhalb von 15 mm blieb.
Das PCB [11] der MiniHUM-Elektronik wurde in der BED-Elektronikbox [2] untergebracht, die ein vom Lander bereitgestelltes TCS besaß. Dies führte allerdings dazu, dass die Größe des PCB vorgegeben war, obwohl die Schaltung nur ca. die Hälfte des zur Verfügung stehenden Platzes benötigte. Versuche, Synergien, d. h. die Elektronik „piggyback“, bei einem anderen Experiment zu integrieren, führten bis zum PDR nicht zum Erfolg. Die Frontend-Sensorik wurde über ein 2 m langes Kabel (AWG28) und einen Micro-25p Konnektor mit der Elektronik verbunden. Über zwei weitere erfolgte dann deren Anbindung an den TT&C-Bus und die PCDU. Das Konzept des ExoMars-Landers sah die Versorgung der Instrumente aus Solarenergie vor, wobei die systemkritischen Komponenten Batterie und CDMU mittels RHUs über der minimalen Temperaturgrenze in der Nacht gehalten werden sollten. Die PCDU des Landers stellte während des Tages regulierte 28V/DC bereit, jedoch erfolgte während der Nacht eine Umschaltung auf unregulierte 20–25V/DC, weshalb die Elektronik aufgrund des geplanten Messregimes von 24/7 entsprechend ausgelegt werden musste.

Struktur: Das HUM-Gehäuse [9] mit der Dimension von $93 \times 28 \times 11\,\mathrm{mm}^3$ bestand aus hochfester Aluminiumknetlegierung Al-7075 im ausscheidungsgehärteten Zustand T7351 (chap. 3.7.6.2 MIL-HDBK-5J 2003), die nach MIL-DTL-5541F chromatisch gegen Korrosion behandelt wurde. Der coulometrische Sensor bestehend aus zwei redunanten Sensorchips [6] wurde mit hochfestem, säurebeständigem und nicht leitendem Kleber (Araldite AV138M) mit dem Gehäuse verbunden (aufgrund unterschiedlicher CTE's: $\geq 10^7$ Lastwechsel möglich). Die Befestigung des kapazitiven Sensors [7] zusammen mit einem Widerstandstemperatursensor in einer zweiten Kammer des HUM-Gehäuses erfolgte über Schrauben. Sowohl der coulometrische als auch der kapazitive Sensor wurden durch eine poröse, permeable Membran [8] vor Staub geschützt, die, wie bereits in Abschnitt 3.2.1 erläutert, insbesondere für den coulometrischen Sensor die zusätzliche Funktion der Volumenstrombegrenzung erfüllte. Zusätzlich war aus EMC-Gründen ein Drahtgeflecht zwischen Membran und Gehäuse vorgesehen. Die Befestigung der Membranen erfolgte durch Klemmung, wobei diese so gestaltet war, dass zwischen Gehäusedeckel und Membran keine Vertiefung entstand, die eine Akkumulation von Staub ermöglichte. Alle Schraubenverbindungen des Gehäuses wurden mit selbstsichernden Schraubeneinsätzen (Handelsname: Helicoil plus Screwlock) aus Inconel gesichert. Für die Innenseite des Gehäuses war eine Beschichtung aus PTFE, für die Außenseite eine aus Polyurethan ($\alpha = 0{,}66$; $\epsilon = 0{,}88$) vorgesehen.
Für den AS-Sensor war eine Anbringung in der selben Höhe (nominal $\Delta x = 0$; max. $\Delta x = 2\,\mathrm{cm}$) wie HUM vorgesehen. Nur so konnte bei einer maximalen Neigung des Panels von 18° sichergestellt werden, dass beide Sensoren in der selben Temperaturschich-

tung messen. Das Gehäuse des AS-Sensors [12] bestand aufgrund thermischer Gründe aus glasfaserverstärktem Polycarbonat (Handelsnahme: Makrolon GV30), in welchem eine zylinderförmige Kupferplatte [11] eingesetzt war. Letztere wurde dann mit dem ebenfalls in Kupfer eingeschlossenen Pt-1000 [10] über eine Gewindeverbindung fest mit dem Gehäuse verschraubt. Als Vergussmasse für das Pt-Element und Kupfer war ein leitendes Epoxydharz (Master bond 3,4 W/mK) vorgesehen.

Messstrategie: Für die Charakterisierung der täglichen Variation des Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre ist eine Messwertnahme in einem 10-Minuten-Intervall ausreichend (Crisp u. a. 1995; Polkko u. a. 2000; Harri u. a. 1998). Nominal sollte MiniHUM daher sechs Messungen in einer Stunde kontinuierlich über den gesamten Marstag durchführen. Neben zwei Sonderbetriebsarten kann die Messwerterfassung im Wesentlichen durch zwei Modi beschrieben werden.

Modus 1	Alle Frontend Sensoren sind im Stand-By. Nur noch der QSE wird mit Spannung versorgt (Hintergrund ist das Funktionsprinzip des QSE: beim Abschalten des Sensors würde das Elektrolyt mit Wasserdampf gesättigt, so dass bei Wiederanlegen der Spannung eine längere Einlaufphase nötig wäre, bis der Sensor im Gleichgewicht mit der Umgebungsfeuchte ist.).
Modus 2	Sowohl CPS, ASS, QSE als auch ein Großteil der Elektronik sind eingeschaltet bzw. werden abgefragt (höchste Leistungsaufnahme). Die Elektronik befindet sich im Messmodus, der ca. 5 Sekunden in Anspruch nimmt. Danach erfolgt wieder die Umschaltung zu Modus 1.



(a) *Messbereiche von MiniHUM Sensoren, dargestellt anhand des relative Feuchte-Verlaufes im Tagesgang*



(b) *Frost auf der Kalibrierplattform von Opportunity (Quelle: NASA)*

Abbildung 4.2.: Messbereiche QSE, CPS und ASS

Aufgrund der stark schwankenden Oberflächentemperaturen um bis zu 80 K und eines atmosphärischen Wassergehaltes von 166 K–198 K (s. Tabelle 2.1) ist der zu erfassende mögliche

Messbereich für einen Sensor sehr groß. Dies ist am Beispiel eines über den Tag konstant gehaltenen Frostpunktes von 197 K in Abbildung 4.2 aufgezeigt. Aufgetragen ist dort die Variation der relativen Feuchte im Tagesgang zusammen mit den einzelnen in Kapitel 3 aufgeführten Messbereichen von kapazitivem (CPS), coulometrischem (QSE) und Phasenübergangssensor (ASS).
Aufgrund der Möglichkeit, die absolute Feuchte zu detektieren, war es vorgesehen, den QSE vor allem während der Tageszeiten zu nutzen, wenn die relative Feuchte unter die Detektionsgrenze des CPS fällt. Dadurch können zum einen Fehler, die durch lokale Temperaturerhöhungen aufgrund der Sonneneinstrahlung entstehen, minimiert werden. Zum anderen ergab sich aufgrund der chemischen Natur des Sensors (s. Arrhenius) und des damit einhergehenden sinkenden Störabstandes eine Begrenzung der Einsatztemperatur auf 223 K (s. auch Kalibrationsmessungen s. Abschnitt 6.1.4). In den frühen Morgenstunden sowie am Abend und in der Nacht war es bedingt durch die sinkenden Oberflächentemperaturen und steigender relativer Feuchte geplant, den CPS einzusetzen. Falls die Oberflächentemperatur unter den Frostpunkt von 197 K fällt, kommt es zur Resublimation und zur Befrostung ähnlich Abbildung 4.2 b.). Durch die anschließende Sublimation beim Steigen der Temperaturen in den Morgenstunden sollte es dann mit Hilfe des ASS möglich sein, die Phasenumwandlungstemperatur zu detektieren.

Anforderungen des planetaren Schutzes: Einen besonderen Stellenwert bei der ExoMars-Mission nehmen die Anforderungen zum planetaren Schutz ein, da die Mission neben dem Landen auf einem Planeten zusätzlich das Ziel verfolgt, nach vergangenem bzw. rezentem Leben zu suchen. Die diesbezüglichen Anforderungen an MiniHUM sollen im Folgenden kurz erläutert werden.
Im Outer Space Treaty (1967) haben sich alle Raumfahrtnationen verpflichtet, jeden „Himmelskörper“ vor etwaiger terrestrischer Kontamination zu schützen. Die entsprechenden Regeln wurden durch das COSPAR verfasst und festgelegt. Demnach zählt die ExoMars-Mission unter die Kategorie IVb. Dies bedeutet, dass neben der normalen Kontamination durch Staub, Ausgasungen etc.(Contamination Control) auch die biologische Kontamination unterhalb von klar festgelegten Grenzen verlaufen muss und sowohl auf Lander- als auch auf Instrumentenebene Strategien und Prozeduren erarbeitet werden müssen, wie biologische Kontamination verhindert, reduziert, aber auch deren Anzahl geprüft werden kann. Für den gesamten ExoMars-Lander galt eine maximale Anzahl von 2×10^5 bakteriellen Sporen (als Vergleich, auf der menschlichen Haut befinden sich $\approx 1 \cdot 10^6$ Sporen/cm^2) bzw., dass die internen und externen Flächen mit weniger als 300 Sporen pro Quadratmeter kontaminiert sein dürfen. Für die Instrumente, welche in direkten Kontakt mit Bohrproben kamen, galt ein Maximum von $\leq$ 0,03 Sporen/m^2. Für geophysikalische bzw. meteorologische Instrumente wie MiniHUM galt für die Oberflächen eine maximale Anzahl von 200 Sporen/m^2.



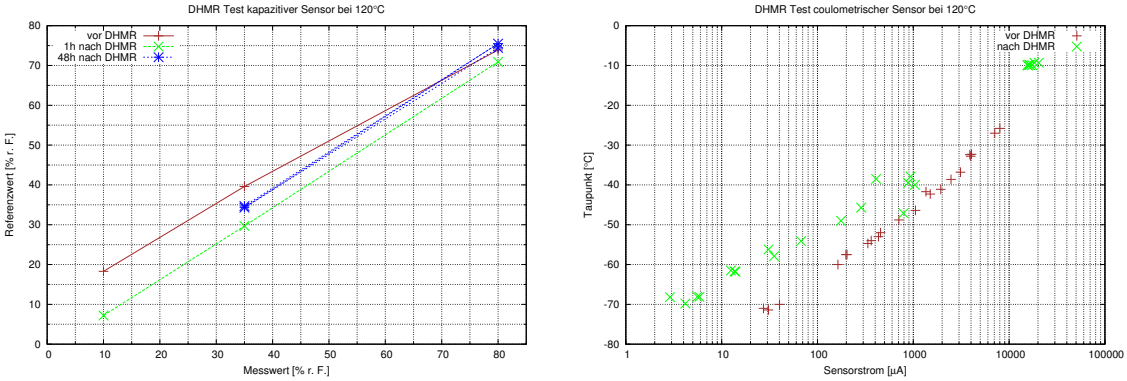
(a) *Vorbereitungen eines Viking Landers zur Sterilisation mit trockener Hitze bei 111,7°C (Quelle: NASA)*



(b) *„Pre-launch bioburdon control“ bei Phoenix (Quelle: NASA)*

Abbildung 4.3.: Planetarer Schutz bei Viking und Phoenix

Die Reduktion bzw. Beibehaltung der zulässigen biologischen Kontamination erforderte besondere Maßnahmen bzgl. Materialwahl, Sensorkalibration, AIV-Prozeduren, aber auch logistische Planungen. Die Reduktion kann dabei über chemische (IPA, H_2O_2, etc.) und thermische Methoden (DHMR, Autoklav) sowie über Strahlung (γ, UV, etc.) erfolgen. Ein Beispiel der thermischen Sterilisation ist das trockene Ausheizen (DHMR), was auch bei den Viking-Landern Anwendung fand. Diese wurden bei 111,7°C für 30 Stunden ausgeheizt (s. Abbildung 4.3), wobei bereits vor Beginn der Prozedur durch steriles Arbeiten eine Sporenanzahl von $\leq 3 \times 10^5$ für den gesamten Lander erreicht wurde – letzteres bestimmt die Dauer des Ausheizvorganges. Aufgrund der Maximaltemperaturen verschiedener Instrumente war aber ein generelles Ausheizen wie bei Viking für ExoMars nicht vorgesehen.
Die Auswahl sämtlicher Materialien von MiniHUM richtete sich nach der Maßgabe einer Behandlung mit DHMR bei einer Temperatur von max. 125°C. Inbesondere galt dies für alle verwendeten EEE-Komponenten sowie für benutzte Klebstoffe, Beschichtungen und Farben. Des Weiteren konnten alle Oberflächen mittels IPA oder Ethanol gereinigt bzw. sterilisiert werden. Davon ausgenommen waren der *beschichtete* QSE und der CPS-Sensor. Wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, zeigten beide Sensoren, CPS und QSE, nach dem Ausheizen bei 120°C eine veränderte Sensorkennlinie. Beim coulometrischen Sensor fiel die Abweichung in einen nicht zu vernachlässigbaren Bereich, während der CPS eine Hysterese zeigte und nach 48 Stunden leicht niedrigere Werte als die Referenz anzeigte. Aus Sicherheitsgründen



(a) *Ergebnis DHMR-Test kapazitiver Polymerfeuchtesensor*

(b) *Ergebnis DHMR-Test coulometrischer Sensor*

Abbildung 4.4.: Kennlinien der HUM Sensoren nach einem DHMR-Test bei 120°C

wurde entschieden, dass beim QSE keine DHMR-Sterilisation durchgeführt werden sollte.

Stattdessen sollte die in Abbildung 4.5 aufgezeigte Prozedur – hier beispielhaft am EQM – durchgeführt werden. Nach Prüfung, ob eine biologische Kontamination vorliegt, erfolgt der Zusammenbau unter Reinraumbedingungen der ISO-Klasse 5 in einer „Laminar-Flow-Cabin“. Der QSE wird durch Epoxydharz mit dem Gehäuse verbunden. Gleiches passiert mit dem Sensor des ASS bzw. CPS. Nach erfolgreicher Anwendung und Kontrolle der Sterilisation mittels DHMR wird der QSE, wieder in ISO-5-Umgebung, mit H_3PO_4 beschichtet. Da nicht bekannt ist, ob die verwendete Phosphorsäure die geforderte Sterilität aufweist, wird sie zuvor durch das Filtern mit einer $\leq 0{,}2\,\mu m$ HEPA-Membran keimfrei gemacht. Dieses Verfahren findet sowohl in der Chemiekalienherstellung für die Halbleiter und Elektronikindustrie als auch in der Medizintechnik Verwendung. Nach der Beschichtung und der Durchführung der erforderlichen Funktionstests erfolgt dann die Qualifikation des Instrumentes und der Versand zum Hersteller des Landers.

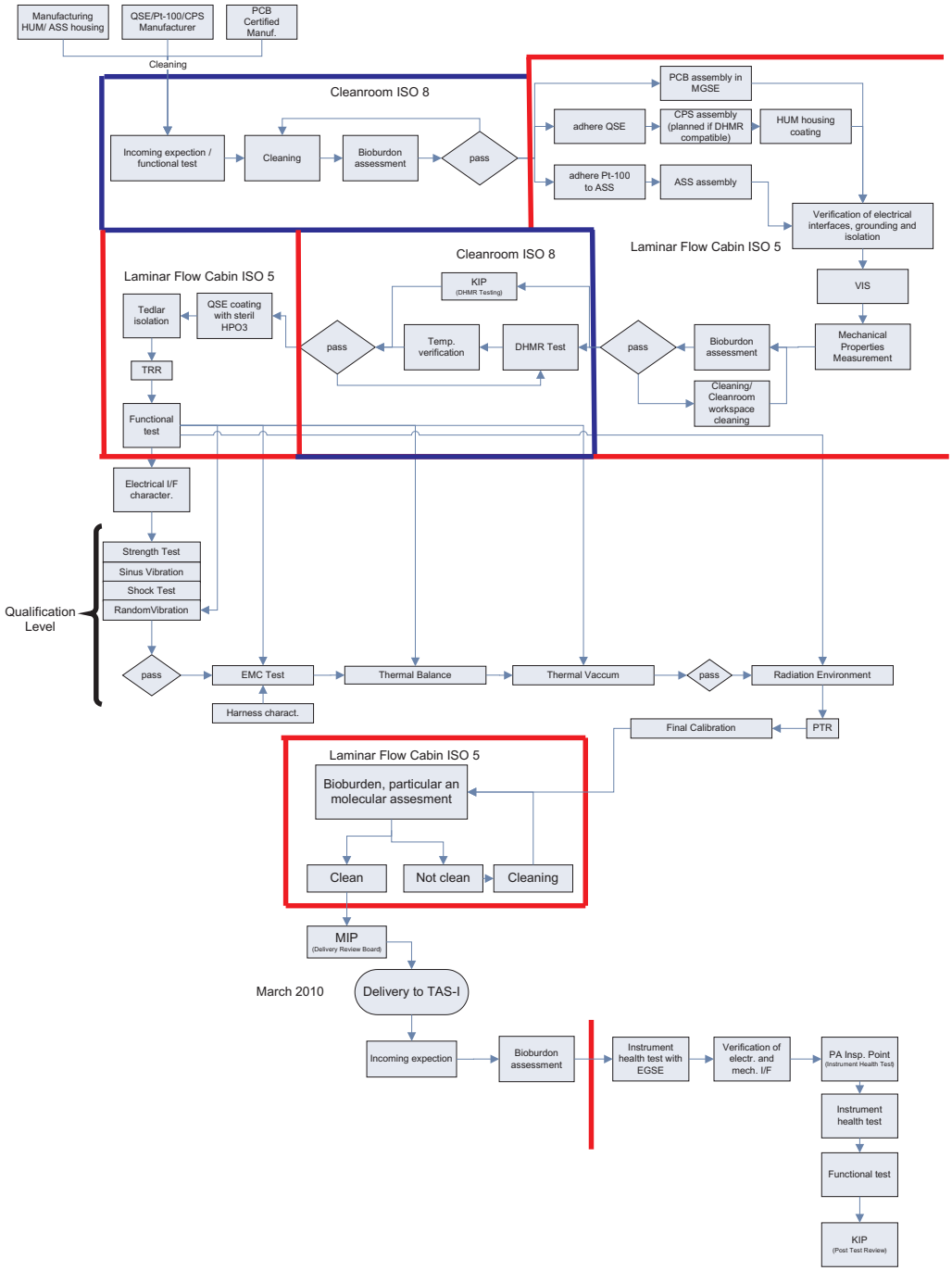


Abbildung 4.5.: AIT-Prozedur für das EQM von MiniHUM

5. Experimenteller Versuchsaufbau

Für die Charakterisierung und Entwicklung der MiniHUM Sensorik erfolgte ein Umbau bzw. eine Neukonzeption der am DLR vorhandenen Versuchsanlage. Vorrangiges Ziel war die Aufnahme von Sensorkennlinien unter marsähnlichen Bedingungen, mit deren Hilfe der Nachweis erbracht werden sollte, dass die Sensoren die in Abschnitt 3.4.1 aufgeführten Anforderungen erfüllen. Zudem sollte analysiert werden, wie sich Parameter wie beispielsweise Druck, Temperatur und Zeit auf die Sensorcharakteristik auswirken. Der Umbau bzw. die Neukonzeption geschah sukzessive, wobei der im Folgenden erklärte Aufbau den Stand der Anlage zum Ende der Dissertation beschreibt. Mit diesem Aufbau erfolgte in großen Teilen auch die in den nächsten Kapiteln dargestellte endgültige Charakterisierung der Sensoren. Aus den Umgebungsbedingungen auf dem Mars (s. Tabelle 2.2) und den Anforderungen an die Sensoren (s. Abschnitt 3.3) erfolgte der Aufbau der Versuchsanlage sowie eines Teststandes, womit folgende Messbereiche realisiert werden können:

Feuchte	0–100 % r. F. 198 K FP–283 K FP @ 101325 Pa 163 K FP–228,4 K FP @ 600 Pa
Referenzsystem Feuchtemessung	Auflösung $\leq$ 0,2 K FP
Druck	101325 Pa–100 Pa (Stufenlos)
Temperatur	198 K–283 K (Stufenlos)
Volumenstrom	2 Kanäle mit 75 Nl/h @ 101325 Pa (Stufenlos) 1 Kanal mit 60 Nl/h kalibriert auf 600 Pa (Stufenlos) 0,00328 m^3/s 600 Pa
Saugvermögen der Vakuumpumpe	0,00336 m^3/s
Gasmischung	Mischung von 5 verschiedenen Gasen

Tabelle 5.1.: Messbereiche der DLR-Versuchsanlage zur Charakterisierung der MiniHUM Sensorik

Wie aus dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Funktionsprinzip ersichtlich, ist insbesondere der coulometrische Sensor nur affin zu Wasser und daher unabhängig vom verwendeten Trägergas. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wurde daher für einen Großteil der Charakterisierungs- und Entwicklungsarbeiten Luft als Trägergas genutzt. Für die Überführung zum Technologiereifegrad 5 erfolgte dann jedoch die Verwendung eines CO_2-N_2-Gemisches.
Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Für die mit Luft durchgeführten Versuche wird diese durch einen Kompressor angesaugt, vorgetrocknet und mittels

eines Druckminderers auf einen Druck von 4,5 bar reduziert. Danach erfolgt die Trocknung der Luft mit einem Membrantrockner auf einen Frostpunkt von ca. 198 K FP. Aufgrund des geringen Wasserdampfpartialdruckes und des dadurch entstehenden hohen Gradienten im Bezug zur Umgebungsluft, wurden für alle Leitungen im Versuchsaufbau Edelstahlrohre verwendet. So sollte eine mögliche Diffusion von Wasserdampf verhindert werden (NPL 1996).
Bei der Verwendung von CO2 und N2 als Flaschengas ist eine nachfolgende Trocknung nicht nötig, da diese bereits mit definierter Feuchte ausgeliefert werden.

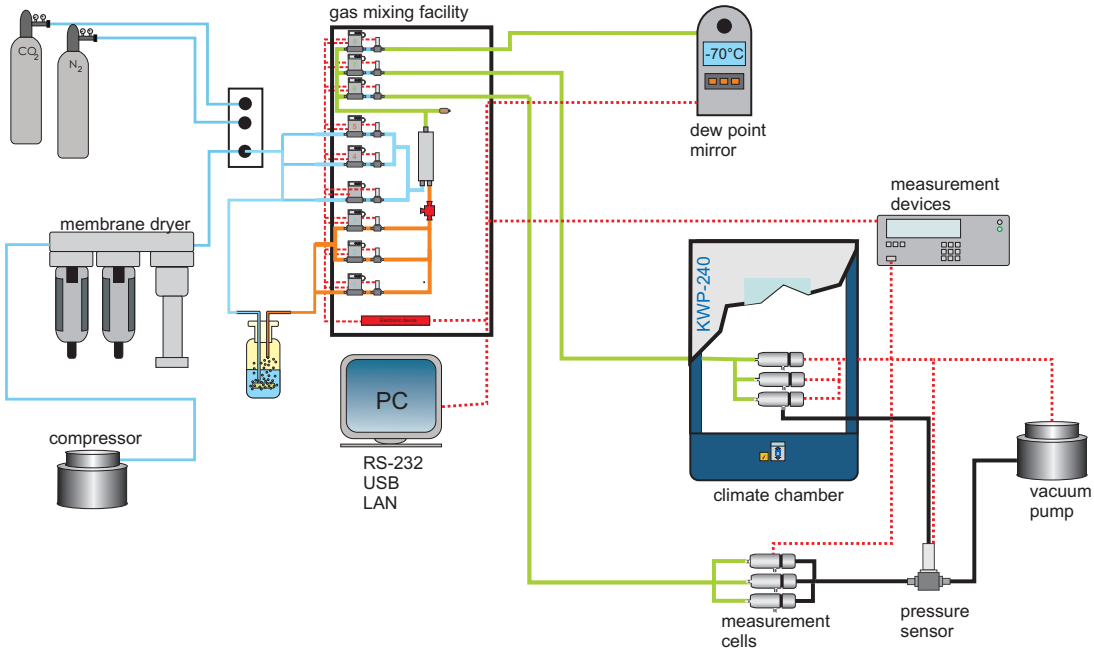


Abbildung 5.1.: Schematischer Versuchsaufbau zur Kalibration und Charakterisierung der Sensoren

Das jeweilige Trägergas bzw. die Trägergase werden nach einer erneuten Druckminderung auf 1,5 bar in die sogenannte Gasmischanlage eingespeist und dort definiert befeuchtet. Dabei wird der ankommende Gasstrom zunächst in zwei Teilströme, trocken (blau) und feucht (rot), auf jeweils drei Massenflussregler (Bronkhorst MFC) aufgeteilt. Deren Volumentströme sind so ausgelegt, dass durch die erneute Mischung beider Teilstöme (grün) der gesamte, in Tabelle 5.1 dargestellte, Frostpunktbereich ausgegeben werden kann. Die Befeuchtung des zuvor trockenen Teilstromes wird durch eine Waschflasche erreicht, die das Trägergas auf 100 % r. F. sättigt. Die Ausgabe des definiert befeuchteten Gases erfolgt dann bei 0,7 bar erneut über drei Massenflussregler. Es sei angemerkt, dass sich das ausgegebene Trägergas zwischen den Massenflussreglern nicht unterscheidet. Es wird jedoch durch die Aufteilung erreicht, dass Experimente mit jeweils unterschiedlichen Volumenströmen betrieben werden können. Die Ansteuerung der GMA erfolgte über ein LabView-Programm, das eine zeitliche

Programmierung der Abläufe und eine frostpunktreferenzierte automatische Einstellung der Volumentströme für eine beliebige Gaszusammensetzung aus bis zu 5 Konstituenten ermöglichte.
Wie in Abbildung 5.1 dargestellt, erfolgte an einem der Ausgabekanäle die Referenzmessung über einen Taupunktspiegel (Michell S8000 Integrale). Aufgrund von dessen Betriebsparametern war die Messung jedoch nur bei Umgebungsdruck möglich, weshalb für die Kalibrationsmessungen im Unterdruck die Berechnung der korrespondierenden Frostpunkte erfolgte. Nach Sonntag (1994) kann der Partialdruck (in hPa) für Wasser e_w bzw. für Eis e_i nach folgenden Regressionsgleichungen berechnet werden:

$$\begin{aligned}\ln e_w(T_d) =& \frac{-6096{,}9385}{T_d} + 16{,}635794 - 2{,}711193\,10^{-2} \cdot T_d + \\ &+ 1{,}673952\,10^{-5} \cdot {T_d}^2 + 2{,}433502 \cdot \ln(T_d),\end{aligned} \tag{5.1}$$

$$\begin{aligned}\ln e_i(T_f) =& \frac{-6024{,}5282}{T_f} + 24{,}7219 + 1{,}0613868\,10^{-2} \cdot T_f - \\ &- 1{,}3198825\,10^{-5} \cdot {T_f}^2 - 0{,}49382577 \cdot \ln(T_f),\end{aligned} \tag{5.2}$$

wobei T_d die Taupunkttemperatur[1] (in K) und T_f die Frostpunkttemperatur bezeichnen. Die Umrechnung der unter Normaldruck gemessenen Tau- bzw. Frostpunkte auf einen Tau- bzw. Frostpunkt bei einem beliebigen Druck p_2 erfolgt am Beispiel von Gleichung 5.2. Bei niedrigen Drücken ist sowohl das ideale Gasgesetz als auch das Dalton'sche Gesetz gültig, so dass man schreiben kann

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{e_{i_1}}{e_{i_2}} \qquad , \tag{5.3}$$

mit den Wasserdampfpartialdrücken e_{i_1} und e_{i_2} bei den Totaldrücken p_1 und p_2. Aus Sonntag (1994, Gl.11 & 13) kann für $y \geq 0$ die Tau- bzw. Frostpunkttemperatur berechnet werden aus

$$T_{d_2} = 13{,}7204\,y + 0{,}736631\,y^2 + 0{,}0332136\,y^3 + 0{,}000778591\,y^4 \tag{5.4}$$

bzw. bei $y \leq 0$

$$T_{f_2} = 12{,}1197\,y + 0{,}525112\,y^2 + 0{,}0192206\,y^3 + 0{,}00038403\,y^4. \tag{5.5}$$

[1] Beschreibt die Temperatur, bei der (bei konstantem Druck) der maximal mögliche Wasserdampfpartialdruck, d. h. der Sättigungsdampfdruck erreicht ist und es zur Kondensation kommt (=100 % r. F.). Die Temperatur kennzeichnet demnach im Phasendiagramm die Siedepunktskurve, d. h. den Verlauf der Phasengrenzen zwischen gasförmigem und flüssigem Zustand.

Der Parameter y ergibt sich ebenfalls nach Sonntag (1994) aus

$$y = ln\left(\frac{e_w}{6{,}11213}\right), \qquad \text{bzw. für } e_i \tag{5.6a}$$

$$y = ln\left(\frac{e_i}{6{,}11153}\right), \tag{5.6b}$$

so dass zusammen mit der nach e_{i_2} umgestellten und in (5.6a) bzw. (5.6b) eingesetzten Gleichung 5.3 folgt

$$y = ln\left(\frac{0.16362514787623\, e_{i_1}\, p_2}{p_1}\right). \tag{5.7}$$

Die Versuche erfolgten mit dem in Abbildung 5.2 gezeigten Aufbau, der so konzipiert wurde, dass er entweder in der Klimakammer (s. Abbildung 5.1 Kanal 2) oder bei Umgebungstemperaturen (s. Abbildung 5.1 Kanal 3) zusammen mit der Vakuumanlage betrieben werden konnte. Aus Gründen der besseren Abschätzbarkeit von Sensorfehlern erfolgte der Aufbau dreifach redundant. Das Gas, aus der GMA kommend, wurde in drei Teilströme aufgeteilt [1] und über einen Volumenstrommesser (Sensirion EM1) [2] zu einem Feinventil [3] geleitet. Letzteres wurde, da es die Grenze zwischen Unterdruck und Normaldruck darstellte, anhand von Gleichung 5.8 (Swagelok 2007) und Wahl eines entsprechenden k_v-Wertes so ausgelegt, dass Volumenströme bis $\geq 1{,}5\,\mathrm{Nl/h}$ eingestellt werden konnten.

$$k_v = \frac{2{,}12314\,\dot{q}}{p_1\, N_2 \sqrt{\frac{1}{T_1\, G_g}}} \tag{5.8}$$

mit, $N_1 = 14{,}42$,
$N_2 = 6950$,

wobei p in bar und $\dot{q}$ in L/min einzusetzen sind.
Um die Massenflussmesser [2] im kalibrierten Bereich zu halten, wurde ein erhöhter Gesamtvolumenstrom gewählt und der Druck im System über ein Gegendruckventil [5] konstant gehalten. Die Kalibration und Charakterisierung selbst erfolgte mittels verschiedener, vakuumdichter *Labormesszellen* [4] (s. Abbildung 6.3 und Abbildung 6.15), deren Volumenströme am Ende des Versuchsaufbaus zusammenliefen und über einen ISO-KF Flansch mit dem Vakuumsystem verbunden wurden. Das Gesamtsystem war so aufgebaut, dass für jede Labormesszelle gleiche Bedingungen vorlagen (Rohrlänge, Anzahl Fittinge, etc.). Zudem konnte durch entsprechende Anschlüsse [6] der Druck absolut (Pfeiffer CMR-361) an verschiedenen Stellen kontrolliert werden. Für die Erfassung des Sensorstromes jeder Messzelle

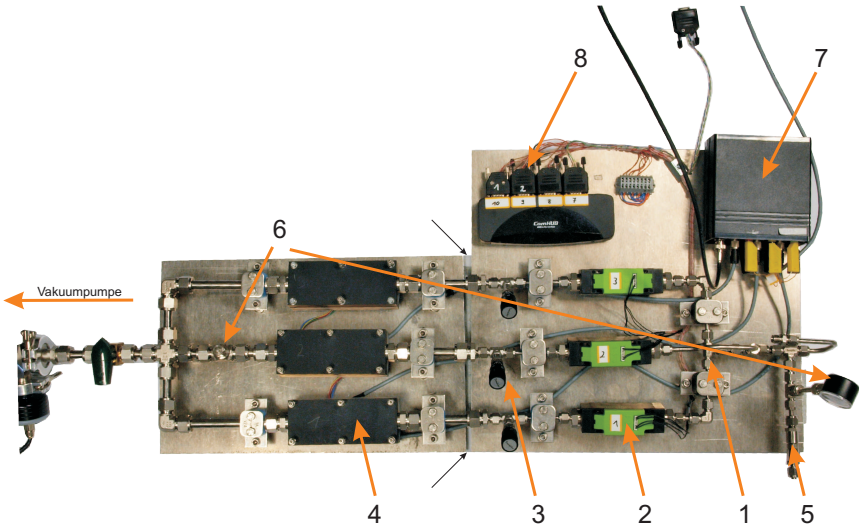


Abbildung 5.2.: Versuchsaufbau zur Kalibration und Charakterisierung der Sensoren

wurde ein Multiplexer [7] verwendet, der, angeschlossen an ein Picoamperemeter, (Keithley 6485) alle 15 Sekunden das jeweilige Sensorsignal erfasste. Alle Parameter wurden über RS-232 [8] an einen PC übertragen und mit einer LabView-Software ausgewertet bzw. auch zeitlich gesteuert. Der Betrieb von Klimakammer, Vakuumpumpe und Druckmessgerät erfolgte ebenfalls mittels LabView, wobei alle Komponenten wie die Gasmischanlage zeitlich diskret ansteuerbar waren, was zum einen die Simulation von Marstagesgängen ermöglichte und zum anderen einen autonomen Messbetrieb über mehrere Wochen erlaubte.

6. Experimentelle Entwicklungsarbeiten an den MiniHUM-Sensoren

In diesem Kapitel werden die experimentellen Arbeiten an den MiniHUM-Sensoren, deren Versuchsdurchführungen und Messergebnisse dargestellt. Der Schwerpunkt der Entwicklungsarbeit lag, aufgrund der fast vollständigen Eigenentwicklung von DLR und dr. Wernecke Feuchtemesstenik GmbH und der damit vorhandenen „Freiheitsgrade“, beim coulometrischen Sensorsystem. Insbesondere die Charakterisierung und Verifizierung des Sensors unter marsähnlichen Umgebungsbedingungen stand dabei im Vordergrund. Aber auch die Systeme CPS und ASS sind, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, für diese Umgebungen zu untersuchen.

6.1. Der coulometrische Sensor

Basis der coulometrischen Sensorentwicklung für den Marseinsatz waren unter anderem die Arbeiten von: Lorek (2001); Wernecke (2003b); Koncz (2006); Hübert u. Lorenz (2005, 2006a, b) und Hübert u. Lorenz (2007).

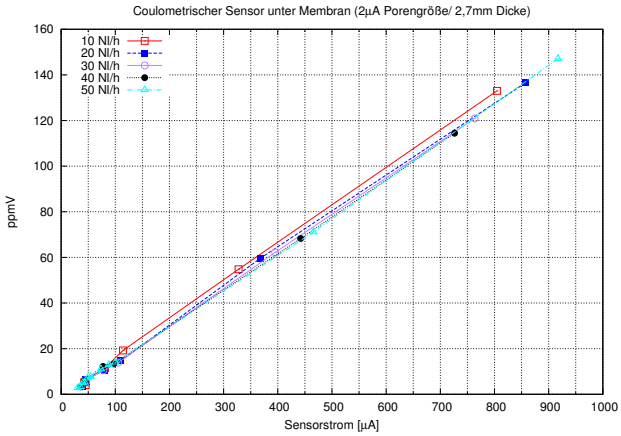


Abbildung 6.1.: Strömungsabhängigkeit eines coulometrischen Sensors unter einer Membran (2 µm Porengröße, 2,7 mm Dicke)

Von besonderer Bedeutung für den Marseinsatz des coulometrischen Sensors war die Verwendung einer porösen, permeablen Membran über dem Sensor, die eine strömungsunabhängige

Feuchtemessung ermöglichte und damit half, das System maßgeblich zu miniaturisieren. Die prinzipielle Machbarkeit wurde von Koncz (2006) nachgewiesen.
In Abbildung 6.1 sind die Kennlinien für unterschiedliche Volumenströme bei Normaltemperatur und Normaldruck aufgeführt. Gut zu erkennen ist dabei die Abhängigkeit des Sensorsignals vom Volumenstrom entlang der Membran, welches insbesondere für ein geringes $\dot{V}$ bei gleicher Feuchte (hier in ppm_v s. Gleichung 3.10) einen höheren Wert für den Sensorstrom lieferte als für größere Durchflüsse. Mit zunehmendem Volumenstrom verminderte sich dieser Effekt, so dass ab einem Wert von ca. 15 Nl/h (bei der verwendeten Membran) eine Strömungsunabhängigkeit vorlag.
Ausgehend von den gemachten Beobachtungen sollten unter Marsbedingungen

- Membranparameter gefunden werden, so dass das Sensorsignal innerhalb der geforderten Auflösung liegt.
- das Sensorverhalten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur charakterisiert werden.

In Abbildung 6.2 ist die gewählte Systematik bzw. Vorgehensweise für die Charakterisierung der coulometrischen Sensoren aufgeführt, die als Grundlage für die im Folgenden dargestellten Messungen diente.

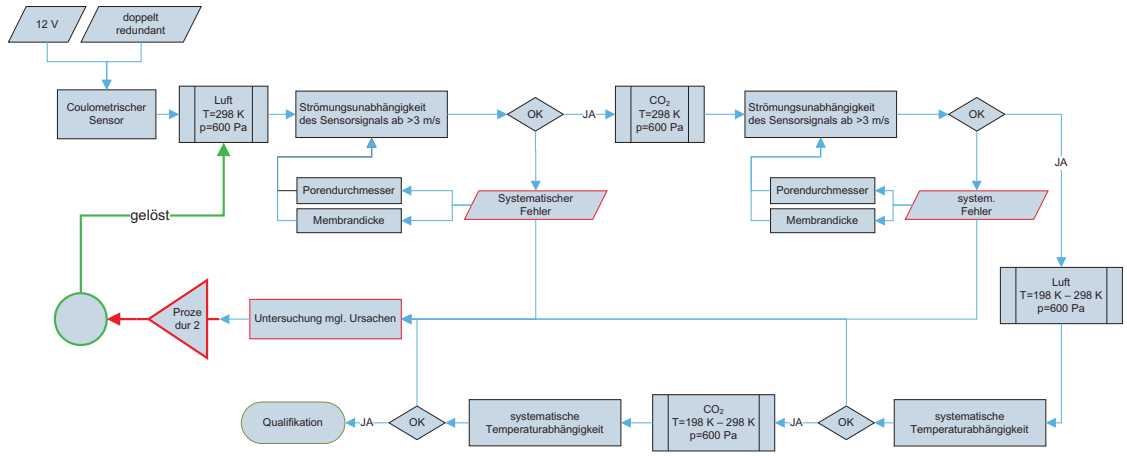


Abbildung 6.2.: Systematik für die Versuchsdurchführung beim coulometrischen Sensor

Labormesszelle I: Um die Versuche sowohl im Unterdruck als auch unter den auf dem Mars herrschenden thermischen Bedingungen durchzuführen, wurde ein im weiteren Verlauf der Dissertation als *Labormesszelle I* bezeichnetes Gehäuse konstruiert und gebaut, welches nach den nachfolgenden Anforderungen ausgelegt wurde:

AF1 Simulation der zu qualifizierenden Strömungsgeschwindigkeiten in einem Bereich von 0–20 m/s (s. Tabelle 2.2),

AF2 Die HUM-Einheit soll im Ganzen einbaubar und unter gleichen atmosphärischen Bedingungen testbar sein. Hintergrund ist hier, dass die *Labormesszelle I* gleichzeitig als MGSE für die letztliche Leistungsbewertung (Genauigkeit, Auflösung, Antwortzeiten, etc.) der gesamten Messzelle dienen sollte,

AF3 Die Leckrate der Messzelle muss unterhalb der vom Sensor detektierbaren Größe von $\approx 23\,\mathrm{ppm}_V$ bei 600 Pa sein,

AF4 Die Messzelle sollte Hydrophobe Oberflächen haben, um Sorptions- und Desorptionseffekte zu verhindern (Antwortzeiten). Bei der erwarteten minimalen absoluten Feuchte von 188 K FP befinden sich nur noch ≈ 23 Wassermoleküle auf 10^6 Teilen Luft,

AF5 Die Messzelle sollte wärmebehandelbar und kompatibel zu DHMR sein,

AF6 Im Zusammenhang mit der HUM-Einheit war es erforderlich, beliebige Membrandicken zu testen ohne die Fähigkeit von Anforderung Nr. 1 bzw. Nr. 3 aufzugeben,

AF7 Die elektrische Anbindung muss mit der HUM-Unit kompatibel sein und nach außen geführt werden,

AF8 Der Druck über der Membran sollte Kontrolliebar sein.

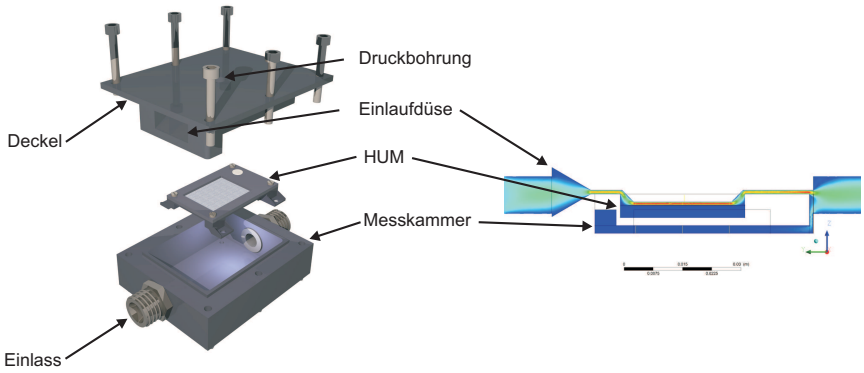


Abbildung 6.3.: Explosionszeichnung der *Labormesszelle I* zusammen mit einem Schnittbild der inneren Luftströmung

In Abbildung 6.3 ist die beschriebene *Labormesszelle I* dargestellt. Sie bestand aus einem zweiteiligen Aluminiumgehäuse (AlMg4.5Mn0.7) im spannungsarmen Temper H111 [AF5], welche mit Teflon (ChemCoat1006F) beschichtet wurde [AF4]. Die Messkammer wurde nach Einsetzen der kompletten HUM-Unit an die dafür vorgesehene Positionen vakuumdicht mit einem Deckel verschlossen[1] ([AF2],[AF3]). Dieser wurde so konstruiert, dass die Luft, von der Gasmischanlage kommend, nach dem Einlass durch eine konvergierende Düse in einen ca. 1 mm hohen Spalt über die Membran gezwungen wurde (s. Abbildung 6.3 rechts). Durch Aufstützen des Deckels auf der Oberseite der HUM-Einheit konnte der Abstand unabhängig

[1] Die gewählte Flächendichtung (MFQ) zwischen Messkammer und Deckel ist in Abbildung 6.2 nicht dargestellt.

von der Membrandicke konstant gehalten werden [AF6]. In Tabelle 6.1 sind unter Berücksichtigung von idealer Gas- und Kontinuitätsgleichung (s. Gleichung 6.1) die über der Membran errechneten Strömungsgeschwindigkeiten für verschiedene Volumenströme am Einlass aufgeführt [AF1].

$$u = \frac{\dot{V}_1 \, p_1}{\mathfrak{H} \, \mathfrak{B} \, p_2} \tag{6.1}$$

Dabei bezeichnen $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{B}$ Höhe und Breite des Strömungskanals und $\dot{V}_1$ den Volumenstrom bei Normaldruck p_1.

Volumenstrom [Nl/h]	Strömungsgeschwindigkeit [m/s], nominal	Strömungsgeschwindigkeit [m/s], Höhe $1 \pm 0{,}2$ mm
1,5	2,9	2,4 – 3,6
5	9,7	8,1 – 12,2
10	19,5	16,1 – 24,4

Tabelle 6.1.: Berechnete Strömungsgeschwindigkeiten nach Gleichung 6.1 über der Membran für die *Labormesszelle I*

6.1.1. Versuche bei Marsatmosphärendruck und Normaltemperatur

Während der durchgeführten Versuche im Unterdruck konnte festgestellt werden, dass der coulometrische Sensor den allgemeinen Anforderungen an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit wird nicht entsprechen können. Die Untersuchungen zeigten, dass es im Wesentlichen zwei Hauptprobleme zu lösen galt:

- Die Standzeiten respektive Lebensdauer wurde durch das Entstehen von elektrochemischer Migration begrenzt.
- Die Kennlinie unterlag einem nicht-systematischen Drift, aufgrund eines mit der Zeit abfallenden Sensorsignals. Des Weiteren entsprach die Reproduzierbarkeit des Sensorsignals nicht den Anforderungen von HUM-MIN-80.

Ein Großteil der Sensorentwicklung galt der Lösung dieser Probleme und wird in den folgenden Abschnitten erläutert. Die Systematik des Vorgehens und der verschiedenen Unterkapitel ist in Abbildung 6.4 aufgezeigt.

6.1.1.1. Abfallen des Sensorstromes

Wie in Abbildung 6.2 dargestellt, sollten bei einem Druck von 600 Pa zunächst die Membranparameter gefunden werden, die eine strömungsunabhängige Messung im Rahmen des Auflösungsvermögens des Sensors ermöglichen. Für den Versuch wurde die Feuchte des Trägergases in jeweils 10 K FP Schritten in einem Bereich zwischen 223 K FP und 278 K FP

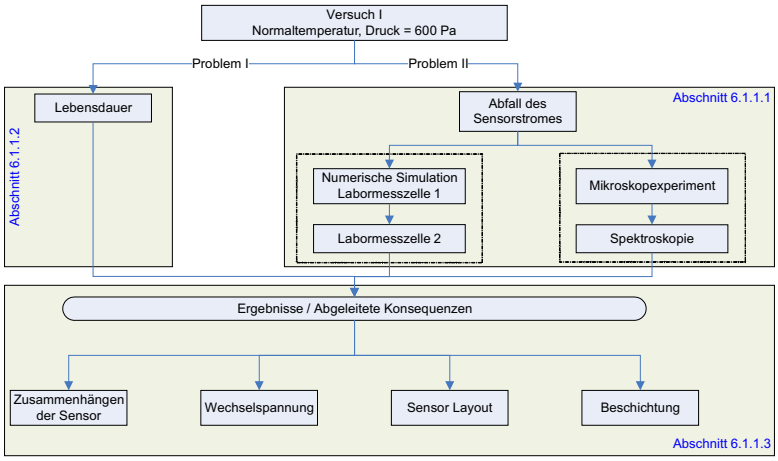
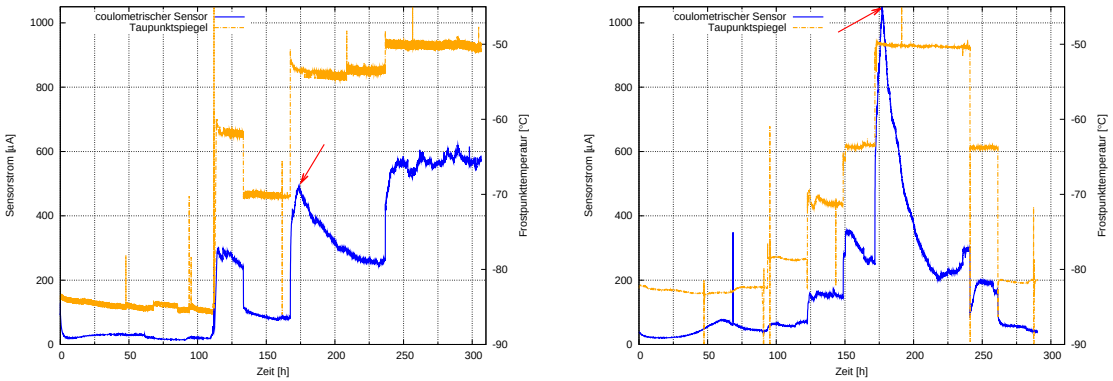


Abbildung 6.4.: Systematik bei der Untersuchung zusammen mit einem Überblick der Unterkapitel dieses Abschnittes

verändert, was bei 600 Pa nach Gleichung 5.5 zusammen mit Gleichung 5.7 Frostpunkten zwischen 188 K FP und 226 K FP entspricht. Nach dem „Einlaufen“ des Sensorsignals auf einen festen Wert erfolgte jeweils eine Umstellung der Strömungsgeschwindigkeit respektive des Volumenstromes auf die in Tabelle 6.1 aufgeführten Werte, wobei die Weiterschaltung jeweils nach erneutem Erreichen eines konstanten Sensorstromes geschah. Die beiden redundanten Sensorchips wurden bei jedem Versuch mit ca. 9,5 mg 85 %er Phosphorsäure beschichtet (gestrichen) und dann parallel an die Versorgungsspannung angelötet.



(a) *Sensorstrom über Zeit für Bolender* 1 µm, 0,2 mm (b) *Sensorstrom über Zeit für Bolender* 0,05 µm, 0,2 mm

Abbildung 6.5.: Verlauf des Sensorstromes für zwei unterschiedliche Membranen in Abhängigkeit von der relativen Zeit

Nach den ersten Versuchen mit jeweils unterschiedlichen Membranen wurde deutlich, dass der Kennlinienverlauf einer starken Drift unterlag, die zuvor unter Normaldruck und -temperatur auch bei einer Einsatzdauer von 10 Monaten nicht in diesem Ausmaß beob-

achtet wurde (Hübert u. Lorenz 2005, 2006a, b). Beispielhaft ist dies an den Sensorverläufen in Abbildung 6.5 dargestellt. Nachdem sich der Sensor im Gleichgewicht befand, wurde wie beschrieben die Feuchte des Trägergases in 10 K FP Schritten erhöht. Jedoch kam es, jeweils unterschiedlich, nach Erreichen eines bestimmten Sensorstromes respektive einer Frostpunkttemperatur zu einem kontinuierlichen Absinken des Signals trotz konstant gehaltener Feuchte (s. rote Markierung in den Abbildungen 6.5). Der Abfall erfolgte nicht unmittelbar, sondern erstreckte sich teilweise über mehr als 50 Stunden.
Insgesamt konnte dies mehr oder minder ausgeprägt bei allen getesteten Membranen beobachtet werden. Als großer Nachteil erwies sich, dass das Absinken erst nach ca. ≥ 100 Stunden Gesamtversuchszeit einzusetzen begann (s. Abbildung 6.5 a.)) ab ca. 170 h; Abbildung 6.5 b.)) ca. 150 h), was eine schnelle Variation der Test- und Versuchsparameter ausschloss.
Eine grundlegende Systematik konnte bei Verhalten und Punkt des Einsetzens des Effektes nicht nachgewiesen werden (s. Tabelle 6.2); ausgenommen sei, dass das Driftverhalten primär bei höheren absoluten Feuchten ($\overline{T_f} = -60\,^{\circ}\mathrm{C}$) im Trägergas in Erscheinung trat.

Membranparameter	Einsetzen bei/nach ca.:		
	Stunden [h]	Sensorstrom [µm]	Feuchte [°C FP]
HEPA HK13	45	400	−55
HEPA HK13	45	200	−61
2 µm/2 mm	83	250	−60
0,05 µm/0,2 mm	150	300	−63
0,05 µm/0,2 mm	150	500	−56
0,2 µm/0,2 mm	120	155	−71
1 µm/0,2 mm	200	130	−67
1 µm/0,2 mm	170	470	−57
1 µm/0,2 mm	170	200	−57

Tabelle 6.2.: Versuchsparameter für verschiedene Membranen zu Beginn des Zeitpunktes, bei welchem es zum Absinken des Sensorstromes kam

Ferner konnte beobachtet werden, dass Sensoren, die nach Abschluss eines Versuches nicht einer erneuten Beschichtung mit H_3PO_4 unterzogen, sondern nach einer kurzen Lagerzeit bei Normaldruck und Umgebungsfeuchte für eine erneute Messung benutzt wurden, zunächst das gleiche Verhalten aufzeigten wie neu beschichtete Sensoren. Dies lässt einen Regenerationseffekt vermuten, der den Sensor bei hohen absoluten Feuchten in seinen ursprünglichen Zustand versetzt.
Abbildung 6.6 zeigt, dass der Sensor nach Auftreten des Absinkens eine grundlegend verschiedene Kennlinie ausgebildet hat, sobald ein erneutes Gleichgewicht von Sensorsignal und Trägergasfeuchte ausgebildet und letztere in den bekannten Stufen variiert wurde. Oben stehende Versuche stellten ferner heraus, dass die geforderte Reproduzierbarkeit, die für das

Erreichen der Anforderungen HUM-MIN-70 und -80 erforderlich war, nicht erreicht werden konnte.

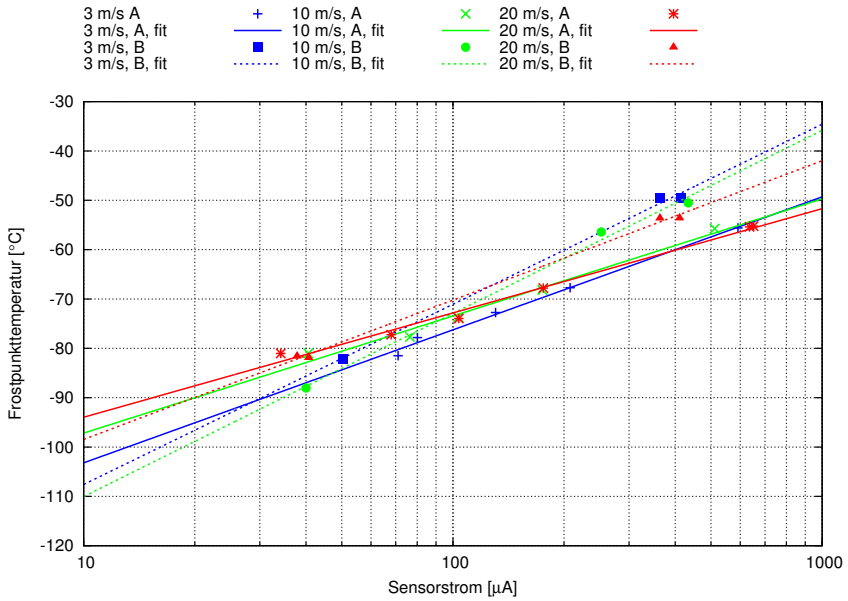


Abbildung 6.6.: Kennlinie vor [A] und nach [B] Abfallen der Sensorstromes (0,05 µm/0,2 mm)

Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, beruht das coulometrische Prinzip auf dem ersten und zweiten Faradayschen Gesetz der Elektrolyse. Der Übersichtlichkeit wegen sei hier Gleichung 3.8 und 3.9 noch einmal aufgeführt:

$$Q = I \cdot \Delta t = F \cdot a = F \cdot z \cdot \frac{m_w}{M_w}$$

$$I = \frac{F\, z\, m_w}{M_w\, \Delta t}.$$

Führt man eine Dimensionsanalyse durch, so könnte für ein Absinken des Sensorstromes I verantwortlich sein:

$\searrow$	F	= Faraday-Konstante	N/A $\Rightarrow$ konst.
$\searrow$	z	= Anzahl der frei werdenden Elektronen	N/A $\Rightarrow$ konst.
$\searrow$	m_w	= Masse der feuchten Luft	$\Rightarrow$ möglich
$\nearrow$	Δt	= Zeit	N/A $\Rightarrow$ konst.
$\nearrow$	M_w	= molare Masse, Wasser	N/A $\Rightarrow$ konst.

Demnach konnte die Abnahme des Stromes mit einer sinkenden Menge an *umgesetzter* Masse an feuchter Luft in Zusammenhang stehen. Die Tatsache, dass der ins System gegebene

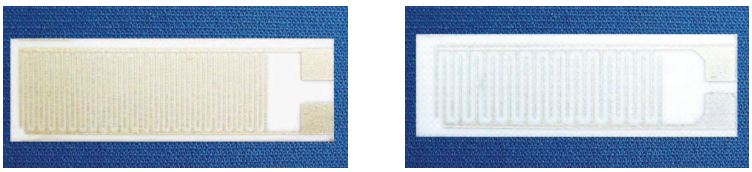
atmosphärische Gehalt an Wasser unter Normaldruck konstant war, zeigte, dass entweder weniger aktive Fläche auf dem Sensor

- durch eine eintretende Passivierung der Elektroden,
- durch die Entstehung von lokalen und (elektr.) isolierten „Elektrolyt-Inseln“,
- durch Lösen der Platin-Elektroden vom Substrat,
- durch weniger aktives Elektrolyt

zur Verfügung stand oder, dass ein Problem im Aufbau des Unterdruckversuchsstandes und der verwendeten *Labormesszelle I* vorlag. Um auszuschließen, dass letzteres ursächlich für das Auftreten der instabilen Kennlinie war, wurden nachfolgende Punkte untersucht:

- Änderung der Messzelle (Messingzelle).
- Änderung der Sensoranbringung (Verhinderung von evtl. Kriechströmen mit dem Gehäuse).
- Änderung der Sensorspannung ($24\,V$).
- Umbau des 3-Wege-Messplatzes zu einen 1-Wege-Messplatz und Ersetzen von Massenflussmesser und Ventil.
- Tests ohne Membran.
- Test mit einem alten Sensorlayout, das anstatt 0,3 mm Leiterbahnendicke bzw. 0,5 mm Leiterbahnenabstand (SL8 I) (s. Abbildung 6.7 a.)) eine Leiterbahnendicke von 0,2 mm und einen Leiterbahnenabstand von 0,3 mm (SL6 I)(s. Abbildung 6.7 b.)) aufwies.

Trotz der durchgeführten Maßnahmen kam es im Ergebnis immer noch zu einem Abfall des Sensorsignals bzw. zu einer instabilen, nicht reproduzierbaren Kennlinie. Die Ausnahme bildete hier das Sensorlayout SL6 I, bei dem die durch das Absinken der Kennlinine auftretende Streuung geringer ausfiel.

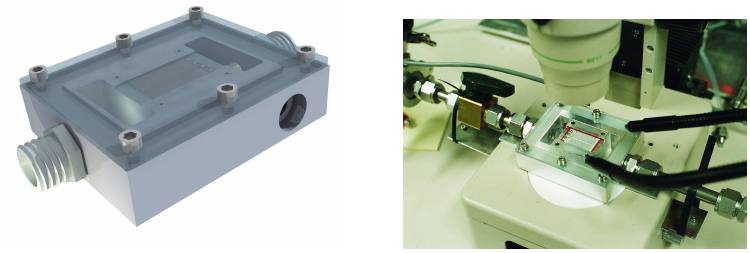


(a) *SL6 I* (b) *SL8 I*

Abbildung 6.7.: Verwendete Sensorlayouts

Mikroskopexperiment: Für die Untersuchung der oben genannten Sensoraktivität und des Verhaltens des Elektrolyten auf dem Substrat wurde eine Messzelle konstruiert und gebaut, die eine direkte Betrachtung der am Sensor stattfindenden Vorgänge durch ein Mikroskop ermöglichte. Letzteres war erforderlich, da die Kammstruktur der Elektroden und somit der zu untersuchende Bereich in der Größenordnung von $\leq 500\,\mu m$ lag. Zudem konnte

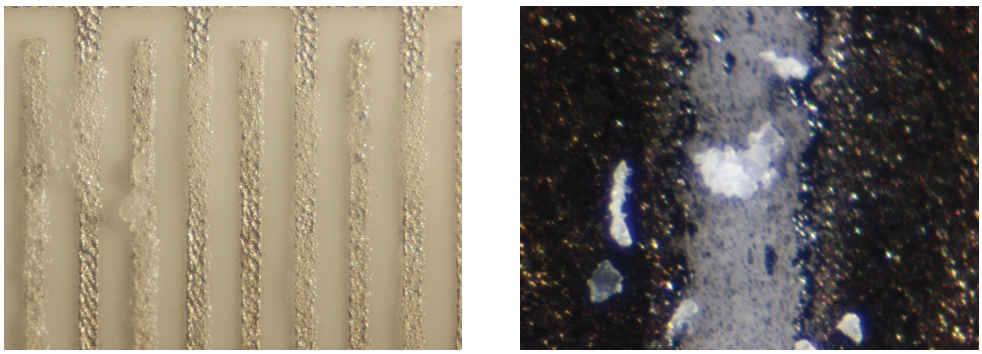
so erstmals im Unterdruck direkt die Reaktion beobachtet und über eine am Mikroskop angebrachte Kamera dokumentiert werden.



(a) (b)

Abbildung 6.8.: Mikroskopmesszelle

In Abbildung 6.8 ist die verwendete Messzelle noch einmal dargestellt. Bei der Konstruktion wurde ebenso wie schon bei der *Labormesszelle I* darauf geachtet, dass der Strömungsquerschnitt über dem Sensor 1 mm betrug, um so die erforderlichen Geschwindigkeiten (s. Tabelle 6.1) zu erreichen. Des Weiteren musste die Messzelle so beschaffen sein, dass sich der Sensor über den gesamten einstellbaren Bereich des Mikroskops in dessen Fokus befand.



(a) (b)

Abbildung 6.9.: Bilder des coulometrischen Sensors unter der Mikroskopmesszelle

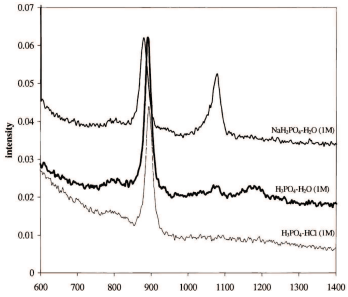
Im Verlauf des Experimentes konnte festgestellt werden, dass sich insbesondere bei hohen Frostpunkten des Trägergases kristalline, teilweise „schaumartige“ Ablagerungen auf den Anoden bildeten (s. Abbildung 6.9 a.) und b.)), wobei sich letztere auch bei ausgeschaltetem Sensor nicht wieder „auflösten“(s. Abbildung 6.9 a.)). Die Tatsache, dass diese Kristalle entstehen, könnte als Konsequenz die Reduktion der Menge an aktivem Phosphoranhydrid zur Folge haben und somit den beobachteten Abfall des Sensorstromes über mehrere Stunden hinweg erklären. Ursächlich für das Entstehen der Kristalle könnte die elektrolytische Umsetzung des Wassers am coulometrischen Sensor selbst sein, wie sie auch in Abschnitt 3.2.1 beschrieben wird. Demnach entstehen bei der Dehydration von H_3PO_4

die Anhydride $H_4P_2O_7$, HPO_3 und bei völliger Austrocknung P_2O_5. Mit dieser Reaktion einhergehend steigt der spezifische Widerstand an, wobei letzteres P_2O_5 oder Phosphorpentoxid den höchsten mit ca. $3 \cdot 10^{11}\,\Omega$cm besitzt. Nach Czuha Jr. u. a. (1962) wird der Ladungstransport während der Elektrolyse vornehmlich durch H^+-Ionen gewährleistet, während die PO_3^--Ionen aufgrund ihrer geringen „Beweglichkeit“ nur wenig hierzu beitragen. Die genannte Trägheit zusammen mit der Tatsache, dass an der Anode aufgrund der Elektrolyse P_2O_5 entsteht (s. Gleichung 3.7), könnte die Akkumulation von P_2O_5 bis hin zu Kristallen erklären. Diese Annahme wird durch die beobachtete Regeneration des Sensors gestützt, da ein Vorliegen von reinen P_2O_5-Kristallen bei Abschalten der Sensorspannung bzw. beim Kontakt des Sensors mit irdischer Umgebungsfeuchte (Normaldruck) dazu führt, dass Phosphorpentoxid zu Orthophosphorsäure oder einer ihrer Anhydride hydriert, somit dem ursprünglichen Kreislauf wieder zur Verfügung steht. Dennoch blieben einige der Ablagerungen auch nach dem Ausbau aus der Messzelle erhalten. Vermutlich handelte es sich dabei nicht um reines P_2O_5, sondern um eine Verbindung des Anhydrits mit mehreren unbekannten chemischen Substanzen, die neben Platin bei der Herstellung der Sensoren verwendet wurden.[2]

Um den Ursprung der Verunreinigung festzustellen und ggf. Rückschlüsse auf eine veränderte Herstellung der Sensoren zu ziehen, wurden die Rückstände mittels Raman- und Massenspektrometer untersucht. Die Ergebnisse der Analyse mittels eines Ramanlasers sind in Abbildung 6.10 c.)) dargestellt. Dabei wurde so vorgegangen, dass als Referenz zunächst die Einzelspektren von Phosphorpentoxid (blau), von Phosphorsäure (grün) und der Platinelektrode (schwarz) aufgenommen und anschließend sowohl die Kristalle auf einen Glasträger als auch die Kristalle auf den Sensorchip untersucht wurden. Die Einzeluntersuchungen von P_2O_5 und H_3PO_4 stimmen hierbei gut mit den Literaturwerten überein (s. Abbildung 6.10 a.), b.)). Allerdings konnten bei der Untersuchung der Kristalle sowohl auf einem Glasträger (rot) als auch auf den Sensoren selbst (cyan) neben Phoshphorsäure keine weiteren Bestandteile identifiziert werden, da es zu Fluoreszenz besonders im Bereich oberhalb von $1000\,1/cm$ kam. Die massenspektrometrische Untersuchung[3] zeigte neben den zu erwartenden Elementen Phosphor und Sauerstoff auch eine erhöhte Menge an Kohlenstoff innerhalb der Ablagerungen. Bei Erhöhung der Anregungsspannung (s. Abbildung 6.10 d.)) konnten zusätzlich, neben den Elementen des Glasträgers, Titanium und Fluor gefunden werden, wobei letzteres von der verwendeten Beschichtung der Messzelle bzw. der Membran selbst stammen könnte. Fluor im elektrolytischen Kreislauf (s. Abschnitt 3.2.1) kann dahingehend

[2] Der Sensorchip wird im Dickschichtverfahren hergestellt, wobei die Platinpaste auf das Trägersubstrat im Siebdruck aufgebracht wird. Die genaue Zusammensetzung der verwendeten Pt-Paste (zum Zeitpunkt des Experimentes Heraeus $C\,3605\,S$), genauer, der darin enthaltenen Fritte, ist Firmengeheimnis des jeweiligen Herstellers.

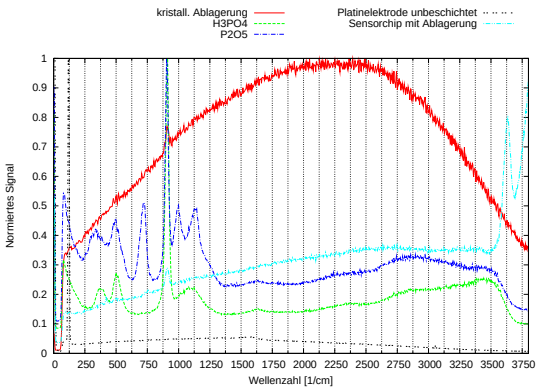
[3] goldbedampft, Beschleunigungsspannung:10 kV



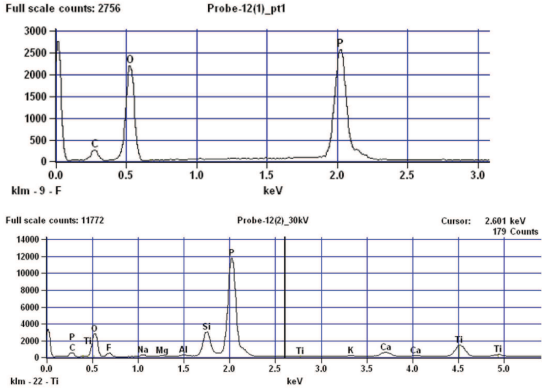
(a) *Ramanspektrum u.a. von Phosphorsäure (nach Cherif u. a. (2000))*

Wavenumber [1/cm]	Intensity	Mode	Species
1250	weak	P-O-H	H_3PO_4
1165	strong	νP-O (A)	H_3PO_4
1007	strong	νP-$(OH)_3$ (E)	H_3PO_4
885	weak	νP-$(OH)_3$ (A)	H_3PO_4
1230	weak	δP-O-H	$H_2PO_4^-$
1159	strong	νPO_2 (B)	$H_2PO_4^-$
1072	strong	νPO_2 (A)	$H_2PO_4^-$
947	strong	νP-$(OH)_2$ (B)	$H_2PO_4^-$
878	strong	νP-$(OH)_2$ (A)	$H_2PO_4^-$

(b) *Bereiche von Phosphorsäurespektren und Spektren von Dihydrogenphosphat-Ionen (Quelle: Nart u. Iwasita (1992) nach Arbeiten von Chapman u. Thirlwell (1964))*



(c) *Zusammenstellung von Ramanspektren einzelner auf dem coulometrischen Sensor befindlicher Stoffe und der kristallinen Ablagerungen*



(d) *Ergebnis der massenspektroskopischen Untersuchung der kristallinen Ablagerungen*

Abbildung 6.10.: Raman- und Massenspektren vom coulometrischen Sensor mit kristallinen Ablagerungen

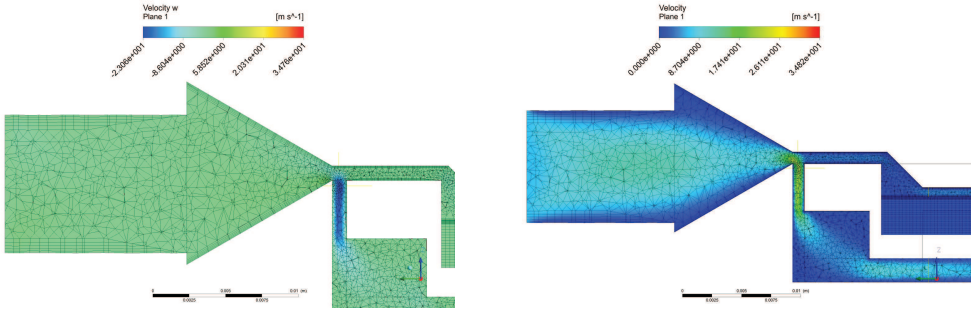
eingreifen, dass hygroskopischer Fluorwasserstoff (Flusssäure) zusammen mit Perphosphorsäure entsteht gemäß,

$$2\,H_3PO_4 + F_2 = H_4P_2O_8 + 2\,HF \tag{6.2}$$

$$H_4P_2O_8 + H_2O = H_3PO_5 + H_3PO_4 \quad , \tag{6.3}$$

die im Weiteren, begünstigt durch die hohe Wasserstoffionenkonzentration, eine Hydrolyse zu den bereits bekannten Anhydriden zur Folge haben kann (Fichter u. Bladergroen 1927). Die Herkunft des Kohlenstoffs konnte nicht abschließend geklärt werden, jedoch könnte ein in der Messzelle verwendetes Silikon dieses Ergebnis verursacht haben.

Numerische Simulation der Labormesszelle I Neben dem beschriebenen Abfall des Sensorsignals war auch dessen fehlende Reproduzierbarkeit Teil der Untersuchungen. Zusätzlich zu den bereits dargestellten Maßnahmen für den Ausschluss des Messaufbaus als Fehlerquelle wurden in einem nächsten Schritt die Strömungsverhältnisse der verwendeten *Labormesszelle I* näher untersucht. Die bisherigen Betrachtungen gingen davon aus, dass die errechneten Strömungsgeschwindigkeiten über der Membran erreicht wurden oder zumindest einen bei jedem Versuch konstanten Wert annahmen. Wäre das nicht der Fall, so würde dies auch einer Abnahme bzw. Zunahme des Sensorsignals bzw. dessen mangelnde Reproduzierbarkeit nach sich ziehen. Aufgrund der Konstruktion war eine messtechnische Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeiten nicht möglich, weshalb neben der in Kapitel 7 beschriebenen numerischen Simulation des diffusiven Transportes von Wasserdampf durch eine Membran auch die Strömungsverhältnisse der *Labormesszelle I* untersucht wurden. Für eine detaillierte Auflistung der getroffenen Annahmen, der Gitternetz- und Strömungsgebietsunabhängigkeitsanalyse sowie der verwendeten Randbedingungen sei hier auf das entsprechende Kapitel im Anhang verwiesen.

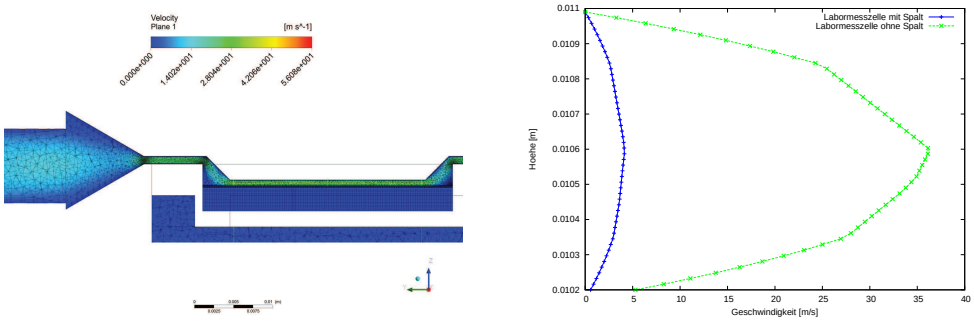


(a) *Konturplot der Strömungsgeschwidigkeit in y-Richtung für den worst-case-Fall*

(b) *Konturplot der Strömungsgeschwindigkeit in z-Richtung für den worst-case-Fall*

Abbildung 6.11.: Konturplots der numerischen Simulation der *Labormesszelle I*

In Abbildung 6.11 sind Ergebnisse der Simulation dargestellt. Darin wird deutlich, dass es aufgrund der für die *Labormesszelle I* aufgestellten Forderung nach einer Einbaubarkeit des kompletten HUM-Sensors in die Messzelle [AF2] zu enormen Abweichungen der Strömungsgeschwindigkeit über der Membran kommen kann. Der Grund hierfür sind entstehende Spalte zwischen HUM-Gehäuse und Deckel der *Labormesszelle I*, die aus den Fertigungs- und Einbautoleranzen für das Einfügen bzw. Herausnehmen entstehen. Bereits Spalte von $\leq 0{,}5\,\text{mm}$ führen zu signifikanten Abweichungen in der veranschlagten Strömungsgeschwindigkeit. Abbildung 6.11 b.) zeigt den Geschwindigkeitsverlauf in z-Richtung für den als worst-case angenommenen Fall eines Spaltes von 1 mm. Gut erkennbar ist hierbei die starke vertikale Strömungsbewegung am Spalt und der dadurch entstehende Volumenstrom entlang der Unterseite des HUM-Gehäuses.



(a) *Konturplot der Strömungsgeschwindigkeit unter ideal angenommenen Bedingungen, d. h. ohne Spalt*

(b) *Strömungsgeschwindigkeiten über der Membran*

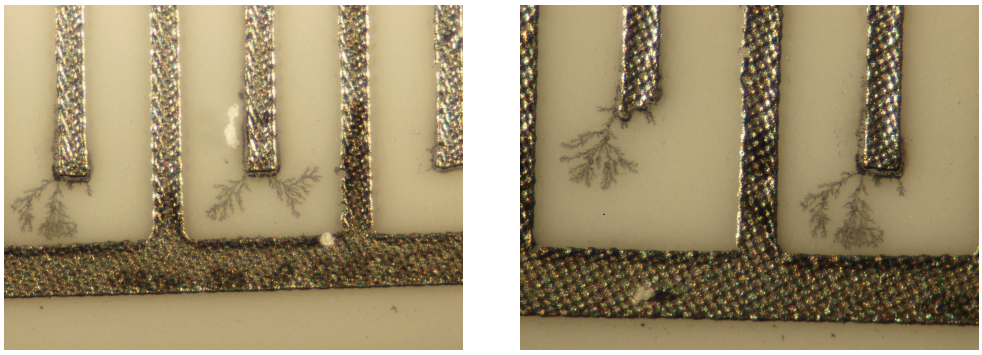
Abbildung 6.12.: Ergebnisse der numerischen Simulation von *Labormesszelle I*

Abbildung 6.12 a.) zeigt den Idealfall bei ungestörtem Strömungsverlauf. Vergleicht man den worst-case Fall mit dem des idealen, so kann im Mittel über den gesamten Querschnitt mit einem Geschwindigkeitsunterschied von ca. 25 m/s (27,3 m/s im Vgl. zu 3 m/s) gerechnet werden (s. Abbildung 6.12 b.)).
Die Tatsache, dass ein möglicher Spalt geringere Abmaße bei den Versuchen aufgewiesen haben könnte als bei der Untersuchung angenommen, führt dennoch zu dem Schluss eines starken möglichen Einflusses des Spaltes auf die Strömungsgeschwindigkeit. Da diese hier als Kalibrationsreferenz dient, wurde entschieden, vom bisherigen MGSE-Konzept der Einbaubarkeit [AF2] abzugehen und die Messzelle konstruktiv so zu gestalten, dass das Trägergas keine andere Möglichkeit besitzt, als über die Membran zu fließen (s. *Labormesszelle II*).

6.1.1.2. Elektrochemische Migration

Neben den beschriebenen Problembereichen bzgl. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Sensoren ergab sich das Problem, dass deren Standzeit respektive Lebensdauer durch „elektrochemische Migration“ (engl.: „conductive anodic filament growth“) begrenzt wurde. Dieses vor allem bei Leiterplatten und elektronischen Komponenten auftretende Phänomen bewirkt einen Kurzschluss zwischen zwei benachbarten Leiterzügen, welcher zur Zerstörung der betreffenden Bauteile führen kann. Ursächlich hierfür ist das Lösen von Metallionen aus der Anode aufgrund von Wechselwirkungen der bewegten Ladungsträger mit dem Kristallgitter (Lienig u. Jerke 2002) bzw. aufgrund von Fehlstellen und sogenannten ad-Atomen (abgeschiedene Substanzen) (Schmitt-Thomas u. a. 1995). Nach Lienig u. Jerke (2002) werden insbesondere Metallionen an den Korngrenzen herausgelöst, die dann im elektrischen Feld zur Kathode wandern und sich dort an mikroskopisch kleinen Metallspitzen abscheiden (Schmitt-Thomas u. a. 1995). Die Anlagerung erfolgt sukzessive, so dass es zur Ausbildung

von dendritischen Strukturen kommt, die von der Kathode zur Anode wachsen (s. Abbildung 6.13).



(a) (b)

Abbildung 6.13.: Elektrochemische Migrationserscheinungen am coulometrischen Sensor

Das Abscheiden der Metallionen an der Kathode erfolgt nach Schmitt-Thomas u. a. (1995) bei geringer Ionenkonzentration bevorzugt an Stellen hoher Feldstärke, d. h. an scharfen Ecken der Leiterbahnen, an denen es zum Ausbau von Gitterstörungen, Mikrorauheiten und schlussendlich zum Aufbau von Dendriten kommt. Als Voraussetzung für das Herauslösen der Metallionen wird in der Literatur die Anwesenheit von wenigen Monolagen Wasser in Verbindung mit einem „Metallisierungswerkstoff“ (Silber, Kupfer, Zinn, etc.) genannt (Schmitt-Thomas u. a. 1995) bzw. bei elektrochemischer Migration von Edelmetallen die zusätzliche Präsenz von Chloridverbindungen.

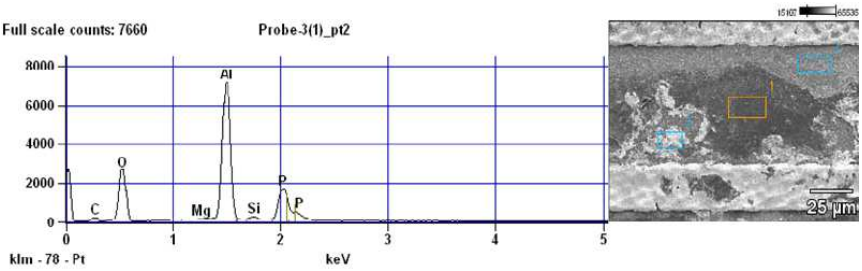


Abbildung 6.14.: Massenspektrometrische Untersuchung der dendritischen Ablagerungen auf den coulometrischen Sensorchip

Die massenspektrometrische Untersuchung (s. Abbildung 6.14) zeigte jedoch, dass letztere im Spektrum nicht oder unterhalb der Detektionsgrenze vorhanden war. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei IC-Bauteilen beobachtet, bei denen migrationsschwache Verbindungen (Au-Pt, Au-Pb) Verwendung fanden, wobei Harsányi (1993) hier als Ursache Metallionen aus Oxidverbindungen (Bi, Cu, Pb und Fe) eines Dielektrikums identifizierte. Nach Harsányi (1993) liegen dem Herauslösen folgende Reaktionen zu Grunde:

a.) Kathode

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \tag{6.4}$$

b.) Redoxreaktion zwischen Wasserstoffionen und Metalloxydkomponenten des Dielektrikums

$$MeO + 2H^+ + H_2O \tag{6.5}$$

$$\text{oder} \quad Me_2O + 2H^+ \rightarrow 2Me^+ + H_2O \tag{6.6}$$

$$\text{oder} \quad Me_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Me^{3+} + 3H_2O \tag{6.7}$$

c.) Metallionen, die an die Kathode migrieren

$$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me \tag{6.8}$$

Der Ursprung der Oxidverbindungen sind meist Sinterhilfen, die bei der Dickschichttechnik verwendet werden. Nach den in Abbildung 6.14 dargestellten Ergebnissen käme als mögliche Oxidverbindung die von Silizium oder Magnesium in Frage.
Aufgrund der Funktionsweise des coulometrischen Sensors kann jedoch das Vorhandensein von Wasser und damit die Ursache des Herauslösens der Metall- bzw. Metalloxidionen nicht verhindert werden. Dies ist aber nach Aussage von Schmitt-Thomas (2009) die einzige Möglichkeit, um elektrochemische Migration auf Dauer zu verhindern. Für den coulometrischen Sensor bleibt daher nur noch die Möglichkeit, das dendritische Wachstum in seiner Geschwindigkeit durch verschiedene Maßnahmen zu verlangsamen. So beschreibt Lienig u. Jerke (2002), dass das Herauslösen der Metallionen entscheidend von der Korngrenzenverteilung innerhalb des Leiterbahnenwerkstoffes abhängt. Die Migration kann demnach verlangsamt werden, wenn der mittlere Korndurchmesser die Leiterbahnenbreite übertrifft. Eine weitere Möglichkeit ist das Beschichten der Leiterbahnenzwischenräume, so dass entstehende Mikrorauheiten, an welchen sich dendritische Strukturen bilden, verhindert werden können. Ein nächster, bisher kaum verfolgter Ansatz ist das Umpolen der Elektroden und als solches die Verhinderung eines kontinuierlichen Gleichgewichtszustandes beim Herauslösen von Metallionen, der einer Brückenbildung entgegenwirkt.

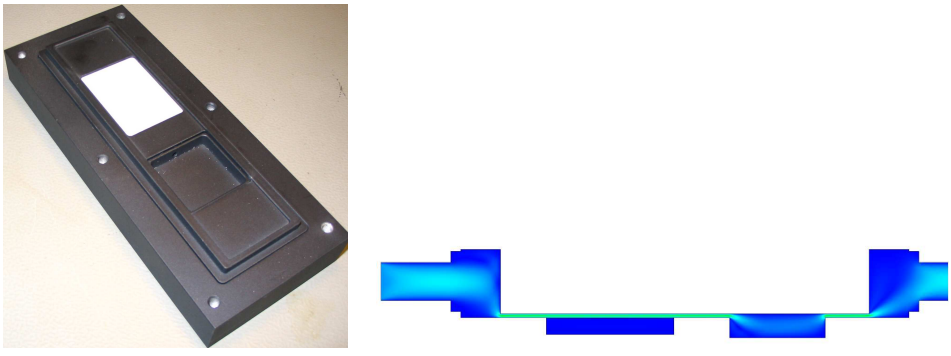
6.1.1.3. Ergebnisse und abgeleitete Konsequenzen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der im Abschnitt 6.1.1 durchgeführten Untersuchungen und die daraus entstehenden Konsequenzen für die weitere Entwicklungsarbeit erläutert. Aus den Untersuchungen, die mittels des Mikroskopes bzw. der Spektrometer durchgeführt wurden, ergab sich zum einen die Notwendigkeit, einen Verlust von aktivem Anhydrid durch Kristallbildung zu verhindern und so einem Absinken des Sensorsignals entgegenzuwirken. Zum anderen musste eine Verunreinigung des Elektrolyten durch Sinterhilfen verhindert werden. Für die weitere Untersuchung wurden folgende Maßnahmen ergriffen:

M1 Erneute Untersuchung der nötigen Elektrolytmenge, die für eine korrekte Funktion der Sensoren nötig ist. Unter Normalbedingungen, d. h. Normaldruck- und -temperatur wurde dies bereits durchgeführt und bei den bisherigen Versuchen auch angewendet (Hübert u. Lorenz 2005, 2006a). Durch die allgemeine Verringerung an Elektrolyt auf dem Sensor könnte die Bildung von Kristallen verhindert und somit eine stabile Kennlinie erreicht werden. Als Konsequenz erfolgte die Untersuchung der Beschichtung der Sensoren mit einem Phosphorsäure-Aceton-Gemisch (1:7;1:10; etc.).

M2 Die Versuche mit dem Sensorlayout *SL6 I* zeigten, dass die Kennlinie deutlich weniger Streuung aufwies als Sensorlayout *SL8 I*. Es ist daher zu vermuten, dass der Leiterbahnenabstand Auswirkung auf die Qualität des Signals bzw. auch auf die Kristallbildung hat. Daher erfolgte der Entwurf und der Druck neuer Sensorlayouts mit engeren Elektrodenabständen (100 µm, 200 µm, 300 µm, 400 µm).

Als weitere Konsequenz der Versuche wurde eine neue Labormesszelle konstruiert und gefertigt, die eine konstante Strömungsgeschwindigkeit über der Membran garantierte und so eine konstante Referenz für die Kennlinien ermöglichte. Die Messzelle ist in Abbildung 6.15 dargestellt.



(a) (b)

Abbildung 6.15.: Labormesszelle II

Größte Änderung im Vergleich zu *Labormesszelle I* ist der Verzicht auf das HUM-Gehäuse. Stattdessen werden die Sensoren einzeln in die dafür vorgesehenen Kammern eingebaut

und betrieben (in Abbildung 6.15 a.) befindet sich der coulometrische Sensor unterhalb der weißen Membran. Auf das gezeigte Unterteil wird ein Deckel mit dem Eingangs- und Ausgangskanal aufgesetzt und verschraubt).
Die Schlussfolgerungen zur Lebensdauer bzw. zur elektrochemischen Migration waren:

M3 Einhergehend mit dem Druck neuer Sensoren sollten die Korngrenzen der verwendeten Platinpaste größer sein als die der Breite der aufgebrachten Leiterbahnen.

M4 Der Druck der Sensoren erfolgt basierend auf den Erfahrungen der TU Dresden mit FIPEX[4] in einem Verfahren bei dem teilweise die Elektroden doppelt aufgebracht wurden, um so eine höhere Beständigkeit der Elektroden am Substrat zu erreichen und das Herauslösen von Sinterhilfen möglichst zu verhindern. Des Weiteren wurden die Lötpads durch eine Goldbeschichtung haltbarer gemacht.

M5 Um hohe Stromdichten und damit die Begünstigung elektrochemischer Migration zu verhindern, erfolgte die Abrundung der zuvor eckigen Leiterbahnen.

M6 Durch Umpolen soll die Geschwindigkeit der elektrochemischen Migration gebremst und zudem das einseitige Bilden von Anhydrid-Kristallen an der Anode verhindert werden.

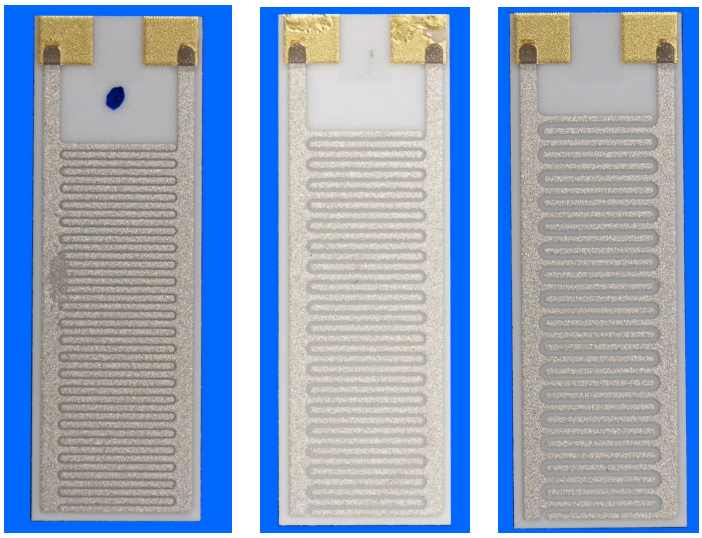
M7 Eine Serie der neuen Sensoren beinhaltetet auch Barrieren in den Elektrodenzwischenräumen, die Migration erschweren und ein „Wandern“ der Säure verhindern.

In Abbildung 6.16 ist eine Auswahl der im Zuge eines ZIM-Projektes mit der TU Dresden gefertigten Sensoren dargestellt, die unter Berücksichtigung der oben genannten nötigen Maßnahmen ([M2]–[M7]) hergestellt wurden. Einzig [M3] konnte nicht umgesetzt werden, da die Möglichkeit derart dünne Leiterbahnen fehlerfrei zu drucken, nicht gegeben war.
Anmerkung: Die in den folgenden Abschnitten aufgeführten Ergebnissen wurden, als Folge der Neubewertung der ExoMars Mission, im Rahmen des TransQuer-Projektes HUMITRACE gesammelt, auf das im Abschnitt 6.5 näher eingegangen wird. Die im MiniHUM-Projekt mit den Maßnahmen ([M1]–[M7]) gesammelten Erkenntnisse wurden darin parallel mit dem bestehenden MiniHUM-Versuchsaufbau (s. Kapitel 5) untersucht und getestet. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt erläutert.

6.1.2. Ergebnisse und Charakteristik bei Marsatmosphärendruck und Normaltemperatur

Aus den im vorherigen Abschnitt genannten Maßnahmen wurde ein neues Testprogramm erarbeitet, aus welchem die geeignetsten Sensoren evaluiert werden sollten. Insgesamt erfolgte ein Test mit:

[4] Flux-ϕ-Probe-Experiment war ein an der Universität Stuttgart und der TU Dresden entwickeltes Instrument auf der Internationalen Raumstation ISS, zur Detektion atomaren Sauerstoffs im niedrigen Erdorbit. Der Sensor selbst beruht auf der Festkörperelektrolyse, dessen Elektroden ebenso wie die des coulometrischen Sensors in Dickschichttechnik auf ein Keramiksubstrat aufgebracht wurden.



(a) *SL4 II Elektrodenfläche* 153 mm^2, *Elektrodenlänge* 350 *mm*

(b) *SL5 II Elektrodenfläche* 158 mm^2, *Elektrodenlänge* 300 *mm*

(c) *SL6 II Elektrodenfläche* 164 mm^2, *Elektrodenlänge* 274 *mm*

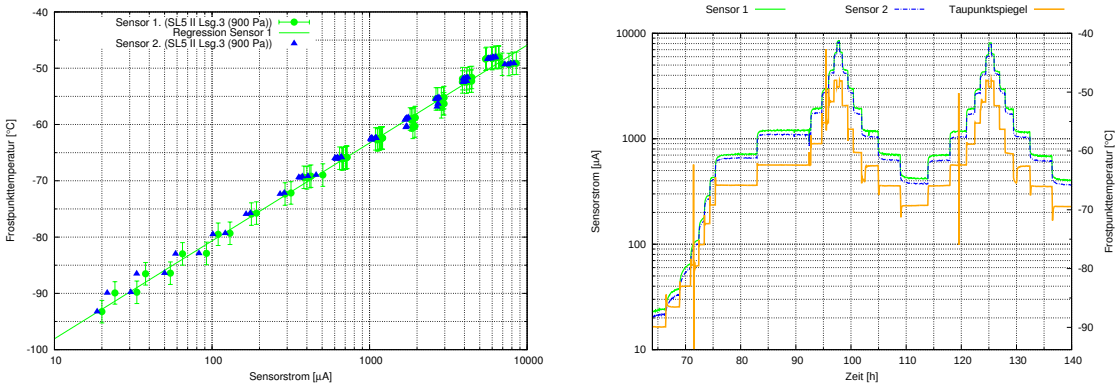
Abbildung 6.16.: Darstellung neu entwickelter Sensorlayouts

- vier verschiedenen Sensorlayouts [M2–M5;M7], die in jeweils drei verschiedenen Druckverfahren aufgebracht wurden:
  - SL4 II Elektrodenfläche 153 mm^2, Elektrodenlänge 350 mm
  - SL5 II Elektrodenfläche 158 mm^2, Elektrodenlänge 300 mm
  - SL6 II Elektrodenfläche 164 mm^2, Elektrodenlänge 274 mm
  - SL7 II Elektrodenfläche 165 mm^2, Elektrodenlänge 248 mm
- fünf verschiedenen Phosphorsäure-Aceton-Gemische. Die Konzentration der Phosphorsäure variierte demnach von *Lösung I* mit der höchsten Konzentration an H_3PO_4 bis hin zu *Lösung V* mit der niedrigsten [M2],
- Die Periodenlänge der Umpolung wurde in einem Bereich von 2 Hz bis 0,001 Hz variiert [M6].

Durch die oben beschriebenen Änderungen sowohl des Sensorlayouts als auch der Beschichtung sowie der Betriebsart konnte der im Abschnitt 6.1.1 beschriebene Abfall des Sensorstromes verhindert werden. Des Weiteren wurde durch die Verwendung von Wechselspannung erreicht, dass die Reproduzierbarkeit des Sensorsignals sowie die Reaktionsgeschwindigkeit entschieden verbessert werden konnte.

Nachfolgend sind die Ergebnisse für das Sensorlayout SL5 II/*Lösung III* unter 24 V Wechselspannung aufgeführt. Die genannten Parameter stellten hierbei aus den untersuchten Größen ein Optimum dar, beispielsweise

- hat eine Änderung des Elektrodenabstandes keinen Einfluss auf die Höhe des Messsignals, jedoch verursacht ein kleinerer Elektrodenabstand mitunter deutlich geringere Standzeiten,
- hat eine Änderung der Beschichtung einen signifikanten Einfluss auf das Sensorsignal, d. h. das Signal und einhergehend der Signalhub wird mit sinkender Konzentration geringer,
- führt eine geringere Konzentration zu einer größeren Streuung der Messwerte; dem kann wiederum entgegengewirkt werden, indem ein kleiner Elektrodenabstand verwendet wird (s. jedoch 1. Punkt),
- liefert eine geringere Konzentration im unteren Feuchtebereich gleiche bis schnellere Einstellwerte als höhere Konzentrationen, jedoch führt sie bei höheren Frostpunkttemperaturen ($\geq -40\,°C$ FP) zu deutlich längeren Einstellzeiten und zu einer größeren Streuung der Messwerte.

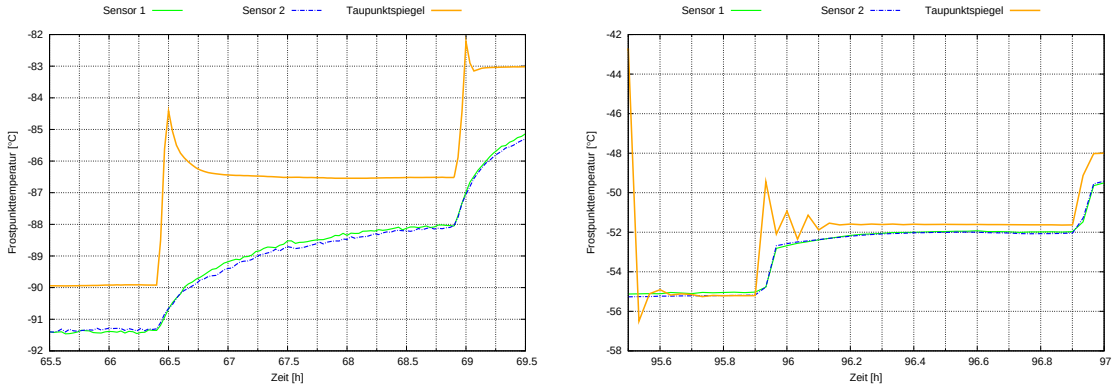


(a) (b)

Abbildung 6.17.: Sensorsignal zweier Sensoren mit Layout *SL5 II* und Lsg.3 bei 900 Pa zusammen mit transientem Verlauf (Ausschnitt) des Sensorstromes

Die Ergebnisse für das Sensorlayout SL5 II/*Lösung III* für 900 Pa sind in den Abbildungen 6.17 dargestellt. Dabei wurde in neun Zyklen die Frostpunkttemperatur in 10 K FP Schritten zwischen 277 K FP und 208 K FP bei Normaldruck variiert, was bei 900 Pa einem Bereich von ca. 224 K FP–180 K FP entspricht. Die Gesamtdauer entsprach 217 Stunden, wobei es zu keinem signifikanten Abfall der Kennlinie kam. Der Volumenstrom betrug pro Sensor im Mittel 10,3 Nl/h. Für die Versuche wurde eine Membran mit 1 µm Porendurchmesser und 0,2 mm Dicke eingesetzt.
Abbildung 6.17 a.) zeigt die Kennlinie bei einem Umgebungsdruck von 900 *Pa* und Normaltemperatur, deren Verlauf auf den logarithmischen Zusammenhang zwischen Partialdruck und der hier gewählten Frostpunkttemperatur als Ordinatenwert zurückzuführen ist. Die aufgeführten Fehlerbalken markieren die in Anforderung [HUM-MIN-80] genannten

±2 K FP Genauigkeit. Gut zu sehen ist, dass der Sensor, gemessen an der Regressionskurve, innerhalb des Grenzwertes bleibt. Für einen besseren Vergleich wurden zusätzlich die Ergebnisse eines zweiten Sensors, der unter den gleichen Bedingungen getestet wurde, mit dargestellt. Dieser bleibt ebenfalls in dem geforderten Genauigkeitsbereich. Zudem besitzt er sehr gute Übereinstimmung mit der Kennlinie von Sensor 1. Die mittlere Abweichung von der Gesamtkennlinie beider Sensoren beträgt ca. ±0,8 K, wobei die größten Abweichungen im unteren Feuchtebereich bei 191 K FP mit 1,6 K FP bestehen. Auffällig ist auch, dass trotz der Messwertaufnahme über mehrere Zyklen, bei denen die Feuchtewerte mehrmals von niedrigen zu hohen Frostpunkten bzw. in die andere Richtung variiert wurden(s. Abbildung 6.17 b.)), keine Auswirkungen in Form einer Hysterese erkennbar sind, wie sie beispielsweise bei kapazitiven Feuchtesensoren vorkommt. Allerdings gilt dies nur für Kurzzeittests bis 250 Stunden; Langzeittests müssen dies noch bestätigen.



(a) *Feuchtesprung von 184 K FP auf 187 K FP*

(b) *Feuchtesprung von 218 K FP auf 222 K FP*

Abbildung 6.18.: Ausschnitt aus Abbildung 6.17 mit Bereichen einzelner Feuchtesprünge

Bezüglich der Einstellzeiten des Sensors ergibt sich ein differenziertes Bild, wobei hierfür der transiente Verlauf des Sensorstromes aus Abbildung 6.17 b.) auf zwei Bereiche mit unterschiedlichen Feuchtesprüngen in Abbildung 6.18 vergrößert und die Sensorströme mit der in Abbildung 6.17 a.) gezeigten Regressionsfunktion in einen äquivalenten Frostpunkt umgerechnet wurden. Demnach hat ein Absinken der Frostpunkttemperatur einen Anstieg der Einstellzeit (t90) zur Folge. So beträgt sie für einen Feuchtesprung um 5 K FP von 184 K FP auf 187 K FP (s. Abbildung 6.18 a.)) bei ca. 25°C Umgebungstemperatur 53 Minuten; für einen Feuchtesprung von 218 K FP auf 222 K FP (s. Abbildung 6.18 b.)) nur 6 Minuten. Allerdings beinhaltet diese Zeit auch den allgemeinen Ausgleich, dem die gesamte Versuchsanlage durch Sorptions- bzw. Desorptionsprozesse unterliegt. Der betrachtete Fall beim Feuchtesprung von 184 K FP auf 187 K FP bedeutet einen Anstieg des Volumenmischungsverhältnisses von 0,18 ppm_v auf 0,32 ppm_v, woran deutlich wird, dass selbst eine Sorption

von wenigen Wassermolekülen an den Rohrleitungen der Versuchsanlage, in eine signifikante Vergrößerung der Einstellzeit (t90) am Sensor resultiert.

6.1.3. Druckabhängigkeit des coulometrischen Sensors

Neben der Kennlinie bei marsatmosphärem Druck wurde im selben Versuch auch die Charakteristik bei Normaldruck und -temperatur untersucht.

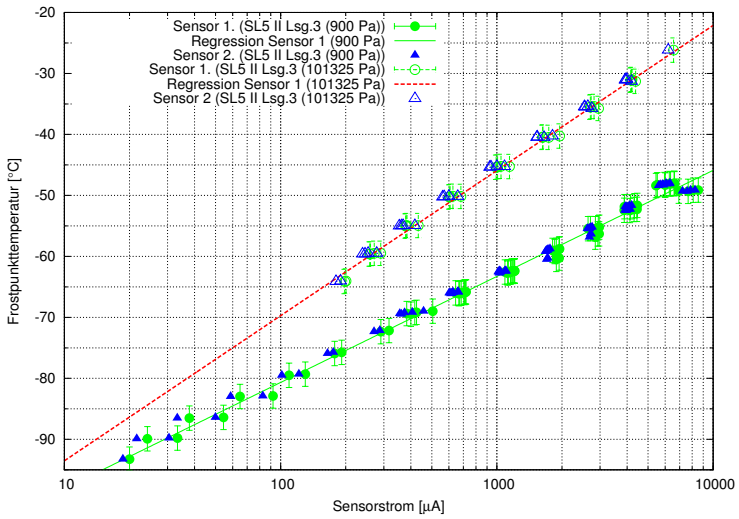
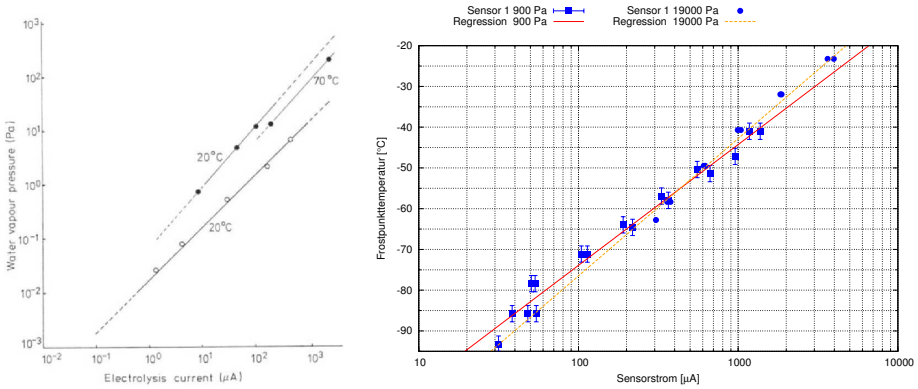


Abbildung 6.19.: Sensorsignal zweier Sensoren mit Layout *SL5 II* und Lsg.3 bei 900 Pa und 101325 Pa

Die Ergebnisse in Abbildung 6.19 zeigen, dass der Sensor unter Normaldruck eine geringere Empfindlichkeit aufweist als dies bei 900 Pa der Fall war. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die deutlich geringere Teilchenstromdichte respektive der spezifischen Massenstrom, der pro Zeiteinheit auf diffusivem Wege transportiert werden kann. Nimmt man vereinfacht ein binäres Stoffgemisch (Luft-Wasserdampf) an, so ist, wie noch in Kapitel 7 detailliert erläutert wird, der Massetransport durch Diffusion (und $\nabla p = 0$) nur abhängig vom vorhandenen Konzentrationsgradienten der Dichte und einem Proportionalitätsfaktor, dem sogenannten Diffusionskoeffizienten des Stoffgemisches (1. Fick'sches Gesetz, s. Gleichung 7.8 und 7.9). Letzterer ist unter anderem druckabhängig und kann nach Chapman-Enskog und unter Berücksichtigung des Lennard-Jones (12–6) Potentials für den hier betrachteten Fall mittels Gleichung 7.15 zu $\mathcal{D}_{\mathfrak{wa}_{101325}} = 1{,}994{\cdot}10^{5}\ \mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ für Normaldruck und $\mathcal{D}_{\mathfrak{wa}_{900}} = 2{,}246{\cdot}10^{3}\ \mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ für 900 Pa bestimmt werden. An dem Unterschied über zwei Größenordnungen wird deutlich, dass der Widerstand aufgrund der Teilchen-Teilchen-Interaktionen, dessen Ausdruck der Diffusionskoeffizient ist, mit sinkendem Druck geringer und somit die transportierte Menge an Teilchen pro Zeit größer ist. Hinzu kommt der Transport durch die Membran, der im Unterdruck nach Basanquet (s. Gleichung 7.24) aufgrund der auftretenden Kombination

von Knudsen- (s. Gleichung 7.23) und normaler Diffusion bei gleichen Konzentrationsgradienten schneller ablaufen kann.



(a) *Druckeinfluss auf das Sensorsignal nach Wiedijk (1980)(● = 101325 Pa;○ = „Vakuum“)*

(b) *Druckeinfluss auf den QSE bei 900 Pa und 19000 Pa*

Abbildung 6.20.: Druckeinfluss auf die Empfindlichkeit des Sensors nach Wiedijk (1980) und für den Fall des QSE bei 900 Pa und 19000 Pa

Der Effekt des Druckes auf die Empfindlichkeit des Sensors wurde auch von Wiedijk (1980) festgestellt (s. Abbildung 6.20 a.)), der ebenfalls mit einem planaren Sensor dessen Reaktion bei Normaldruck und im Zitat: „Vakuum“ (Wiedijk 1980) für die Leuchtmittelproduktion untersuchte.
Dass der Einfluss des Druckes auf das Sensorsignal abnimmt, ist in Abbildung 6.20 b.) zu sehen (hier in einer anderen Versuchsreihe), in welcher der Frostpunkt über dem Strom für die Fälle 900 Pa und 19000 Pa aufgetragen wurde.

6.1.4. Temperaturabhängigkeit bei Unterdruck

Nachfolgend wurde untersucht, welchen Einfluss die Umgebungstemperatur auf die Funktion des coulometrischen Sensors hat. Hierfür wurde der Versuchsaufbau in die in Abbildung 5.1 gezeigte Klimakammer eingebaut und die Kennlinie beginnend bei einer Temperatur von 298 K aufgenommen. Danach erfolgte die Absenkung der Klimakammertemperatur zunächst auf 273 K, gefolgt von einer Absenkung in 10 K-Schritten bis auf eine Temperatur von 223 K. Letztere bestimmt sich nicht aufgrund der technischen Grenze des Klimaschrankes, sondern vielmehr aus der Maßgabe eine Befrostung innerhalb der Rohrleitung bei Eintritt des Gases in die Klimakammer zu verhindern. Grund hierfür ist, dass der Druck von 900 Pa erst über den Sensoren erreicht wird; im Messaufbau vor den Messzellen ist der Druck höher, was mit einem Anstieg der Frostpunkttemperatur einhergeht. Bei den gewählten Kalibrierpunkten für die Feuchte galt es ebenfalls zu beachten, dass keine relativen Feuchten von 100 % RH erreicht wurden; so wurde beispielsweise bei einer Klimakammertemperatur von 223 K

die Feuchte in einem Bereich von 184 K FP bis 210 K FP variiert. Alle Kalibrierpunkte wurden zwei Mal angefahren. Die Temperaturmessung im Unterdruck erfolgte konduktiv mit einem Pt-100-Element, das an der Oberfläche eines nicht beschichteten coulometrischen Sensorchips innerhalb einer vierten Messzelle angebracht war. Der Druck wurde über den Messzellen erfasst.

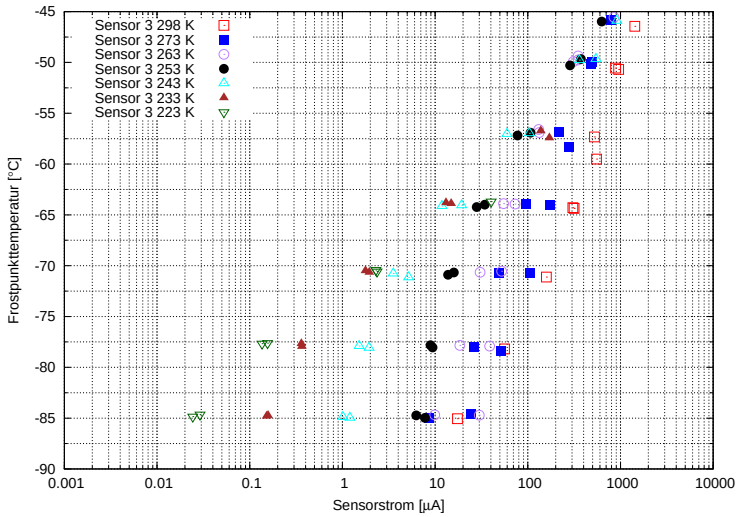
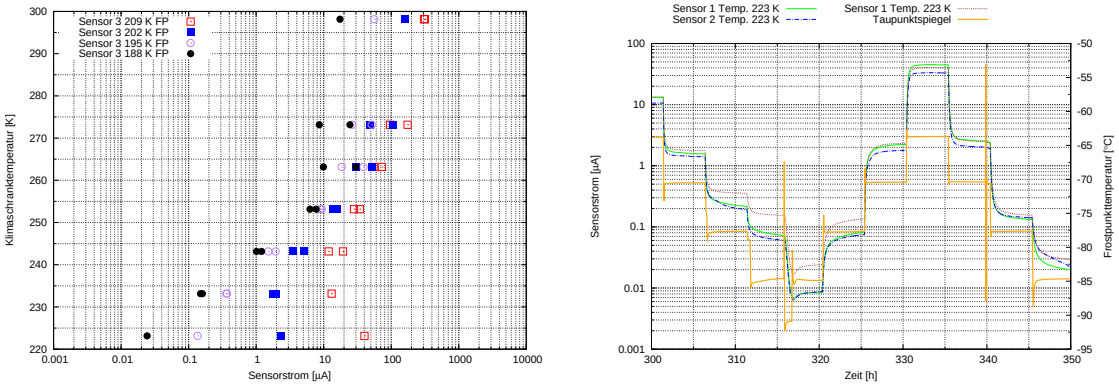


Abbildung 6.21.: Temperaturabhängigkeit der Kennlinie von Sensor 3 bei 900 Pa

In Abbildung 6.21 sind die Kennlinien des coulometrischen Sensors für die unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Entgegen dem Verhalten bei der Abnahme des Druckes nimmt mit einer Absenkung der Temperatur die Empfindlichkeit des Sensors ab, wobei es gleichzeitig zu einer Verschiebung des Sensorsignals zu sehr geringen Strömen kommt (z.B. 195 K FP bei 223 K $\rightarrow$ 0,13 µA und bei 263 K $\rightarrow$ 21 µA). Des Weiteren ist eine Hysterese bei den Temperaturen 273 K und 263 K bemerkbar, deren Ursprung wahrscheinlich auf zu geringe Haltezeiten der Feuchte zurückzuführen war, weshalb der Sensor sich nicht auf einen Endwert einstellen konnte. Die Haltezeiten wurden daraufhin bei geringeren Temperaturen verlängert.

Die oben beschriebene Abnahme des Sensorsignals folgt im Besonderen für Klimakammertemperaturen $\leq$ 263 K fast logarithmisch (vgl. Abbildung 6.22 a.)). Ursächlich hierfür könnte sein, dass das Sensorprinzip auf einer chemischen Reaktion beruht, deren Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius von der Temperatur abhängt. Der Geschwindigkeitskoeffizient einer Reaktion berechnet sich demnach mit

$$k = A_0 \, T^{\alpha} \, e^{\left(-\frac{E_A}{\Re T}\right)} \quad , \tag{6.9}$$



(a) *Punkte gleichen Frostpunktes bei unterschiedlichen Klimakammertemperaturen*

(b) *Antwortverhalten des Sensors bei 223 K*

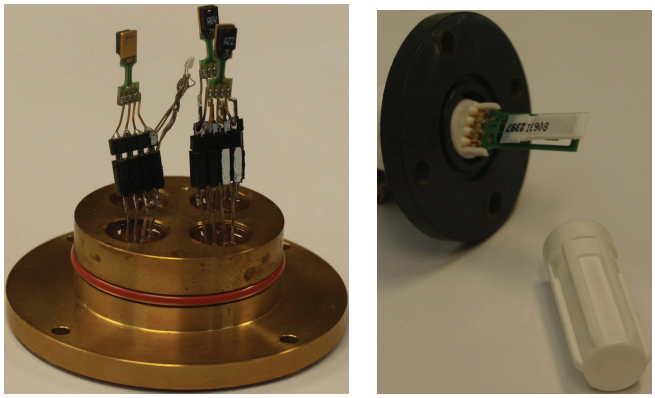
Abbildung 6.22.: Punkte gleicher Feuchte in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur und Antwortverhalten des Sensors bei 223 K

wobei A_0 ein präexponentieller Faktor, E_A die Aktivierungsenergie und α der Temperaturkoeffizient ist. Betrachtet man hingegen das Antwortverhalten der Sensoren in Abbildung 6.22 b.), so wird deutlich, dass die Reaktion auf eine Feuchteänderung nicht von der Temperatur respektive Arrhenius beeinflusst ist. Dies ist wahrscheinlich darin begründet, dass die Elektrolyse selbst, d. h. die Aufspaltung des Wassers und Bereitstellung der Elektronen, weiterhin im ausreichenden Maße und demnach unbeeinflusst der Temperatur stattfinden kann. Allerdings wirkt sich die geringere Temperatur und hiermit „Arrhenius“ sehr wahrscheinlich auf die am Sensor stattfindende Hydrolyse bzw. die Kondensationsreaktion (s. Gleichung 3.1) aus. So ist es vorstellbar, dass bei niedrigen Temperaturen der Phophorpentoxid-Anteil steigt, da die auftreffenden Wassermoleküle langsamer Phosphorpentoxid zu Metaphosphorsäure bzw. Diphosphorsäure und Phosphorsäure hydrieren. Damit kommt es wahrscheinlich auch zu einer Verschiebung hin zu einem höheren P_2O_5-HPO_3-Anteil auf dem Sensor, wobei diese beiden Anhydride höhere spezifische Widerstände besitzen (s. Abschnitt 3.2.1), was somit zu einem allgemeinen Absinken des Sensorstromes mit der Temperatur führt.

6.2. Der kapazitive Polymerfeuchtesensor

Um den Messbereich (s. Abbildung 4.2) des coulometrischen Sensors zu ergänzen, war ein weiterer Sensor basierend auf dem kapazitiven Prinzip innerhalb der HUM-Unit vorgesehen. Dabei sollte ein COTS-Sensor verwendet werden, der ebenfalls in dem bereits in Kapitel 5 beschriebenen Versuchsaufbau, jedoch in einer eigenen Messzelle, getestet wurde.

Getestete Sensoren Beruhend auf einer Vorauswahl, in welcher Parameter wie Aufbau der Elektronik, Auflösungsvermögen, Genauigkeit, Empfindlichkeit, Masse sowie Punkte wie Beschaffung (Rückverfolgbarkeit, PA/QA, etc.), verwendete Materialien etc., betrachtet wurden, erfolgte die Auswahl von Sensoren zweier Hersteller.
Der erste Sensor ist der vor allem in der Automobilindustrie eingesetzte *Sensirion SHT75* (s. Abbildung 6.23 a.)), ein digitaler Feuchtesensor mit integriertem Temperaturelement, der lt. Datenblatt (Sensirion AG 2010) in einem Bereich von 0 %RH bis 100 %RH mit einer Genauigkeit von ±1,8 %RH im Bereich zwischen 10 %RH und mit ±4 %RH an den beiden Maxima messen kann. Die maximale Einsatztemperatur wird mit 233 K bis 398 K angegeben. In einer internen Studie der ESA (Lindner 2009) konnte dieser Sensor aber auch bis Temperaturen von 183 K eingesetzt werden. Neben den technischen Daten eignet sich der Sensor auch bzgl. der schon vom Hersteller durchgeführten Tests. So liegt zum Beispiel eine ESD-Immunität nach MIL-STD 883E (3015) vor und er wurde, wenn auch nicht raumfahrtspezifisch, auf Latch-up (JEDEC 17) und Thermalzyklen (JESD22-A104-C) getestet. Die Rückverfolgbarkeit der Charge ist durch eine Lot No. sichergestellt. Laut Sensirion AG (2010) sind keine in der Raumfahrt verbotenen Materialien verbaut – das verwendete Polyimid (dessen genaue Zusammensetzung Firmengeheimnis ist) stellt aufgrund der Menge kein Ausgasungsproblem dar (Witzke 2009). Als unkritisch wurde zudem die im Sensor verbaute Elektronik bzgl. SEU, SEL und SEB bewertet (Amigues 2007).



(a) *3 Sensirion SHT75 angebracht am Deckel der Messkammer*

(b) *Rotronic Hydroclip HC2-S3*

Abbildung 6.23.: Getestete kapazitive Polymerfeuchtesensoren

Der zweite getestete Sensor war der HC2-S3 des Herstellers Rotronic (s. Abbildung 6.23 b.)). Der Sensor basiert im Gegensatz zu dem Sensirion auf einem Polymerfilmsensor, der zusammen mit einem Pt-100 Element an einen integrierten ASIC[5] angebunden ist. Die

[5]Der ASIC wurde aufgrund seines hohen Integrationsgrades als kritisches Bauteil angesehen, weshalb ein entsprechendes Testprogramm angedacht war.

Genauigkeit wird laut Datenblatt zwischen 0 % RH bis 100 % RH mit ±0,8 % RH angegeben, bei einer Einsatztemperatur zwischen 173 K und 373 K. Ähnlich dem Sensirion ist die Rückverfolgbarkeit durch eine aufgedruckte Seriennummer gegeben. Auch war es durch eine Zusammenarbeit mit dem Hersteller möglich, eine auf MiniHUM angepasste Lösung zu gestalten.

6.2.1. Temperaturabhängigkeit bei Unterdruck

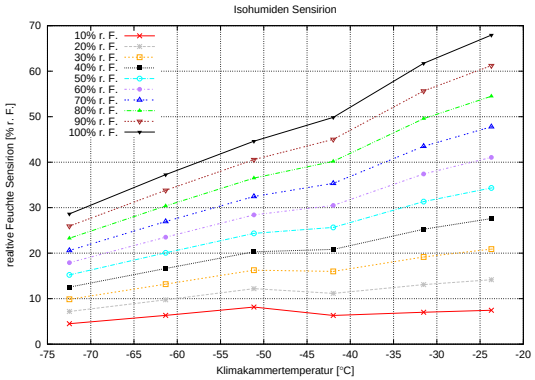
Um die Temperaturabhängigkeit der beiden kapazitiven Feuchtesensoren festzustellen, wurde ähnlich wie in Abschnitt 6.1.4 vorgegangen. Insgesamt wurden, wie in Abbildung 6.23 gezeigt, drei Sensirion in einer zirkularen Anordnung und ein zusätzliches Pt-Temperaturelement in eine Messzelle eingebaut. Der Rotronic-Sensor folgte nachgeschaltet in einem separaten Gehäuse. Die Klimakammertemperatur wurde in 10 K-Schritten bis auf 200 K abgesenkt. Nach Erreichen eines Gleichgewichtzustandes wurde dann bei jedem Temperaturschritt, soweit physikalisch möglich, die Feuchte im System zwischen 10 % RH bis 95 % RH variiert. Physikalisch möglich bedeutet hier: Da die Messungen im Unterdruck stattfinden (800 Pa) folgt für relativ hohe Kammertemperaturen von 253 K, dass bei einer maximal einstellbaren Taupunkttemperatur von 286 K nur eine relative Feuchte von 12 % RH erreicht werden kann (s. Gleichung 5.4). Um zum Beispiel 80 % RH zu erreichen, müsste die Gasmischanlage einen Taupunkt von 319 K bereitstellen. Die Auswertung erfolgte durch die Aufnahme der Kalibrationspunkte und die anschließende Berechnung der Regressionsgerade. Für die Diagramme aus Abbildung 6.24 wurde dann für feste Punkte der entsprechende Wert berechnet. Das Ausgabesignal des Rotronic ist eine Spannung, das des Sensirion ein umgerechneter Integerwert, der mittels folgender Gleichungen korrigiert wird (Sensirion AG 2010):

$$RH_{lin} = c_1 + c_2\, SO_{RH} + c_3\, SO_{RH} \tag{6.10}$$

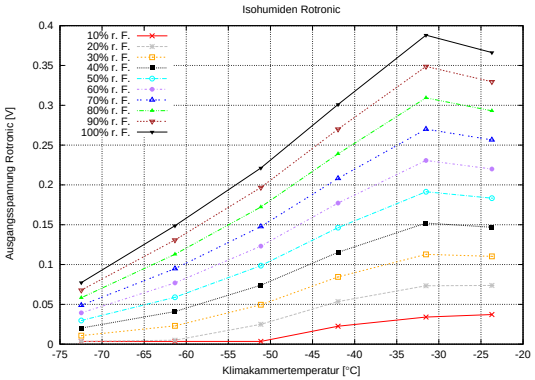
mit c_1, c_2 und c_3 gleich $-2{,}0468$; $0{,}0367$; $1{,}5955 \cdot 10^{-5}$ und dem Ausgangssignal SO_{RH}. Für Werte abweichend von 25°C muss nach Sensirion AG (2010) zusätzlich folgende Gleichung angewandt werden,

$$RH_{true} = (T - 25)\,(t_1 + t_2\, SO_{RH}) + RH_{lin}, \tag{6.11}$$

wobei t_1 und t_2 gleich 0,01 bzw. $8 \cdot 10^{-5}$ ist.
In Abbildung 6.24 sind die Isohumiden beider Polymerfeuchtesensoren dargestellt. Im Ergebnis kann bei beiden Sensoren eine Abnahme des Sensorsignals mit geringer werdender Temperatur festgestellt werden, wobei der Gradient der Isohumiden für höhere relative Feuchten deutlich größer war als für Feuchten im Bereich von 0 % RH bis 20 % RH. Hier kann im Wesentlichen von einer temperaturunabhängigen Kennlinie gesprochen werden.



(a) *Messsignal Sensirion SHT75 in Abhängigkeit der Klimakammertemperatur*



(b) *Messsignal Rotronic HC2-S3 in Abhängigkeit der Klimakammertemperatur*

Abbildung 6.24.: Messung der Temperaturabhängigkeit der kapazitiven Polymerfeuchtesensoren

Dabei könnte für dieses Verhalten die starke Bindung der Wassermoleküle an die Polymeroberfläche durch van der Waals-Kräfte ursächlich sein. Im Bereich von ca. 10 % RH (was beim Versuch einer abs. Feuchte von $1{,}799 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{kg}/m^3$ oder 197,44 K FP entsprach) sind die Wassermoleküle so stark gebunden, dass deren Ausrichtung im aufgeprägten elektromagnetischen Feld durch eine Temperaturänderung nicht beeinflusst wird. Mit steigendem Feuchtegehalt und somit steigender Wasserbelegung innerhalb des Polymers sinkt der Einfluss der van der Waals-Kräfte, was zu einer Zunahme der Beweglichkeit und damit des Temperatureffektes führt.
Unter der Berücksichtigung der TECP Ergebnisse von Phoenix (Zent u. a. 2010, s. a. Abbildung 2.3) kann im geplanten Zeitfenster für die Sensoren (s. Abbildung 4.2 a.)), d. h. in den frühen Morgen- bzw. in den späten Abendstunden, auf dem Mars mit einer relativen Feuchte von 40 % RH gerechnet werden, womit prinzipell beide Sensoren einsetzbar wären. Dennoch zeigt der Sensirion gerade bei Feuchten unterhalb von 20 % RH ein differenzierteres Signal als der Rotronic.

6.3. Der Atmospheric Saturation Sensor

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, konzentrierte sich die Entwicklung des ASS aufgrund des bereits qualifizierten Detektors nur auf erste Designstudien zum Aufbau eines Sensors. Im Zuge des PDR wurden auch erste strukturmechanische und thermische Modelle erarbeitet. Letztere zeigten aber geringe Anwendbarkeit, da die thermische Anbindung an den Lander von Systemseite für MiniHUM nicht definiert wurde und somit der wichtigste Wärmeeintrag fehlte.
Dennoch wurde ein erstes Modell gebaut und getestet, um die generelle Machbarkeit der angestrebten Messung der Phasenübergangstemperatur mit diesem Konzept nachzuweisen,

aber auch um Erfahrungen im Aufbau eines geeigneten Versuchsstandes zu sammeln. Als besondere Schwierigkeit erwies sich die sehr geringe Menge an Frost (nach Hart u. Jakosky (1986) ca. 10 µm), die definiert auf die Sensoroberfläche gebracht werden muss. Hier wurde zunächst so vorgegangen, dass der Sensor von gekühltem Trägergas mit einer Frostpunkttemperatur von 200 K FP umspült wurde, wobei die Zuleitung auf die Sensoroberfläche gerichtet war. Innerhalb der Zuleitung konnte dann mit einer Pipette eine definierte Menge Wasser ($\geq$ 1µl) ins System eingesprüht und so ein hoher Wasserdampfgehalt im Trägergas erreicht werden.

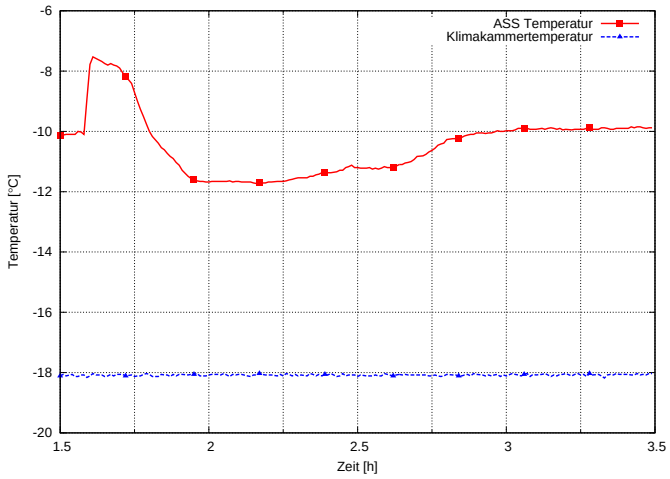


Abbildung 6.25.: Sublimation am Atmospheric Saturation Sensor

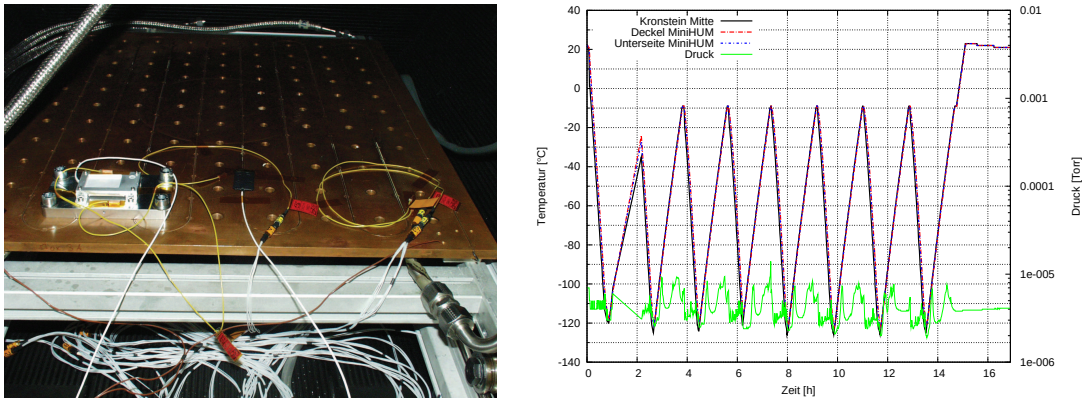
In Abbildung 6.25 ist ein Ergebnis dieser Versuche mit einer Einspritzung von 1 µl Wasser dargestellt. Der Sensor befand sich aufgrund der Beaufschlagung mit wärmerem Trägergas bei 263 K, die Klimakammer bei 255 K. Gut zu erkennen ist die zunächst durch Adsorption von Wassermolekülen (Frost) auf der Detektoroberfläche entstehende Wärme, die dann nach Ablagerung von Frost auf der Oberfläche langsam absinkt. Da das nun wieder trockene Trägergas einen weitaus geringeren Frostpunkt besitzt, kommt es zur Sublimation des adsorbierten Wassers und zum Entzug von Schmelz- und Verdampfungswärme.
Der Versuch soll hier aber nur qualitativ zeigen, dass es mit diesem Konzept möglich ist, Sublimation zu detektieren. Die Entwicklung der Sensoreinheit steht jedoch noch am Anfang. Insbesondere für die Größe der Kupferfläche im Verhältnis zur verwendeten Masse muss ein Optimum gefunden werden, das dann auch mit einem verbesserten Versuchsaufbau getestet und nachgewiesen werden kann.

6.4. Erste Qualifikationstests

Neben den oben beschriebenen experimentellen Arbeiten zur Sensorentwicklung wurden auch erste Tests zur Untersuchung des Sensorverhaltens bzw. der Sensorhardware unter den thermalen Qualifikationsbedingungen durchgeführt. Zudem erfolgte im Zuge einer Antarktisexpedition der Aufbau eines Feldmessgerätes, mit dem alle drei verwendeten Sensorprinzipien unter den antarktischen Bedingungen getestet werden sollten.

6.4.1. Thermalzyklustests

Die formalen thermalen Testanforderungen der ESA für extern angebrachte Sensorik sind in Tabelle 2.3 aufgeführt und wurden für die später in Phase C folgenden Qualifikationstests auf eine minimale Temperatur von 153 K festgelegt. Dennoch musste für den Technologiereifegrad 5 nachgewiesen werden, dass die Operation unter realistischen (thermalen) Bedingungen, so wie sie in den Abbildungen 2.6 dargestellt sind, möglich ist, weshalb bereits in Phase B des Projektes Thermalzyklustests im Vakuum durchgeführt wurden. Das Vakuum war für die Versuche nicht unbedingt nötig, jedoch wurde es aufgrund der Zyklustemperaturen zum Schutz der Anlage vor ausfrierendem Wasser bei den Versuchen verwendet.
Aus dem Funktionsprinzip des coulometrischen Sensors folgte für die ExoMars-Mission, dass der Sensor permanent mit Spannung versorgt werden musste. Das heißt auch, dass er bei Temperaturen von 153 K operieren und diese überleben musste, ohne dass die Kennlinie des Sensors verändert wird. Ziel des Versuches war es daher nachzuweisen, dass sowohl der eingesetzte coulometrische Sensor als auch der kapazitive Polymerfeuchtesensor die Temperaturen respektive Temperaturzyklen ohne Veränderung in Genauigkeit und Empfindlichkeit überstehen.

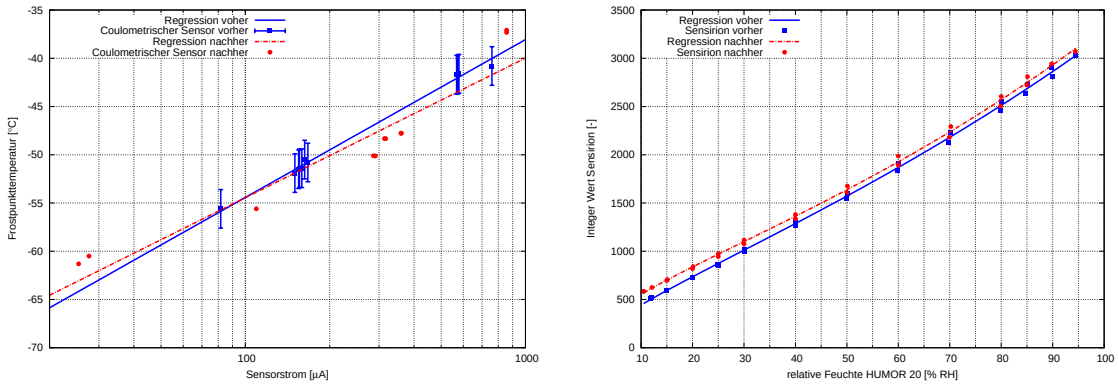


(a) *Anbringung der HUM-Einheit am Kronstein*

(b) *Temperaturverlauf der Zyklen*

Abbildung 6.26.: Thermalzyklustest der HUM-Sensoren

Da mit der Thermalvakuumkammer die atmosphärischen Bedingungen, wie sie bezüglich des Wassergehaltes auf dem Mars erwartet werden, nicht simuliert werden können, wurde jeweils vor und nach dem Test eine Kennlinie der Sensoren aufgenommen. Für den Versuch wurde der HUM-Sensor auf einen Kronstein montiert und sowohl an der Ober- als auch an der Unterseite mit Temperatursensoren versehen (s. Abbildung 6.26 a.)). Die Temperatur des Kronsteins wurde in Zyklen zwischen 153 K und 263 K mit einer Zeitkonstante $\leq 20\,\mathrm{K/min}$ variiert (s. Abbildung 6.26 b.)). Die Maximal- und Minimalwerte galten als erreicht, wenn deren Änderung weniger als 1 K/h betrug.



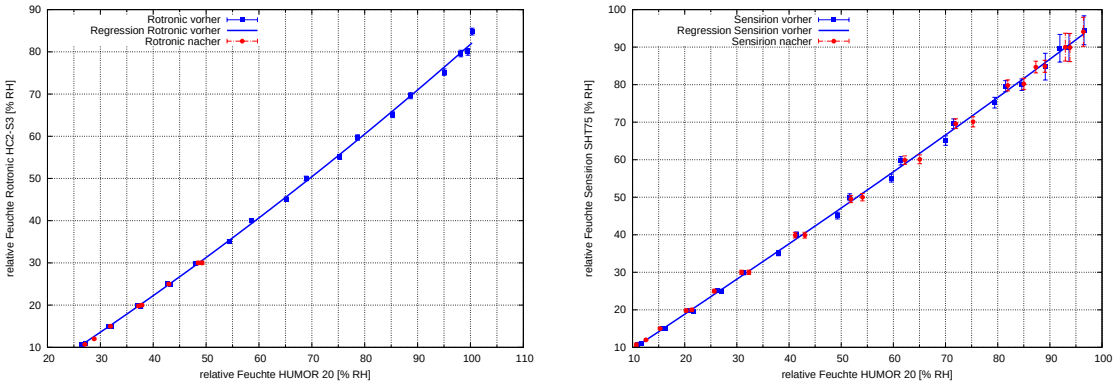
(a) *Kennlinien QSE* (b) *Kennlinien CPS*

Abbildung 6.27.: Kennlinien der HUM-Sensoren vor und nach dem Thermalzyklustest

Die Kennlinien, die vor und nach dem Thermalzyklustest unter Normaldruck und -temperatur aufgenommen wurden, sind in Abbildung 6.27 zu sehen. Für den QSE (s. Abbildung 6.27 a.)) ergab sich nach dem Versuch eine marginale Abweichung hin zu einer höheren Empfindlichkeit. Dies wurde auch in den Unterdruckversuchen in Abschnitt 6.1.3 festgestellt, allerdings scheint die Veränderung hier permanent auch unter Normalbedingungen aufzutreten. Die Thermalzyklustests wurden mit dem alten Sensorlayout (*SL8 I*), -beschichtung und -betriebsregime durchgeführt, das heißt, es könnten sich bereits nach der Versuchsdauer von 16 h (bei 0,008 Pa) kristalline Ablagerungen gebildet haben. Allerdings war dieser Umstand und die Lösung des Problems zur Zeit der Durchführung des TC-Testes noch nicht bekannt. Im Resultat kann jedoch festgestellt werden, dass der operative QSE für die begrenzte Anzahl von 8 Zyklen zwischen 153 K und 263 K intakt und die Kennlinie innerhalb der vorgegebenen Fehler [HUM-MIN-80 s. S. 46] bleibt.
Der getestete Sensirion zeigte nach dem Versuch ebenfalls eine Veränderung der Kennlinie hin zu höheren Werten (s. Abbildung 6.27 b.)). Im Mittel betrug die jeweilige Abweichung zur Referenzquelle[6] vor und nach dem Versuch 2,5 % RH, was leicht über der vom Hersteller

[6] Als Referenzsystem wurde ein DKD akkreditiertes Gerät (HUMOR 20 [E+E Elektronics]) zur Generierung von relativen Feuchten verwendet.

angegebenen Messungenauigkeit von 1,8 % RH liegt (Sensirion AG 2010). Mit dem Versuch konnte auch nachgewiesen werden, dass die im Sensor befindliche Vorelektronik die extremen Temperaturschwankungen für acht Zyklen überlebt und dass das verwendete Polyimid bei der durchgeführten Druckabsenkung keinen Schaden nimmt.



(a) *Kennlinien Rotronic HC2-S3*

(b) *Kennlinien Sensirion SHT75*

Abbildung 6.28.: Kennlinien der kapazitiven Polymerfeuchtesensoren vor und nach einem Thermalzyklustest zwischen 168 K und 213 K

In einem weiteren Experiment sollten für die Polymerfeuchtesensoren von Rotronic und Sensirion erneut die Auswirkungen einer zyklischen Temperaturänderung untersucht werden. Der Versuch fand an einem eher ungewöhnlichen Ort, einer Kältekammer zur Behandlung von Rheumapatienten, statt. Die Kältekammer hatte über den Tag eine Temperatur von 168 K und während der Nachtzeiten 253 K. Die Sensoren waren über den gesamten Testzeitraum von fünf Tagen operativ, wobei vor und nach dem Versuch eine Kalibrierung mit einem DKD-akkreditierten Gerät durchgeführt wurde. Der ASIC des Rotronic wurde mit einem Heizer bei 233 K gehalten, die Vorelektronik des Sensirion befand sich bei der ensprechenden Testtemperatur. Der HC2-S3 (s. Abbildung 6.28 a.)) zeigte im Mittel eine Abweichung zum jeweiligen Referenzwert vor und nach dem Versuch von 0,5 % RH, was innerhalb der vom Hersteller angegebenen Messunsicherheit liegt. Auch der SHT75 (s. Abbildung 6.28 b.)) besitzt im Mittel zur jeweiligen Referenzquelle bei diesem Test keine Abweichung (0,02 % RH). Es ist daher zu vermuten, dass die im ersten Versuch (s. Abbildung 6.27 b.)) detektierte Abweichung Folge der Druckabsenkung und einer damit einhergehenden Änderung im Porengefüge des Polyimids war.

6.4.2. Antarktiseinsatz des MiniHUM-Feldmessgerätes

Während der Dissertation bot sich die Möglichkeit, die MiniHUM-Sensorik im Zuge der *GANNOVEX X*[7]-Expedition der BGR[8] an der „Gondwana-Station“ in der Antarktis zu testen. Die Station befindet sich an der Terra Nova-Bucht des Rossmeeres, ca. 1700 km vom Südpol entfernt. Für die Expedition wurde ein Feldmessgerät gebaut, mit dem zum einen geprüft werden sollte, wie die Sensoren unter den harschen atmosphärischen Bedingungen der Antarktis zusammenarbeiten, ob die angedachte gegenseitige Referenzierung möglich und der coulometrische Sensor bei wechselnden Windgeschwindigkeiten einsetzbar ist. Zum anderen sollte festgestellt werden, ob das verwendete Membrankonzept des QSE auch dazu genutzt werden kann, den Sensor weit außerhalb seines sonst üblichen Messbereiches der Spurenfeuchte zu betreiben. Das Feldmessgerät bestand aus zwei Komponenten, der Frontendsensorik, bestehend aus QSE, CPS und ASS, sowie der Auswerteelektronik.



(a) *MiniHUM-Feldmessgerät*

(b) *Frontendsensoren befestigt an Gondwana Station, Antarktis*

Abbildung 6.29.: MiniHUM-Feldmessgerät

Letztere bestand aus einem 19″ Industriecomputer, der die Versorgung, Ansteuerung, Messwertaufnahme und -speicherung übernahm. Die Frontendsensoren befanden sich vor Betauung und direkter Sonneneinstrahlung geschützt in einer „Wetterhütte“ (s. Abbildung 6.29). Wie in Abbildung 6.29 a.) dargestellt, wurden neben CPS und QSE im unteren Teil auch zwei ASS-Sensoren verbaut, wovon einer direkt an der Oberseite angebracht war. So sollte, wenn möglich, die Auswirkung unterschiedlicher Befrostungsarten (Raureif, Strahlungsreif, Advektionsreif) auf die ASS-Messungen untersucht werden. Für den coulometrischen Sensor wurde in mehreren Kalibrationsreihen die nötige Membrandicke so bestimmt, dass ein Betrieb in einem Bereich $\leq 276\,\mathrm{K}$ TP ermöglicht wurde. Die Messwertaufnahme erfolgte äquivalent zu MiniHUM alle zehn Minuten.

Aufgrund eines Transportschadens an der Elektronik, der vor Ort nur notdürftig repariert werden konnte, war eine kontinuierliche Messung nur für fünf Tage möglich, deren Ergebnisse

[7] „German Antarctic North Victoria Land Expedition“
[8] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

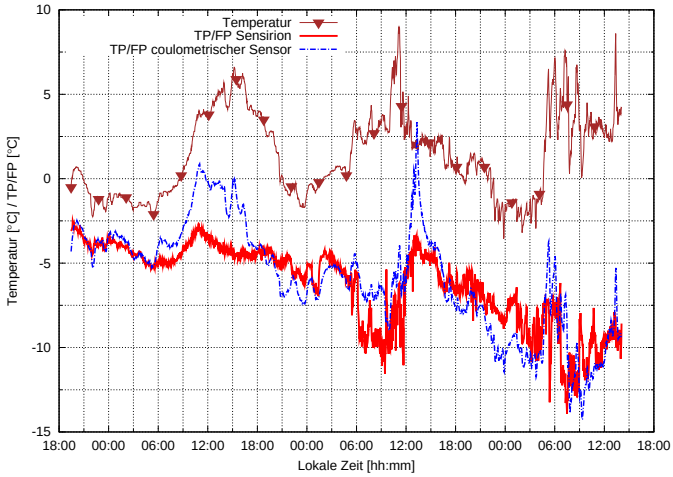


Abbildung 6.30.: Frostpunkt-/Taupunkt-Verlauf gemessen mit den coulometrischen und kapazitiven Sensoren des Feldmessgerätes

in Abbildung 6.30 gezeigt sind. Trotz des relativ milden Wetters zum Zeitpunkt der Messwertaufnahme und der dadurch hohen Tau- bzw. Frostpunkttemperaturen war es möglich, plausible Messergebnisse mit dem coulometrischen Sensor und dem gewählten Membrankonzept zu erhalten. Betrachtet man hier den CPS als Referenz, so folgt der QSE diesem etwas verzögert. Dies wird besonders bei schnellen Änderungen gegen Ende der Messung deutlich. Grund hierfür ist die Dicke der Membran, die den Volumenstrom an Wasser bei hohen Taupunkten so begrenzt, dass der Sensor sich aufgrund der sonst entstehenden hohen Ströme nicht selbst zerstört. Die Ursache der hohen Sensorströme bei Umgebungstemperaturen von $\geq 276\,\mathrm{K}$ (ca. 12 Uhr) konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden. Ursächlich könnten Frostablagerungen auf dem coulometrischen Sensor sein, die sich während der Nacht gebildet haben, sich jedoch konstruktiv bedingt auf dem CPS nicht ablagern konnten. Durch die Sonneneinstrahlung am Tage könnte es zum Schmelzen auf der Oberseite (Membranseite) des Sensors gekommen sein, womit die steigenden Taupunkte für den QSE erklärt werden könnten. Für die Zeit des Versuches konnte jedoch an beiden ASS-Sensoren keine eindeutige Plateauphase im Temperaturverlauf festgestellt werden.
Als Ergebnis des Versuches kann aber festgehalten werden, dass sowohl CPS als auch QSE unter den in der Antarktis vorherrschenden Bedingungen plausible und in Bezug auf den QSE windunabhängige Werte lieferten. Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass der QSE unter Gebrauch einer geeigneten Membran auch bei Wassergehalten außerhalb des Messbereiches funktionierte.

6.5. Der Spin-off aus MiniHUM: HUMITRACE

Aufgrund der Neubewertung der ExoMars-Mission durch die ESA im Sommer 2009 und der Streichung der HPL erfolgte die weitere Forschung an den coulometrischen Sensoren im Rahmen des TransQuer-Projektes HUMITRACE zwischen DLR und der dr. wernecke Feuchtemesstechnik GmbH. Ziel des HUMITRACE-Projektes war die Überführung der gesammelten Erfahrungen ([M1]-[M7] s. S.78) und des Know-hows aus MiniHUM in eine Feuchte-Transmitterfamilie, die strömungsunabhängig den Wassergehalt in Gasen von -10°C FP bis -70°C FP vor allem für industrielle Anwendungen, aber auch für Laborapplikationen erfasst. Der bisherige industrielle Einsatz unterlag dem Nachteil, dass:

- der Volumenstrom über dem Sensor bekannt sein musste, was die Verwendung von Massenflussmesser und Pumpe bzw. bei größeren industriellen Anlagen den Betrieb im Bypass nötig machte. Besonders bei dessen Verwendung in aggressiven Medien wie Chlorgasen, wo der Sensor aufgrund seiner chemischen inerten Komponenten bevorzugt eingesetzt werden kann, erweist sich der beschriebene Umstand als technisch aufwendig und somit auch kaufmännisch als Nachteil, da die Gase nicht einfach gegen die Umgebung „abgeblasen“ werden können, sondern aufwendig ins System zurückgeführt werden müssen,
- der Sensor zudem einer Messwertdrift durch die Auskristallisation des Elektrolyten auf der Anode unterlag.

Während der Entwicklungsarbeiten an MiniHUM konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz einer porösen und permeablen Membran eine nahezu strömungsunabhängige Kennlinie ermöglicht wird und somit das Gesamtsystem um die massereichen und potentiell störanfälligen Teile reduziert werden kann. Dadurch wird es in der industriellen Anwendung möglich, auf die beschriebene Bypass-Lösung oder die Pumpe und den Massenflussmesser zu verzichten und den Sensor direkt in das Rohrleitungssystem mit dem darin befindlichen Messgas zu befestigen.
Durch die Umsetzung und Weiterentwickung der in [M1]-[M7] beschriebenen Maßnahmen konnte während des HUMITRACE-Projektes auch die beschriebene Messwertdrift verhindert und so der mögliche Einsatzbereich erweitert werden (z. B.: für den Laboreinsatz).
Im Einzelnen wurde:

- die Lebensdauer und Zuverlässigkeit durch ein geeignetes Layout erhöht,
- durch den zum Patent angemeldeten Wechselspannungsbetrieb die Reproduzierbarkeit, Genauigkeit und Langzeitstabilität gegenüber konkurrierenden Sensorsystemen (wie kapazitive Aluminiumoxid- oder Schwingquarzsensoren (QMB,QCM)) entscheidend verbessert. Zudem konnte eine Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden, die besonders im Spurenfeuchtebereich mit dem eines Taupunktspiegels vergleichbar ist.

- durch die Kalibration bei Unterdruck und bei verschiedenen Temperaturen konnten entsprechende Kennlinien aufgenommen und so der potentielle Einsatzbereich um diese Umgebungsbedingung erweitert werden.



(a) *Transmitter Elektronikbox* (b) *Messkopf mit Messzelle*

Abbildung 6.31.: Der MiniHUM spin-off HUMITRACE

In Abbildung 6.31 ist sowohl die von der Firma dr. wernecke Feuchtemesstechnik GmbH hergestellte Elektronikbox als auch der Messkopf (hier mit Membran) dargestellt. Der Einsatzbereich des Systems liegt zwischen −10°C FP und −70°C FP, bei einer Genauigkeit von 2°C FP in einem Strömungsbereich von 10 Nl/h–200 Nl/h. Durch eine Änderung in Beschichtung, Betriebsmodus und Sensorlayout kann die Genauigkeit bei gleichzeitiger Einschränkung des Messbereiches auf bis zu 1°C FP erhöht werden. Der Messkopf, das Gehäuse und der Sensor (s. Abbildung 6.31 b.)) bestehen aus Materialien (PVDF, PTFE, Al_2O_3, Pt), die gegen die meisten aggressiven Medien chemisch inert sind und somit den Einsatz in diesen ermöglichen.
Zum Zeitpunkt der Fertigstellung der Dissertation wird die Zertifizierung des Sensors an einem akkreditierten Feuchtemesslabor (BAM) durchgeführt. Das System wurde ferner auf verschiedenen Fachmessen vorgestellt (ILA, Sensor+Test) und es wird mit einer Markteinführung erster Testversionen im Jahr 2011 gerechnet.

6.6. Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurden die durchgeführten Entwicklungsarbeiten für die in MiniHUM verwendete Sensorik dargestellt. Dabei konzentrierte sich ein Großteil der Forschung auf den coulometrischen Sensor und dessen Charakterisierung sowohl im Unterdruck als auch bei Temperaturen bis zu 200 K. Unter den gleichen Bedingungen erfolgte auch die Analyse der kapazitiven Polymerfeuchtesensoren. Für den Atmospheric Saturation Sensor wurden erste Machbarkeitsstudien durchgeführt.

Nach ersten Versuchen mit dem coulometrischen Sensor im Unterdruck (600 Pa) wurde deutlich, dass es zu einem nicht systematischen Abfall des Sensorstromes über mehrere Stunden kam. Als Ursache wurden kristalline Ablagerungen an der Anode festgestellt, die eine Reduktion von aktivem Elektrolyt bewirkten. Des Weiteren wurde die Lebensdauer des Sensors durch das Auftreten elektrochemischer Migration begrenzt. Im Zuge der Lösung dieser Probleme erfolgte sowohl die Neuauslegung der Versuchskammer als auch die Veränderung von Herstellung, Druck und Geometrie des Sensorlayouts sowie die Modifikation von Beschichtung und Betriebsart.

Es konnte festgestellt werden, dass die genannten Parameter teilweise verstärkende, aber auch schmälernde und sogar destruktive Wirkung auf die Lebensdauer des Sensors bzw. die Qualität von dessen Signal haben. Im Allgemeinen galt, dass eine Änderung des Elektrodenabstandes keinen Einfluss auf die Höhe des Sensorsignals hatte, jedoch deutlich geringere Standzeiten verursachte. Eine niedrigere Konzentration des aufgebrachten Phosphorsäure-Aceton-Gemisches führte hingegen zu einem Absinken des Signalhubs und zu einer größeren Streuung der Messwerte insbesondere bei niedrigeren Frostpunkten; gleichzeitig konnte diesem Effekt entgegengewirkt werden, wenn der Elektrodenabstand im geeigneten Maße verkleinert wurde. Durch die Verwendung von Wechselspannung konnte die Entstehung von kristallinen Ablagerungen auf der Anode verhindert und die Reproduzierbarkeit des Sensorsignals signifikant verbessert werden. Infolge dessen wurde es möglich, die für ExoMars geforderte Genauigkeit von ±2 K FP zu erreichen. Die elektrochemische Migration wurde durch das Aufbringen von Barrieren in die Elektrodenzwischenräume gemindert, womit die Lebensdauer eines Sensors um den Faktor vier gesteigert werden konnte.
Aus den verschiedenen Parametern wurde ein Optimum für die Anwendung auf dem Mars ermittelt und der entsprechende Sensor bei Marsdruck charakterisiert. Zudem erfolgte die Untersuchung von Druck- und Temperaturabhängigkeit des Sensors.

Unter Marsdruck konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Sensoren sehr gut reproduzierbar die Feuchte im geforderten Messbereich von 188 K FP und 228 K FP, ohne Hysterese, mit einer Genauigkeit ±2 K erfassen können, wobei die größte Abweichung bei niedrigen Frostpunkttemperaturen ab 191 K FP mit 1,6 K FP auftraten. Bezüglich der Einstellzeit konnte beobachtet werden, dass ein Absinken der Frostpunkttemperaturen in einem Anstieg von „t90“ resultiert. Während bei Feuchten von 218 K FP der Sensor innerhalb von 6 Minuten eingelaufen ist, beträgt die Zeit bei 184 K FP 53 Minuten. Ursächlich für die hohe Dauer sind vermutlich Sorptions- und Desorptionsprozesse innerhalb des Versuchsstandes, die zudem aufgrund des Unterdruckes nicht im Referenzsystem eliminiert werden konnten und so eine korrekte Determination verhindern.

Die Untersuchung bezüglich der Druckabhängigkeit der Sensoren führte zu dem Ergebnis, dass es mit fallendem Druck zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit kommt. Dieser bereits in der Literatur beschriebene Effekt kann auf eine erleichterte Diffusion und damit einen

erhöhten Massenstrom von Wasserteilchen bei niedrigen Drücken zurückgeführt werden. Die Steigerung der Empfindlichkeit nahm mit einer Absenkung des Druckes ab, so dass auf die Aufnahme eines Kennlinienfeldes für die auf dem Mars üblichen Druckschwankungen verzichtet werden kann.

Entgegen dem Verhalten bei der Abnahme des Druckes kommt es bei der Absenkung der Umgebungstemperatur zu einem Abfall in der Empfindlichkeit, einhergehend mit einer Verschiebung der Kennlinie hin zu geringeren Strömen. Die Abnahme des Sensorsignals erfolgt insbesondere für Temperaturen $\leq 263\,\mathrm{K}$ fast logarithmisch, wohingegen das Antwortverhalten gerade bei geringen Frostpunkten nicht von dieser beeinflusst wird. Ursächlich ist wahrscheinlich, dass die Elektrolyse, d.h. die Aufspaltung und Bereitstellung der Elektronen, unabhängig von der Temperatur stattfinden kann, während nach Arrhenius die am Sensor ablaufende Hydrolyse bzw. Kondensationsreaktion der beteiligten Phosphorsäuren abhängig von der Temperatur ist. Bei deren Absenkung kommt es zu einer Verschiebung im Anhydrid-Haushalt auf dem Sensor hin zu höheren Konzentrationen von Phosphorpentoxid und Metaphosphorsäure und somit zu einem Gesamtanstieg des spezifischen Widerstandes. Der Nachweis dieser These gestaltet sich allerdings als schwierig, da nach dem Funktionsprinzip des Sensors die genaue Anhydrid-Konzentration auf dem Sensor abhängig von der Umgebungsfeuchte und Sensorspannung ist. Vielleicht können hier mittels der Impedanzspektroskopie Modelle gefunden werden, die eine entsprechende Simulation der Vorgänge ermöglichen.

Neben der beschriebenen Charakterisierung wurde der coulometrische Sensor auch einem Thermalzyklustest zwischen 153 K und 253 K unterzogen und gezeigt, dass es keine Delamination der Elektroden oder eine signifikante Veränderung an der Kennlinie gab.
Zur Validierung der Funktionsfähigkeit des zweiten Sensors innerhalb der HUM-Einheit wurden die kapazitiven Polymerfeuchtesensoren zweier kommerzieller Hersteller ausgewählt und sowohl bei einem Druck von 800 Pa als auch bei Temperaturen 200 K bis 253 K getestet und anschließend über die Aufnahme von Kennlinien charakterisiert. Die Testergebnisse zeigten eine Abnahme des Sensorsignals mit der Temperatur, wobei der Gradient der Abnahme für höhere Feuchten größer war als für Feuchten zwischen 0 % RH bis 20 % RH. Grund hierfür könnte die aufgrund der geringen Wassermenge starke Bindung der Wassermoleküle an die Polymeroberfläche sein, die deren Ausrichtung im elektromagnetischen Feld von der Temperatur unabhängig macht. Bezüglich der Einsetzbarkeit auf dem Mars ist anhand der aufgenommenen Charakteristika der Sensor von Sensirion geeigneter als von Rotronic, da ersterer sowohl bei der beschriebenen Charakterisierung als auch bei mehreren Thermalzyklustests (zwischen 153 K und 253 K und zwischen 168 K und 253 K) die stabilere Kennlinie aufwies. Zudem besitzt er von beiden Sensoren die einfachere und bezüglich der Strahlung die zuverlässigere Vorelektronik.

Aufgrund der Probleme bei der Entwicklung des coulometrischen Sensors beschränkten sich die Arbeiten für den Atmospheric Saturation Sensor nur auf ein vorläufiges Design und erste qualitative Versuche. Mit diesen konnte nachgewiesen werden, dass die angestrebte Messung der Phasenübergangstemperatur mit dem gewählten Konzept prinzipiell möglich ist. Jedoch steht die Entwicklung der Sensoreinheit noch am Anfang. Insbesondere zeigte sich bei den experimentellen Arbeiten die grundlegende Schwierigkeit, die Frostentstehung und deren Ablagerung auf den Sensor bei den geringen Feuchten, wie sie auf dem Mars herrschen, in einem adäquaten Zeitrahmen mit den Parametern der vorhandenen Gasmisch- und Vakuumanlage sicherzustellen. Neben dem Design des Sensors sollte deshalb auch dieser Aspekt bei der Weiterentwicklung Berücksichtigung finden.
Die MiniHUM-Sensorik wurde auch bei einer Antarktis-Expedition eingesetzt. Hierfür erfolgte die Entwicklung und der Bau eines Feldmessgerätes bestehend aus den Frontendsensoren und einer Ausleseelektronik. Die aufgrund eines Transportschadens wenigen Messergebnisse konnten zeigen, dass unter den vorherrschenden antarktischen Bedingungen plausible und in Bezug auf den coulometrischen Sensor windunabhängige Messergebnisse generiert werden. Das verwendete Membrankonzept des QSE hat zudem bewiesen, dass der Einsatz des coulometrischen Prinzips weit außerhalb seines bisherigen Messbereiches möglich ist. Allerdings geschieht dies auf Kosten der Einstellzeit, so dass schnelle Schwankungen im Wassergehalt der zu untersuchenden Atmosphäre nur unzureichend aufgelöst werden können. Eine Möglichkeit wäre hier, die Sensorspannung und dadurch den Gradienten des Wasserdampfpartialdruckes unter Berücksichtigung der Strömungsunabhängigkeit zu erhöhen.
Basierend auf den Erfahrungen und Erkenntnissen, die während des MiniHUM-Projektes gemacht wurden, erfolgte im Projekt HUMITRACE zusammen mit einem KMU die Weiterentwicklung des coulometrischen Sensors für die industrielle und labortechnische Anwendung. Durch den Einsatz der Membran zusammen mit der Modifikation an Sensorherstellung, Sensorlayout, Beschichtung und Betriebsart konnte erreicht werden, dass die Sensoren ohne Bypassleitung bzw. mit Massenflussmesser und Pumpe verwendet werden können. Zum anderen konnte die Messwertdrift eliminiert und so die Reproduzierbarkeit, Genauigkeit und die Langzeitstabilität deutlich verbessert werden. Mit dem System ist es möglich, in einem Messbereich von 263 K FP und 203 K FP die Feuchte auch in aggressiven Medien wie Chlorgasen zu messen, bei einer Genauigkeit von ±2°C FP und in einem Strömungsbereich von 10 Nl/h–200 Nl/h. Mit einer Markteinführung erster Testsensoren wird im Jahr der Fertigstellung der Dissertation gerechnet.

7. Numerische Simulation

Während der Dissertation konnte durch die Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes und Professor Carlos Lange von der University of Alberta ein Forschungsaufenthalt realisiert werden, dessen Ziele im Nachfolgenden erklärt werden. Die ursprüngliche Idee hierbei war, die während der Entwicklung des Sensors auftauchenden Probleme, wie das Driften der Kennlinie, durch eine numerische Simulation und die dadurch mögliche Variation von einzelnen Parametern näher zu untersuchen. Im gleichen Maße sollte aber auch einer von Seiten der ESA geäußerten Forderung nach einer numerischen Untersuchung, speziell zu den Auswirkungen der durch den Lander und das Airbag-Material induzierten Störungen auf die wassergetragenen Wechselwirkungen nachgegangen werden. Der Forschungsaufenthalt wurde am „Department of Mechanical Engineering“ durchgeführt, unter der Betreuung von Prof. Carlos Lange. Prof. Lange lehrt an der Universität sowohl im Fach “Numerische Methoden für Ingenieure“ als auch theoretische und angewandte numerische Strömungsmechanik. Insbesondere kann er durch seine Mitarbeit beim Phoenix Mars Lander der NASA auf umfangreiche Erfahrungen in Bezug auf Simulation von Raumfahrtgerät und Modellierung von Umgebungsbedingungen, wie sie auf den Mars herrschen, zurückgreifen.

7.1. Ziele

Ziel des Aufenthalt war es, ein computergestütztes, numerisches CFD-Modell („Computational-Fluid-Dynamics-Modell“) des in-situ Feuchtemessexperiments MiniHUM zu erstellen, mit dessen Hilfe die Diffusionsprozesse von atmosphärischem Wasserdampf unter marsrelevanten Bedingungen durch verschiedene permeable Membranen simuliert werden sollten. Insbesondere war hierbei von Interesse, welchen Einfluss die Umströmung des Sensors auf das Messsignal unter Berücksichtigung der verschiedenen Membranparameter und der in diesem Bereich auftretenden Knudsen-Diffusion hat. Bei den bereits in Kapitel 6 beschriebenen und unter experimentellen Bedingungen gesammelten Daten ergab sich das Problem, dass der Einfluss der einzelnen, in gegenseitiger Abhängigkeit stehenden Parameter nicht genau bestimmt werden konnte. Die Fähigkeit, eben diese Parameter selektiv in einer numerischen Simulation zu verändern, bietet die Möglichkeit, das Design nicht nur für den späteren Einsatz auf dem Mars zu optimieren (Antwortzeiten, Strömungsunabhängigkeit), sondern auch den Sensor für industrielle Anwendungen auszulegen. Speziell bei Überwachungsaufgaben

im Spurenfeuchtebereich und in der Prozessgasherstellung könnte ein optimierter Sensor die Einsatzbandbreite erhöhen und zugleich den nötigen Messaufbau vereinfachen.
Für den planetaren Einsatz ist, wie frühere Marsmissionen zeigen, der Vergleich zwischen realen und simulierten Messungen von großer Bedeutung, da mit einem verifizierten Modell die gemessenen Daten mit denen anderer Experimente korreliert und im Falle von nicht vorhergesehenen Situationen korrigiert werden könnten (Davis u. a. (2009)).

7.2. Theorie

7.2.1. Stofftransport in porösen Medien und Membranen

7.2.1.1. Poröse Medien

Poröse Medien wie Böden, Gesteine, Sand, industrielle Schäume, Textilien oder Membranen sind Materialien, die ein internes Netzwerk mikroskopischer Poren und Gänge besitzen. Dieses interne Netzwerk bewirkt eine Behinderung des Stofftransportes, welcher aufgrund von Druck- oder Konzentrationsunterschieden durch das poröse Medium entsteht. Da eine genaue Modellierung durch die Komplexität der Wechselwirkung mit der Membranmatrix sowie aufgrund der Unkenntnis über deren genaues Aussehen und Struktur kaum machbar erscheint, wurden in der Vergangenheit verschiedene makroskopische Modelle zur Beschreibung dieser Durchflussbehinderung entwickelt. Man kann hierbei zwischen empirischen, halbempirischen und sich auf die jeweiligen Strukturen beziehende Modelle unterscheiden (Melin u. Rautenbach 2007). Während letztere oft eine geringe Genauigkeit in der Praxis aufweisen, sind die empirischen Modelle nur für jeweils einen spezifischen Fall beziehungsweise ein einzelnes poröses Medium zur Vorhersage des Stofftransportes anwendbar. Daher haben sich in den Ingenieurwissenschaften halbempirische Modelle durchgesetzt, welche sich auf wenige Parameter beschränken, die experimentell bestimmbar sind.
Für Transportphänomene im Allgemeinen hat sich besonders im englischen Sprachraum der Begriff der Diffusion etabliert, was mitunter aber zu unterschiedlichen Begrifflichkeiten bei der Betrachtung des Stofftransportes durch poröse Medien und der Beschreibung von Diffusion mehrerer Konstituenten führt. Deutlich wird dies bei Ulrich (2009), der indirekt die Bedeutungsunterschiede und die daraus resultierenden Fehler in der Literatur herausgearbeitet hat. Grundlegend unterscheidet man bei der molekularen Diffusion zwischen dem Massetransport aufgrund von Druck-, Temperatur-(Thermophorese) oder Konzentrationsgradienten beziehungsweise aufgrund eines aufgeprägten äußeren Feldes (Reid u. a. 1987). Nach Landau u. Lifshitz (1987) (§ 59, Gleichung 59.11) kann für die Massenstromdichte $[\mathrm{M/L^2\,t^1}]$ aufgrund molekularer Diffusion geschrieben werden,

$$\dot{\mathfrak{m}}_{Diff} = -\rho \mathcal{D}_{\mathrm{ij}} \left(\nabla Y_{\mathrm{ij}} + \frac{k_T}{T} \nabla T + \frac{k_p}{p} \nabla p \right) \quad . \tag{7.1}$$

Dabei bezeichnet $\mathcal{D}_{ij}$ den wechselseitigen oder binären Diffusionskoeffizienten [L^2/t^1], der ein Maß für die Beweglichkeit bzw. Behinderung der diffundierenden Teilchen darstellt, wenn ein Konzentrationsgradient ∇Y_{ij} der Spezies i oder j besteht (die Konzentration wird hier als Massenanteil bzw. Massenbruch Y_{ij} angegeben (Bird u. a. 2001; Landau u. Lifshitz 1987, S. 227)). Die Terme $k_T\mathcal{D}_{ij}$ und $k_p\mathcal{D}_{ij}$ bezeichnen jeweils Koeffizienten für Thermodiffusion bzw. Barodiffusion und damit den Massenfluss aufgrund von Temperatur bzw. Druckgradient, wobei k_T und k_p jeweils dimensionslose Größen darstellen. Für die hier betrachteten Membranprozesse ist die Diffusion verursacht durch Druck- beziehungsweise Konzentrationsgradienten vorherrschend. Wegen des geringen Abstandes zwischen Membran und Sensor kann der Beitrag der Thermodiffusion zum gesamten Massetransport zunächst vernachlässigt werden. Bei der späteren Implementierung in das Atmosphärenmodell von Farahaninia (2008) und der Betrachtung des Wasserdampftransportes durch das Regolith kann auch der durch Druckgradienten hervorgerufene diffusive Anteil (nach Ho u. Webb 2006) vernachlässigt werden (Farahaninia 2008; Hudson u. a. 2007).

Viskoser Stofftransport Der Stofftransport durch poröse Medien lässt sich nach Mason u. Malinauskas (1983); Martínez u. a. (2002) auf drei grundlegende Mechanismen zurückführen: die Knudsen-Diffusion, die gewöhnliche, molekulare Diffusion und die Advektion. Letztere wird durch einen Druckgradienten verursacht, bei welchem Molekül-Molekül-Stöße gegenüber Molekül-Wand-Stößen innerhalb des porösen Mediums dominieren. In der Literatur wird der Begriff Advektion (lat.: advehi=heranbewegen) für unterschiedliche Phänomene gebraucht. So verwendet zum Beispiel Ulrich (2009) die Diffusion-Advektion („diffusion-advection“) im Zusammenhang mit dem ersten Fick'schen Gesetz für binäre Gasgemische, bei welchem sich im Sinne der Massenerhaltung der Nettomassenstrom aufgrund von Gegendiffusion beider Spezies zu Null addiert und somit eine Druckdifferenz erzeugt. Bei Hudson u. a. (2007) und Ho u. Webb (2006) wird der Begriff im Zusammenhang mit dem Darcy-Gesetz eingeführt und steht für den Massenstrom, der aufgrund eines Totaldruckunterschiedes entsteht. Letzteres wird in der Literatur auch als viskoser bzw. konvektiver Anteil am Stofftransport bezeichnet (Bird u. a. 2001; Mason u. Malinauskas 1983; Reid u. a. 1987), was in der vorliegenden Arbeit Verwendung finden soll. Nach Darcy (1856) berechnet sich der spezifische Massenstrom, der aufgrund eines Druckunterschiedes ∇p durch die Membran diffundiert, nach

$$\dot{\mathfrak{m}}_{visk} = -\frac{\kappa}{\mu}\,\rho_g\,(\nabla p - \rho_g g) \quad , \tag{7.2}$$

wobei κ die sogenannte Permeabilität [L^2], μ die dynamische Viskosität und ρ_g die Dichte des diffundierenden Stoffes bezeichnet. Der Faktor g stellt die Gravitationskonstante dar,

die aber in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann. Gleichung 7.2 kann man auch zu

$$\dot{\mathfrak{m}}_{visk} = \rho_g \vec{V} = -\frac{\kappa}{\mu} \rho_g \left(\nabla p - \rho_g g\right) \tag{7.3}$$

zusammenfassen, wobei $\vec{V}$ die sogenannte Darcy- oder Oberflächengeschwindigkeit bzw. „superficial velocity“ bezeichnet. Sie stellt hierbei keine physikalische Geschwindigkeit dar, sondern beschreibt vielmehr den Volumenstrom, der durch eine Einheitsfläche von porösem Medium und Fluid fließt (Bird u. a. 2001). Die Geschwindigkeit in den Poren („true velocity“) $\vec{U}$ kann mittels der Porosität ϕ nach der Beziehung

$$\vec{U} = \frac{\vec{V}}{\phi} \tag{7.4}$$

berechnet werden. Genauso wie die Permeabilität stellt die Porosität eine membranspezifische Größe dar und wird im Allgemeinen experimentell bestimmt. Der Begriff der Porosität gibt dabei das Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen an.
Angemerkt sei, dass das Darcy-Gesetz nur bei einer Totaldruckdifferenz anwendbar ist, das heißt, bei dem Vorhandensein eines hydraulischen Potentials. Die Berechnung der Permeabilität aufgrund eines Partialdruckunterschiedes ist daher nicht zulässig, da unter Normaldruck und -temperatur ausschließlich die gewöhnliche, molekulare Diffusion maßgeblich ist. Analog zur Hagen-Poiseuille-Strömung ist das Darcy-Gesetz nur für geringe Reynoldszahlen gültig. Zudem gilt, dass die Wandreibung innerhalb der Kapillare vernachlässigbar klein sein muss.
Um die genannten ursprünglichen Restriktionen bzgl. der Anwendbarkeit aufzuheben, wurde das Darcy-Gesetz durch verschiedene Erweiterungen ergänzt, die hier der Vollständigkeit halber genannt sein sollen. Kann beispielsweise die Haftbedingung an den Kapillarwänden nicht vernachlässigt werden, so muss zu der nach ∇p umgestellten Gleichung 7.3 der sogenannte Brinkman-Term addiert werden (Brinkman 1947).
Ist die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Kapillare bereits so groß, dass nicht mehr von einer laminaren Strömung ausgegangen werden kann, so findet die dadurch induzierte Zunahme des Strömungswiderstandes durch die sogenannte Forchheimer Erweiterung Beachtung. Unter bestimmten Bedingungen (Lage 1993) können beide Erweiterungen zur Brinkman-Forchheimer-Gleichung zusammengefasst werden (siehe auch Nield u. Bejan 1999). Während der hier betrachtete viskose Stofftransport explizit in den Erhaltungsgleichungen des Lösungsalgorithmus Verwendung findet und in Abschnitt 7.2.2.2 nochmals eingehender behandelt wird, gibt es noch einen weiteren Effekt, der insbesondere bei den auf dem Mars vorherrschenden Drücken in Erscheinung treten kann.

Abhängig vom Porendurchmesser des porösen Mediums bzw. auch vom mittleren Umgebungsdruck ist beim viskosen Stofftransport die mittlere freie Weglänge von Bedeutung. Liegt diese im Bereich des Porendurchmessers, so werden die Moleküle im Porengefüge ihren Impuls häufiger an die Porenwand abgeben als ihn untereinander auszutauschen, was unter anderem dazu führen kann, dass die durch ein bestimmtes Prüfgas gemessenen Permeabilitäten mit dessen Druck und spezifischen Eigenschaften variieren (Klinkenberg 1941). Nach Gleichung 7.2 sollte aber die Permeabilität unabhängig vom gewählten Prüfmedium sein. Dieser von Klinkenberg (u. a.) beobachtete Effekt der viskosen Gleitströmung wird durch den gleichnamigen Faktor b in die Darcy-Gleichung implementiert. Klinkenberg leitete aus seinen Versuchen eine effektive Permeabilität ab, die eine Funktion der mittleren freien Weglänge λ, des Porendurchmessers d_p und der Permeabilität κ ist,

$$\kappa_{eff} = \kappa \left(1 + \frac{8c\lambda}{d_p}\right) \quad , \tag{7.5}$$

wobei c einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Da die mittlere freie Weglänge umgekehrt proportional zum gemittelten Druck ist, folgt

$$\kappa_{eff} = \kappa \left(1 + \frac{b}{\overline{p}}\right) \quad \text{mit} \quad \overline{p} = \frac{1}{2}\left(p_1 + p_2\right) \quad , \tag{7.6}$$

mit dem Klinkenberg-Parameter b (Klinkenberg 1941). Nach Thorstenson u. Pollock (1989a) ist für die Unterscheidung zwischen diffusiven und viskosen Transportmechanismen die Kenntnis des Klinkenberg-Parameters bzw. der (im Folgenden erklärten) Knudsen-Diffusivität $\mathcal{D}^{\mathfrak{k}}$ nötig. Für beide gilt nach Thorstenson u. Pollock (1989b, a); Hadley (1982) der Zusammenhang

$$\mathcal{D}^{\mathfrak{k}} = \frac{\kappa b}{\mu} \quad . \tag{7.7}$$

Kontinuums-Diffusion und Diffusion im Gebiet der freien Molekülströmung Wie eingangs erwähnt, setzt sich der Stofftransport innerhalb eines porösen Mediums aus mehreren Mechanismen zusammen, wobei im Wesentlichen neben dem eben diskutierten viskosen Stofftransport die sogenannte molekulare Diffusion zu nennen ist. Abhängig von der mittleren freien Weglänge und dem Porendurchmesser unterscheidet man zwischen der freien oder Kontinuums-Diffusion und der Diffusion im Gebiet der freien Molekülbewegung, auch Knudsen-Diffusion genannt.
Bei der Kontinuums-Diffusion dominieren im Wesentlichen die Gas-Gas-Wechselwirkungen, d. h. der Porendurchmesser ist wesentlich größer als die mittlere freie Weglänge, was bei

Vernachlässigung von Wandstößen dazu führt, dass der Impuls innerhalb des Stoffgemisches erhalten bleibt. Daraus folgt aber auch, dass diese Art des Stofftransportes nicht nur im porösen Medium, sondern auch im Allgemeinen gilt. Ausgehend von Gleichung 7.1 ergibt sich unter der Annahme einer konstanten Temperatur und eines konstanten Totaldruckes, dass die Bewegung des Stoffes $\mathfrak{i}$ innerhalb des Gemisches $\mathfrak{i}$,$\mathfrak{j}$ nur durch einen Konzentrationsgradienten verursacht wird. Die Postulierung dieser Gesetzmäßigkeit erfolgte erstmals durch Adolf Fick im Jahre 1855. Aus Gleichung 7.1 ergibt sich für die Spezies $\mathfrak{i}$ und $\nabla T = 0$ bzw. $\nabla p = 0$,

$$\dot{\mathfrak{m}}_\mathfrak{i} = -\rho \mathcal{D}_{\mathfrak{ij}} \nabla Y_\mathfrak{i} = -\mathcal{D}_{\mathfrak{ij}} \nabla \rho_\mathfrak{i} \quad , \tag{7.8}$$

oder in der gebräuchlicheren Notation der Teilchenstromdichte [mol/L^2 t^1]

$$\mathfrak{j}_\mathfrak{i} = -c \mathcal{D}_{\mathfrak{ij}} \nabla X_\mathfrak{i} \quad . \tag{7.9}$$

Hierin bezeichnet $X_\mathfrak{i} = n_\mathfrak{i}/n$ den Molenbruch der Spezies $\mathfrak{i}$ und $c = \rho/M$ die Gesamtkonzentration des Stoffgemisches. Zwischen beiden Gleichungen besteht der folgende Zusammenhang

$$\dot{\mathfrak{m}}_\mathfrak{i} = \mathfrak{j}_\mathfrak{i} \cdot M_\mathfrak{i} \quad \text{, und} \quad Y_\mathfrak{i} = X_\mathfrak{i} \frac{M_\mathfrak{i}}{M} \ . \tag{7.10}$$

Gleichung 7.8 und Gleichung 7.9 werden als erstes Fick'sches Gesetz bezeichnet, was für alle binären Gas-, Flüssigkeits- oder Feststoffsysteme gültig ist, vorausgesetzt, die Berechnung der Teilchen- bzw. Massenstromdichte erfolgte relativ zu einem festen Bezugsystem, welches entweder die gemittelte molare Geschwindigkeit oder die gemittelte Geschwindigkeit der Masseteilchen ist („molar average velocity“ oder „mass average velocity“). In der Vergangenheit wurde Letzteres oft übersehen (Mason u. Malinauskas 1983; Bird u. a. 2001), was mitunter zu großen Abweichungen und damit zu falschen Ergebnissen bei der Berechnung des diffusiven Stofftransportes führt (Ho u. Webb 2006; Ulrich 2009). Klar machen kann man sich dies anhand der Vorstellung zweier unterschiedlicher Gase (mit verschiedenen Molmassen), die sich, nur durch eine Kapillare verbunden, in zwei separaten Kolben befinden. Die gesamte Apparatur ist dabei so gelagert, dass sich beide Kolben die Waage halten. Wird die Kapillare geöffnet, so kommt es zum diffusiven Stofftransport beider Konstituenten und aufgrund von deren unterschiedlicher molaren Masse auch zu einer Auslenkung aus der Gleichgewichtsposition. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Massenschwerpunkt des Systems verschiebt, wird als besagte „mass average velocity“ bezeichnet, wobei das erste Fick'sche Gesetz nur in Bezug auf dieses Inertialsystem bewegter Gesamtmasse gilt. Um im

Bild des Beispiels zu bleiben, sind Gleichung 7.8 und Gleichung 7.9 nur anwendbar, wenn nach Öffnung der Kapillare beide Kolben im Gleichgewicht bleiben, das Koordinatensystem also mit dem des Massenschwerpunktes mitwandert. Für eine detaillierte Beschreibung der Referenzsysteme, aber auch für die Umrechnung von mittlerer molarer und Massengeschwindigkeit, sei auf Cunningham u. Williams (1980); Bird u. a. (2001) verwiesen.
Setzt man Gleichung 7.9 in die Kontinuitätsgleichung ein, so erhält man das zweite Fick'sche oder Diffusions-Gesetz, welches eine Beziehung zwischen örtlichen und zeitlichen Konzentrationsunterschieden herstellt. Bedingung ist hierfür das Vorliegen eines binären Stoffgemisches, bei welchem keine chemische Reaktion stattfindet und zudem die mittlere molare Geschwindigkeit Null ist, d. h. zum Beispiel bei äquimolarer Gegendiffusion.

$$\frac{\partial c_\mathrm{i}}{\partial t} = \nabla \mathrm{j_i} = \mathcal{D}_\mathrm{i} \nabla^2 c_\mathrm{i} \quad . \tag{7.11}$$

Liegt hingegen kein binäres Stoffgemisch, sondern ein Gas aus mehreren Komponenten vor, so ist die Diffusion von mehr als einem Gradienten abhängig und somit das zweite Fick'sche Gesetz nicht mehr anwendbar. Auf Basis der kinetischen Gastheorie schlug Maxwell eine Berechnungsmöglichkeit zunächst für binäre Gemische vor, die später von Stefan für Gase mit N Komponenten erweitert wurde. Die resultierende Gleichung ist als Stefan-Maxwell-Gleichung bekannt (Bird u. a. 2001; Ho u. Webb 2006) und wurde auf anderem Wege von Curtiss u. Hirschfelder (1949) über die Chapman-Enskog-Theorie bestätigt.
Das Wesen von porösen Werkstoffen ist es, sowohl dem viskosen als auch dem diffusiven Stofftransport einen im Vergleich zur reinen Diffusion erhöhten Widerstand entgegenzusetzen. Für die Modellierung wird daher zusätzlich zu dem bereits bekannten linearen Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_\mathrm{ij}$, der ein Maß für die Beweglichkeit der diffundierenden Teilchen darstellt, ein weiterer Proportionalitätsfaktor multipliziert. Dieser setzt sich aus dem Quotienten von Porosität ϕ und Tortuosität τ zusammen, so dass für den effektiven Diffusionskoeffizienten geschrieben werden kann

$$\mathcal{D}_\mathrm{ij}^{eff} = \frac{\phi}{\tau} \cdot \mathcal{D}_\mathrm{ij} \quad . \tag{7.12}$$

Während die Porosität das Hohlraumvolumen zum Gesamtvolumen ins Verhältnis setzt, gibt der Parameter der Tortuosität an, um wieviel länger der Weg eines Teilchens durch die Kapillare in Bezug zur tatsächlichen Membrandicke ist. Nach Epstein (1989, Gl.(18)) ergibt sich τ zu $(l_{eff}/l)^2$.
Aus den Fick'schen Gesetzen und Gleichung 7.12 folgt, dass der effektive Diffusionskoeffizient nicht größer als der binäre Diffusionskoeffizient sein kann, d. h., $\phi/\tau \leq 1$. Im Allgemeinen müssen sowohl ϕ als auch τ experimentell bestimmt werden. Für die Feststellung der Porosität kann beispielsweise das Verfahren der Quecksilberporosimetrie eingesetzt werden,

bei welchem Quecksilber unter Hochdruck in die Kapillare des Mediums gepresst wird. Aus den Größen Druck, Oberflächenspannung und Benetzungswinkel kann dann nach Washburn (1921) der mittlere Porendurchmesser bestimmt und aus den gemessenen Volumina letztlich auf die Porosität geschlosssen werden. Die Tortuosität hingegen kann unter anderem durch die Messung der Schallgeschwindkeit errechnet werden und nimmt nach Melin u. Rautenbach (2007) für poröse Medien häufig Werte zwischen 2 und 2,5 an. Ho u. Webb (2006) geben zudem eine Gleichung nach Ergebnissen von Millington u. Quirk (1961) an, mit welcher die Tortuosität unter der Bedingung, dass der Parameter der Gassättigung gleich Eins ist, zu

$$\tau = \phi^{\frac{1}{3}} \tag{7.13}$$

berechnet werden kann. Der Quotient ϕ/τ wird in der englischen Literatur auch als „obstruction factor“ ($\mathcal{OF}$-Faktor) bezeichnet.
Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_{ij}$ gibt es sowohl theoretische als auch auf empirischen Erfahrungen beruhende Ansätze bzw. Modelle. Sofern die Bedingungen eines idealen Gases erfüllt sind, d. h. bei moderaten bis geringen Drücken, ist die binäre Diffusion im Wesentlichen nur von der mittleren Teilchengeschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge abhängig. Die theoretische Berechnung von $\mathcal{D}_{ij}$ beruht hierbei auf der allgemeinen gaskinetischen Theorie und kann nach Bird u. a. (2001) mit einer Genauigkeit von ± 5 % durch diese berechnet werden. Nach Chapman u. Cowling (1991) ergibt sich der Diffusionskoeffizient zu

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{3}{8 n_0 \sigma_{ij}^2} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)} \quad , \tag{7.14}$$

mit n_0 für die Teilchendichte [L^{-3}], σ_x für den Moleküldurchmesser der Spezies sowie mit der Boltzmann-Konstante k_B[1] und der Molmasse M [M mol^{-1}]. Der Parameter σ_{ij} stellt den mittleren Moleküldurchmesser dar und berechnet sich aus dem arithmetischen Mittel von σ_i und σ_j (Bird u. a. 2001, Gleichung 17.3–14). Die spezifischen in dieser Arbeit gebrauchten Werte, die auch bei der Berechnung der Viskosität Verwendung fanden, sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.
Gleichung 7.14 beruht auf Argumenten der mittleren freien Weglänge und ist gültig, wenn für den Impulsaustausch inelastische Stöße angenommen werden. Genauer kann der Diffusionskoeffizient auf Grundlage der kinetischen Theorie nach Chapman–Enskog bestimmt werden, indem mit dem Inversen des temperaturabhängigen Stoßintegrals erster Ordnung

[1] Es sei angemerkt, dass die Boltzmannkonstante neben der üblichen Einheit J/K auch in kJ/mol·K geschrieben werden kann, wobei sich bei Letzterem der Wert zu 0,00831447 kJ/mol·K ändert.

Parameter	*Wert/Größe*	*Bemerkungen/Quelle*
σ_{CO_2}	3,996 Å; 3,941 Å	s. Bird u. a. (2001); Cussler (2009)
σ_{H_2O}	2,641 Å	s. Cussler (2009); Reid u. a. (1987)
σ_{Air}	3,617 Å; 3,711 Å	s. Cussler (2009); Bird u. a. (2001)

Tabelle 7.1.: Literaturwerte für den Moleküldurchmesser auf Grundlage des (12-6) Lennard Jones-Potentials errechnet aus der Messung der jeweiligen Viskosität der Spezies

$\Omega_{ij}^{(1,1)}$ multipliziert wird (Hirschfelder u. a. 1954; Mason u. Malinauskas 1983; Bird u. a. 2001)

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{3}{8 n_0 \sigma_{ij}^2} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)} \frac{1}{\Omega_{ij}^{(1,1)}} \quad . \tag{7.15}$$

Das Stoßintegral erster Ordnung (1,1) berechnet sich mit den Werten des (12–6) Lennard-Jones-Potentials (Jones 1924a, b), ϵ und σ_{ij}, nach Neufeld u. a. (1972) zu

$$\Omega_{ij}^{(1,1)} = \frac{1{,}06036}{T^{*\,0{,}15610}} + \frac{0{,}19300}{e^{0{,}47635\,T^*}} + \frac{1{,}03587}{e^{1{,}52996\,T^*}} + \frac{1{,}76474}{e^{3{,}89411\,T^*}} \quad , \tag{7.16}$$

mit der dimensionslosen Temperatur, $\quad T^* = \dfrac{k_B\,T}{\epsilon}$.

Der Parameter ϵ ist hierbei die charakteristische Lennard Jones-Energie. Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten entspricht $\epsilon \equiv \epsilon_{ij}$ und kann nach (Bird u. a. 2001, Gleichung 17.3–15) aus den spezifischen Energien der Konstituenten $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i\,\epsilon_j}$ ermittelt werden. Für polare Gase wie Wasser schlägt Reid u. a. (1987) eine Modifikation des Stoßintegrals nach Brokaw (1969) vor;

$$\Omega_{ij}^{(1,1)p} = \Omega_{ij}^{(1,1)} + \frac{0{,}19\,\delta_{ij}^2}{T^*} \quad , \tag{7.17}$$

worin, $\delta = \dfrac{1{,}94 \times 10^3 \, \pi_{\mathfrak{D}}}{V_{\mathfrak{b}} T_{\mathfrak{b}}}$

$\pi_{\mathfrak{D}} =$ Dipolmoment, *Debyes* $\Rightarrow 1{,}854$, für Wasserdampf (Möhlmann 2006)

$V_{\mathfrak{b}} =$ molare Volumen der Flüssigkeit @ Siedepunkt, L/mol $\Rightarrow 30{,}14$, für Wasserdampf

$T_{\mathfrak{b}} =$ Siedepunkttemperatur, K

$$\frac{\epsilon}{k} = 1{,}18 \cdot (1 + 1{,}3\delta^2) T_{\mathfrak{b}}$$

$$\sigma = \left(\frac{1{,}585 V_{\mathfrak{b}}}{1 + 1{,}3\delta^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\delta_{\mathfrak{ij}} = \sqrt{\delta_{\mathfrak{i}} \delta_{\mathfrak{j}}}$$

$$\frac{\epsilon_{\mathfrak{ij}}}{k} = \left(\frac{\epsilon_{\mathfrak{i}}}{k} \frac{\epsilon_{\mathfrak{j}}}{k} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma_{\mathfrak{ij}} = \sqrt{\sigma_{\mathfrak{i}} \sigma_{\mathfrak{j}}}.$$

Neben der eben dargestellten theoretischen Betrachtungsweise gibt es aber auch zahlreiche aus empirischen Ergebnissen hergeleitete Gleichungen, die für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden können (Gilliland 1934; Washburn 2003; Schirmer 1938; Schwertz u. Brow 1951; Wilke u. Lee 1955; Marrero u. Mason 1972; Wallace u. Sagan 1979). Diese unterscheiden sich im Wesentlichen durch den für die jeweilige Gaskombination gültigen Bereich von Druck und Temperatur. Da der überwiegende Teil der Autoren die Funktion des binären Diffusionskoeffizienten durch Regression der entsprechenden Messwerte hergeleitet hat, differieren die unterschiedlichen Ansätze in ihrer Genauigkeit um jeweils einige Prozent, abhängig vom Fokus der durchgeführten Experimente. Ein Vergleich sowohl der nach dem theoretischen Modell errechneten Werte als auch der zahlreichen empirischen Korrelationen sind bei Hudson u. a. (2007, Fig.1) für H_2O in CO_2 bzw. H_2O in N_2 zu finden. Für die hier durchgeführte numerische Simulation wurden die Gleichungen von Schirmer (1938); Washburn (2003) und Wallace u. Sagan (1979) verwendet. Der Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft ergibt sich nach Schirmer (1938) zu

$$\mathcal{D}_{\mathfrak{wa}} = \mathcal{D}_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1{,}81} \frac{p_0}{p} \quad , \tag{7.18}$$

worin $\mathcal{D}_0 = 22{,}2 \cdot 10^{-6} \, m^2/s$

$T_0 = 273{,}15 \, K$

$p_0 = 1 \cdot 10^5 \, Pa$ ist.

Für die Berechnung der Diffusion von Wasserdampf in Kohlendioxid für Temperaturen von 291 K bis 373 K und bei Normaldruck wurde auf die „international critical tables“ von Washburn (2003) zurückgegriffen, beruhend auf den Arbeiten von Gilliland (1934); Winkelmann (1884a, b, 1889). Demnach ergibt sich

$$\mathcal{D}_{\text{wc}} = \mathcal{D}_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \frac{p_0}{p} \quad , \tag{7.19}$$

worin $\mathcal{D}_0 = 1{,}387 \cdot 10^{-5}\, m^2/s$ ist.

Nach Farahaninia (2008) ist die Korrelation nach Wallace u. Sagan (1979) am geeignetsten für die Bestimmung des binären Diffusionskoeffizienten unter den auf dem Mars vorherrschenden Drücken und Temperaturen mit

$$\mathcal{D}_{\text{wc}} = \mathcal{D}_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{p_0}{p} \quad , \tag{7.20}$$

wobei $\mathcal{D}_0 = 1{,}654 \cdot 10^{-5}\, m^2/s$ ist.

Ist der Porendurchmesser d_p im Verhältnis zur mittleren freien Weglänge klein oder liegt eine im Vergleich geringe Dichte wie auf dem Mars vor, so überwiegen beim Stofftransport durch das poröse Medium die Molekül-Wand-Interaktion. Bei dieser sogenannten Knudsen-Diffusion wird der Impuls vorrangig nicht zwischen den Molekülen, sondern mit der Porenwand ausgetauscht, d. h. der Transport durch das poröse Medium ist abhängig von der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle und somit von deren thermischer Energie. Notwendige Bedingung hierfür ist, dass die Knudsenzahl $Kn = \lambda / d_p$ Werte größer Eins annimmt, das Fluid sich also im Gebiet der freien Molekülbewegung („free-molecule flow„) befindet. Für die bei den Versuchen eingesetzten Membranen ergeben sich folgende Werte

Porendurchmesser Membran	*Knbei 101325 Pa und 293 K*	*Knbei 600 Pa und 293 K*
5 µm	0,026	4,3
1 µm	0,13	21,8
0,05 µm	2,6	435,4

Tabelle 7.2.: Knudsenzahl für die bei den Versuchen verwendeten Membranen für unterschiedliche Umgebungsbedingungen

Für die Modellierung des durch die Knudsen-Diffusion entstehenden Stofftransportes ergibt sich nach Bird u. a. (2001); Webb u. Pruess (2003) bzw. Mason u. Malinauskas (1983)

$$\mathrm{j}_\mathrm{i}^\mathfrak{k} = -c\mathcal{D}_\mathrm{i}^\mathfrak{k}\nabla X_\mathrm{i} \quad \text{bzw.} \tag{7.21}$$

$$\dot{\mathrm{m}}_\mathrm{i}^\mathfrak{k} = -\mathcal{D}_\mathrm{i}^\mathfrak{k}\nabla \rho_\mathrm{i} \quad . \tag{7.22}$$

Die Knudsen-Diffusivität $D_\mathrm{i}^\mathfrak{k}$ ist hierbei nur eine Funktion der mittleren gaskinetischen Geschwindigkeit und des Porendurchmessers. Unter der Annahme einer langen, durchgehenden Pore mit dem Radius $r < \lambda$ kann man schreiben (Mason u. Malinauskas 1983)

$$D_\mathrm{i}^\mathfrak{k} = \frac{1}{3}\overline{v}_g d_p = \frac{d_p}{3}\sqrt{\frac{8\Re T}{\pi M_\mathrm{i}}} \quad . \tag{7.23}$$

Ähnlich den binären Diffusionskoeffizienten hat auch die Knudsen-Diffusivität die Dimension $[\mathrm{L}^2\,\mathrm{t}^{-1}]$.

Kombinierte Mechanismen und das Dusty-Gas-Modell In der Realität ergibt sich das Problem, dass beim Stofftransport durch poröse Medien oft alle drei der bisher erläuterten Gesetzmäßigkeiten, d. h. eine Kombination aus viskoser, Kontinuums- und Knudsen-Diffusion vorliegt. Dies beinhaltet auch den in Tabelle 7.2 aufgeführten Fall, dass zumindest für die unter Normaldruck durchgeführten Experimente und deren numerische Simulation der Bereich der Gleitströmung ("slip flow") bzw. der des Übergangsgebietes ("transition flow") vorlag. Nach Bosanquet (1944) ist für diesen Fall der Diffusionsprozess innerhalb der Kapillare abhängig von beidem, von Molekül-Molekül- bzw. von Molekül-Wand-Stößen, woraus er aus dem gaskinetischen Zusammenhang die additive Zusammensetzung der Diffusionskoeffizienten (welche ein Maß für die Beweglichkeit bzw. Behinderung der diffundierenden Teilchen darstellen) von freier molekularer und Knudsen-Diffusion ableitete (Pollard u. Present 1948). Die nach Bosanquet benannte Relation lautet demnach

$$D_\mathrm{i}^{eff} = \frac{1}{\mathcal{D}_\mathrm{ij}^{eff}} + \frac{1}{D_\mathrm{i}^\mathfrak{k}} \quad , \tag{7.24}$$

wobei sich mit Gleichung 7.9 für die Teilchenstromdichte der folgende Zusammenhang ergibt:

$$\mathrm{j}_\mathrm{i} = -c\, D_\mathrm{i}^{eff}\, \nabla X_\mathrm{i} \quad . \tag{7.25}$$

Der Argumentation von Bosanquet folgt auch das von Mason u. a. (1967); Mason u. Malinauskas (1983) erarbeitete „Dusty-Gas-Model" (DGM) zur Beschreibung des Stofftransportes

in porösen Medien, wobei die Transportgleichung um wesentliche Punkte erweitert wurde. Der poröse Stoff wird in der Modellvorstellung des DGM als eine weitere Komponente des Gasgemisches – als „Dusty-Gas“ – gehandhabt, dessen übergroße Moleküle koordinatenfest im Raum fixiert sind. Aus dem Gemisch von Dusty-Gas und den diffundierenden Stoffen werden dann mittels der bereits erläuterten gaskinetischen Zusammenhänge und der Chapman-Enskog-Theorie die Transportgleichungen hergeleitet. Grundlegend nach Mason u. Malinauskas (1983) ist die auch schon bei Bosanquet verwendete Vorstellung, dass sich der Stofftransport aus voneinander unabhängigen Modi zusammensetzt; neben Kontinuums- und Knudsen-Diffusion, also auch die der viskosen Diffusion. Zusätzlich findet im DGM die Oberflächendiffusion Berücksichtigung, welche die Bewegung der Moleküle innerhalb eines adsorbierten Stoffes beschreibt. Da in der hier vorliegenden Arbeit die Wasserdampfpermeation durch PTFE als poröses Material untersucht wird, kann diese aber aufgrund der stark hydrophoben Eigenschaft des Materials vernachlässigt werden. Wie in Abbildung 7.1 gezeigt, setzt sich nach Mason u. Malinauskas (1983) der Gesamtmassenstrom analog zur Elektrotechnik aus einer Reihen- bzw. Parallelschaltung oben genannter Diffusionsmechanismen zusammen.

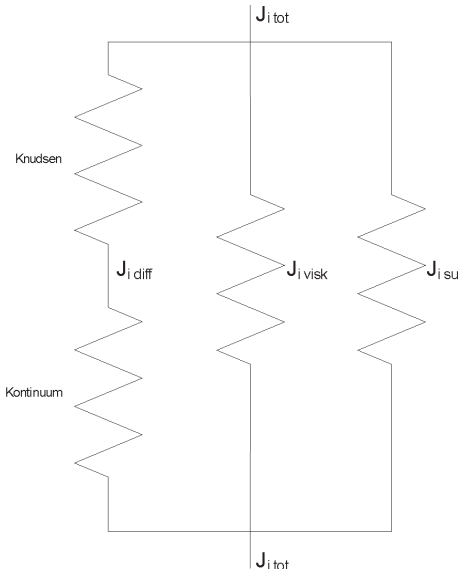


Abbildung 7.1.: Das für das DGM verwendete elektrische Analogon über das Zusammenwirken der verschiedenen Transportmechanismen innerhalb eines porösen Mediums. Der durch Kontinuums- und Knudsen-Diffusion verursachte Teilchenstrom entspricht demnach einem Spannungs- (s. Bonsanquet), der durch viskose- bzw. Oberflächen-Diffusion hervorgerufene einem Stromteiler. Analog den Kirchhoffschen Regeln können die Einzelwiderstände zu einem Ersatzwiderstand zusammengefasst und somit der Totalmassenstrom bestimmt werden (nach Mason u. Malinauskas 1983).

Im Folgenden wird das Dusty-Gas-Modell für den Fall eines stationären, isothermen Systems mit Wänden und binärem Gasgemisch beschrieben. Für das allgemeine Modell, dessen

Transportgleichungen auch auf komplexe, nicht isotherme Gasgemische anwendbar ist, sei auf Mason u. Malinauskas (1983, Gl.(63)) verwiesen. Unter den eben genannten Bedingungen ergibt sich aus Mason u. a. (1967, Gl.(29)+(35)+(36)) bzw. Mason u. Malinauskas (1983, Gl.(60) bzw. (63)) für die Transportgleichung

$$\frac{\Re T}{p} \sum_{\mathrm{j}=1,\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}^{\nu} \frac{X_\mathrm{i}\,\mathrm{j}_\mathrm{j} - X_\mathrm{j}\,\mathrm{j}_\mathrm{i}}{D_\mathrm{ij}^{eff}} - \frac{\Re T}{p}\,\frac{\mathrm{j}_\mathrm{i}}{D_\mathrm{i}^{\mathrm{k}}} = \nabla X_\mathrm{i} + X_\mathrm{i}\left\{\frac{1}{p} + \frac{\kappa}{D_\mathrm{i}^{\mathrm{k}}\,\mu}\right\}\nabla p \tag{7.26}$$

bzw. durch Umformung die Gleichung

$$\sum_{\mathrm{j}=1,\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}^{\nu} \frac{X_\mathrm{i}\,\mathrm{j}_\mathrm{j} - X_\mathrm{j}\,\mathrm{j}_\mathrm{i}}{D_\mathrm{ij}^{eff}} - \frac{\mathrm{j}_\mathrm{i}}{D_\mathrm{i}^{\mathrm{k}}} = \frac{p\,\nabla X_\mathrm{i}}{\Re T} + \left\{1 + \frac{\kappa p}{D_\mathrm{i}^{\mathrm{k}}\,\mu}\right\}\frac{X_\mathrm{i}\,\nabla p}{\Re T} \tag{7.27}$$

(Thorstenson u. Pollock 1989b, Gl.(47), (48)). Der erste Term auf der linken Seite von Gleichung 7.26 repräsentiert die Stefan-Maxwell-Gleichung für Gase mit mehreren Komponenten und der zweite Term den Stofftransport aufgrund von Knudsen-Diffusion. Die rechte Seite beinhaltet sowohl Druck- als auch Konzentrationsgradienten und beschreibt den Transport aufgrund von Kontinuums- bzw. konvektiver Diffusion.

7.2.2. Numerische Strömungsmechanik

7.2.2.1. Verwendete Transportgleichungen

Die numerische Simulation der Strömungsbedingungen innerhalb der Messzellen, aber auch der Transport des Wasserdampfes durch die Membran beruhen auf den allgemeinen Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie. Aus Gründen der Vollständigkeit und zur Einführung der notwendigen Notation werden diese Gleichungen im Folgenden noch einmal aufgeführt.
Die allgemeine *Massenerhaltungsgleichung* lautet hiernach

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho(\nabla \cdot \vec{U}) = 0 \quad , \tag{7.28}$$

worin ρ die totale Dichte und $\vec{U}$ den Vektor der mittleren Geschwindigkeit des Fluides darstellt. Der Term $D\rho/Dt$ entspricht dem totalen Differential, so dass Gleichung 7.28 auch wie folgt geschrieben werden kann:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho\vec{U}\right) = 0 \quad . \tag{7.29}$$

Für die unter Normalbedingungen, d. h. unter Normdruck und -temperatur, als auch für die unter Marsbedinungen durchgeführten Experimente kann von einer inkompressiblen Strömung ausgegangen werden. Mit

$$Ma = \frac{U}{c_g} = U\sqrt{\frac{M_{\mathrm{i}}}{\kappa_{is}\Re T}} \tag{7.30}$$

ergibt sich für die Experimente mit Luft unter Normalbedingungen ($\kappa_{is}^{Air} = 1{,}4$; $T = 298{,}15\,\mathrm{K}$, U=0,116 m/s) eine Mach-Zahl von $Ma^{Air} = 3{,}4 \cdot 10^{-4}$ und für jene unter Marsbedingungen ($\kappa_{is}^{CO2} = 1{,}1$, $T = 253{,}15\,\mathrm{K}$, U=50 m/s) eine Mach-Zahl von $Ma^{CO2} = 0{,}18$, was die Bedingung von $Ma_{inkomp} < 0{,}3$ erfüllt. Für ein inkompressibles Medium ändert sich das Volumen nicht, d. h. $D\rho/Dt = 0$ und somit folgt aus Gleichung 7.29

$$\nabla \cdot \vec{U} = 0 \quad . \tag{7.31}$$

Die Stetigkeit der Dichte ist jedoch nur bezogen auf ein einzelnes Teilchen entlang von dessen Fluidbahn gültig. Für die Dichte im Medium insgesamt muss das hingegen nicht zutreffen.
Die Strömung eines Newtonschen Fluids wird allgemein durch die *Cauchysche Bewegungsgleichung* beschrieben;

$$\frac{\partial \rho\vec{U}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho\vec{U} \otimes \vec{U}\right) = -\nabla p + \nabla\tau + S_M \tag{7.32}$$

bzw. unter Verwendung der Einsteinschen Summationskonvention

$$\frac{\partial(\rho U_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho U_i U_j\right) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + S_M \quad i,j = 1,2,3 \ , \tag{7.33}$$

mit dem Druck p, dem Impulsquellterm S_M und dem Schubspannungstensor τ. Die beiden Terme auf der linken Seite geben hierbei die Veränderung des Impulses bzw. die Impulszunahme durch Konvektion per Einheitsvolumen an. Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite entsprechen der Impulszunahme aufgrund des Molekültransportes. Der Impulsquellterm beinhaltet externe Kräfte oder Felder auf das Fluid und ist zumeist durch ρg_x beschrieben, wobei g_x ein Maß für das jeweilige Schwerefeld ist.
Durch Einsetzen des Schubspannungstensors τ bzw. τ_{ij}

$$\tau = \mu\left[\nabla\vec{U} + \nabla\vec{U}^T - \frac{2}{3}\delta\nabla\vec{U}\right] \quad \text{bzw.} \tag{7.34}$$

$$\tau_{ij} = \mu\left[\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\frac{\partial U_k}{\partial x_k}\delta_{ij}\right] \quad i,j,k = 1,2,3 \tag{7.35}$$

in Gleichung 7.32 bzw. Gleichung 7.33 erhält man die *Navier-Stokesschen Gleichungen*:

$$\frac{\partial \rho \vec{U}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho \vec{U} \otimes \vec{U} \right) = -\nabla p + \nabla \left(\mu \left[\nabla \vec{U} + \nabla \vec{U}^T - \frac{2}{3} \delta \nabla \vec{U} \right] \right) + S_M \quad (7.36)$$

$$\frac{\partial (\rho U_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho U_i U_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \left[\frac{\partial U_j}{\partial x_i} + \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \frac{\partial U_k}{\partial x_k} \delta_{ji} \right] \right) + S_M \quad (7.37)$$

mit, i,j,k = 1,2,3 .

Für inkompressible Strömungen mit konstanter dynamischer Viskosität vereinfacht sich Gleichung 7.37 zu

$$\frac{\partial (\rho U_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho U_i U_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j^2} + S_M \quad , \; i,j=1,2,3. \quad (7.38)$$

Neben der Impulserhaltung gilt in der Natur auch die *Erhaltung der Energie*:

$$\frac{D}{Dt}(\rho h_{tot}) = \nabla p + \vec{U} \cdot S_M + \nabla (\vec{U} \tau) + S_E \quad , \quad (7.39)$$

mit der Gesamtenthalpie $h_{tot} = \frac{1}{2}\vec{U}^2$.
Zu den bei der numerischen Simulation getroffenen Randbedingungen zählt auch die Annahme eines isothermen Gesamtsystems, was zur Entkoppelung der Energiebilanz von Massen- und Impulserhaltung führt. Bestimmend für die nachfolgenden Simulationen sind folglich die in Gleichung 7.28 und Gleichung 7.36 dargestellten Gesetzmäßigkeiten. Für die zum Schluss durchgeführten Betrachtungen einer Implementation des Sensors in das Gesamtsystem Marsatmosphäre, Lander, Sensor, Regolith und Eis hingegen sind alle drei Erhaltungsgleichungen für die Berechnungen notwendig.

7.2.2.2. Poröse Medien und deren Modellierung in CFX

Für die an der University of Alberta durchgeführten numerischen Simulationen wurde die Software ANSYS® CFX-12.0 verwendet. Der Transport des Wasserdampfes zusammen mit dem des Trägermediums kann durch verschiedene Optionen innerhalb des Programms implementiert werden, wobei die im vorherigen Abschnitt behandelten Transportgleichungen modifiziert bzw. erweitert werden. CFX ist ein Programm, mit dessen Hilfe die Erhaltungsgleichungen numerisch mittels des Finite-Volumen-Verfahrens 2. Ordnung gelöst werden. Auf die theoretischen Grundlagen hierzu bzw. auch auf dessen Herleitung soll in dieser Ar-

beit aber nicht näher eingegangen werden und es sei auf die Literatur wie z. B. Ferziger u. Perić (2002, Kapitel 4.) oder Wesseling (2001, Kapitel 3.) verwiesen.
Die zwei wesentlichen Konstituenten sowohl bei den terrestrischen Versuchen als auch beim späteren Einsatz auf dem Mars sind Luft und Wasserdampf bzw. CO_2 und Wasserdampf. Wie in den vorherigen Kapiteln ersichtlich, wurden die Versuche zur Kalibration der coulometrischen Sensoren mit absoluten Feuchten im Bereich von 198 K und 248 K FP durchgeführt, was nach Sonntag (1990) und Gleichung 5.2 einen Molanteil von $2{,}06{\cdot}10^{-6}$ bis $6{,}2{\cdot}10^{-4}$ entspricht und damit im Spurengasbereich liegt. Für die Modellierung des Fluidgemisches gibt es in CFX mehrere Möglichkeiten, wobei während des Forschungsaufenthaltes sowohl die Möglichkeit der zusätzlichen Variablen („additional variable“) als auch die des Mehrstoffgemsiches („multicomponent flow“) untersucht wurden. Wie aus dem Namen bereits zu erschließen ist, handelt es sich bei der zusätzlichen Variablen um eine skalare Komponente, welche innerhalb der Strömung transportiert wird, ohne diese zu beeinflussen (somit ein zusätzlicher Quellterm innerhalb der Transportgleichungen) – vorstellbar als dünner Rauch innerhalb der Luft als Trägergas. Im Gegensatz zu dieser besitzt beim „multicomponent flow“ jede Komponente dediziert physikalische Eigenschaften, so dass sie sich innerhalb der Strömung gegenseitig beeinflussen können.
Da, wie bereits gezeigt, der Wasserdampfanteil am Trägergas im Spurenbereich liegt, wurde für die Modellierung der Wasserdampfdiffusion aber auch der Strömungsverhältnisse am Sensor bzw. an den Experimentierzellen die Möglichkeit der „additional variable“ gewählt.[2] Die Transportgleichung kann nach Bird u. a. (2001, Gl.19.1-7a, 19.3–1) und Ansys (2009) wie folgt geschrieben werden:

$$\rho \frac{DY_\mathrm{i}}{Dt} = -(\nabla \cdot \dot{\mathfrak{m}}_\mathrm{i}) + S_Y \quad . \tag{7.40}$$

Zusammen mit Gleichung 7.8 und

$$\rho \frac{DY_\mathrm{i}}{Dt} = \frac{\partial \rho\, Y_\mathrm{i}}{\partial t} + (\nabla \rho\, \vec{U}\, Y_\mathrm{i}) \tag{7.41}$$

ergibt sich Gleichung 7.40 zu

[2] Zu Beginn der Modellierung wurde parallel auch die Verwendung des Mehrstoffgemisches für die Simulation geprüft. Es zeigte sich aber, dass es aufgrund des geringen Molanteils an Wasserdampf zu fehlerhaften Ergebnissen kam, da die Dichte über das Gesetz von Amagat, d. h. durch das gewichtete, harmonische Mittel berechnet wird. Die resultierende Dichte ρ_{H_2O} bzw. die absolute Feuchte fiel damit zu gering aus. Des Weiteren kann die für die Simulation des coulometrischen Sensors nötige Randbedingung einer H_2O-Senke an den Wänden nur schwer implementiert werden, da anstatt einer konstanten absoluten Feuchte nur ein Massenstrom definiert werden kann, was bedingt, dass dieser mittels eines geeigneten Quellterms so implementiert werden muss, dass zum einen die Kontinuitätsgleichung des Gemisches die Bedingung $\sum Y_i = 1$ erfüllt und zum anderen, dass der Gesamtteilchenstrom mittels dem an den Knoten vorherrschenden lokalen Teilchenstrom in Abhängigkeit vom Gradienten des jeweiligen Molenbruchs berechnet wird.

$$\frac{\partial \rho\, Y_\mathrm{i}}{\partial t} + \nabla(\rho\, \vec{U}\, Y_\mathrm{i}) = \nabla \cdot (\rho\, \mathcal{D}_\mathrm{ij}\, \nabla Y_\mathrm{i}) + S_Y \quad , \tag{7.42}$$

mit der normierten Dichte ρ, dem Massenbruch Y_i und dem spezifischen Massenfluss durch Diffusion $\dot{\mathfrak{m}}_\mathrm{i}$. Der Term S_Y gibt den volumenspezifischen Quellterm mit den Einheiten $[\mathrm{mol\,L^{-3}\,T^{-1}}]$ an und $\mathcal{D}_\mathrm{ij}$ den binären Diffusionskoeffizienten. Für ein inkompressibles Fluid vereinfacht sich Gleichung 7.42 zu

$$\frac{\partial Y_\mathrm{i}}{\partial t} + (\nabla \vec{U}\, Y_\mathrm{i}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\mathrm{ij}\, \nabla Y_\mathrm{i}) + S_Y \quad . \tag{7.43}$$

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Modellierung der Membran über das in CFX implementierte „Full Porous Modell“, welches auch unter dem Namen „Directional Loss Modell“ in der Literatur zu finden ist. Statt die Komplexität eines porösen Mediums geometrisch zu modellieren, werden die sich durch das dichtere Material einstellenden Effekte mittels einer Anpassung von Transport- als auch Navier-Stokesschen-Gleichungen berücksichtigt. Grundlage hiervon ist die in Abschnitt 7.2.1.1 beschriebene Impulserhaltungsgleichung der viskosen Diffusion respektive Darcy-Gesetz und dessen Erweiterungen nach Brinkman (1947) und Forchheimer (1901). Forchheimer schlug vor, das lineare Darcy-Gesetz durch den Term $\rho\vec{V}^2$ als Analogon zum quadratischen Widerstand hinter einem angeströmten stumpfen Körper zu erweitern, um die nichtlinearen allgemeinen Trägheitseffekte mit zu berücksichtigen. Joseph u. a. (1982) verallgemeinerten die auf dem Stokesschen Gesetz beruhende Erweiterung von Brinkman (1947)

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\kappa}\vec{V} + \mu\nabla^2\vec{V} \quad , \tag{7.44}$$

um den Widerstandkoeffizienten von Forchheimer

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\kappa}\vec{V} - \frac{c_l \rho}{\kappa^{1/2}}\left|\vec{V}\right|\vec{V} \quad . \tag{7.45}$$

(Webb u. Pruess 2003), so dass das Darcy-Gesetz im Dreidimensionalen

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\kappa}\vec{V} - \underbrace{\frac{c_l \rho}{\kappa^{1/2}}\left|\vec{V}\right|\vec{V}}_{Forchheimer\,Term} + \underbrace{\mu\nabla^2\vec{V}}_{Brinkmann\,Term} \tag{7.46}$$

lautet (Kleinstreuer 2009). Gleichung 7.46 lässt sich dann mit Hilfe der Navier-Stokesschen Gleichungen verallgemeinern und mit Gleichung 7.38 kann geschrieben werden:

$$\frac{\partial(\rho V_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho V_i V_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu\frac{\partial^2 V_i}{\partial x_j^2} + B_i - C_{R1}V_i - C_{R2}\,|V_i|\,V_i \quad , \; i,j=1,2,3, \tag{7.47}$$

worin B_i für die Feld- und Volumenkräfte steht. Der Term C_{R1} beschreibt den liniearen, C_{R2} den quadratischen Widerstandskoeffizienten, so dass

$$C_{R1} = \frac{\mu}{\kappa} \tag{7.48}$$
$$C_{R2} = K_{loss}\rho \tag{7.49}$$

ist, mit dem dimensionslosen Koeffizienten K_{loss} (s. auch Gl. 6b bzw. Gl. 28 Joseph u. a. 1982; Irmay 1958).
Analog dem Darcy-Gesetz handelt es sich bei dem in Gleichung 7.46 verwendeten Geschwindigkeitsvektor V_i um die Oberflächengeschwindigkeit. Durch die in Vektor-Notation geschriebene Beziehung aus Gleichung 7.4

$$V_i = \Phi_{ij} U_j \quad , \; i,j=1,2,3 \tag{7.50}$$

kann die „wahre“ oder auch Porengeschwindigkeit berechnet werden, wobei $\Phi_{ij} = \phi\delta_{ij}$ den symetrischen Tensor 2. Ordnung der Porosität bezeichnet. Eingesetzt in Gleichung 7.47 ergibt sich die für den porösen Strömungsbereich verwendete Impulserhaltungsgleichung für ein inkompressibles Fluid in CFX:

$$\rho\left(\frac{\partial(\phi U_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\Phi_{ji} V_i V_k\right)\right) = -\frac{\phi\partial p}{\partial x_i} + \mu\frac{\partial\Phi_{ji}}{\partial x_j}\left(\frac{\partial U_k}{\partial x_i} + \frac{\partial U_i}{\partial x_k}\right) + \phi B_i + R_i \tag{7.51}$$

mit, i,j,k = 1,2,3; *und* $R_i = C_{R1}\phi U_i - C_{R2}\phi^2 |U_i| U_i$.

Somit gilt für die Widerstandkoeffizienten:

$$C_{R1} = \frac{\mu}{\kappa\phi} \tag{7.52}$$
$$C_{R2} = K_{loss}\frac{\rho}{\phi^2} \quad . \tag{7.53}$$

Ist die Geschwindigkeit des Fluids in den Poren in der Größenordnung $Re_p < 10$, so kann der Trägheits- bzw. der viskose Widerstandsterm vernachlässigt werden (Webb u. Pruess 2003; Kleinstreuer 2009). Für Gleichung 7.51 ergibt sich demnach

$$\rho\left(\frac{\partial(\phi U_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\Phi_{ji} V_i V_k\right)\right) = -\frac{\phi\partial p}{\partial x_i} + \mu\frac{\partial\Phi_{ji}}{\partial x_j}\left(\frac{\partial U_k}{\partial x_i} + \frac{\partial U_i}{\partial x_k}\right) + \phi B_i + \frac{\mu U_i}{\kappa}. \tag{7.54}$$

Gleichung 7.54 ist die in dieser Arbeit verwendete Gleichung zur Modellierung des Impulstransportes im porösen Strömungsbereich.
Die generische Transportgleichung für den Transport einer skalaren Erhaltungsgröße ζ in einem porösen Medium (wie z. B. der Energie h_{tot} oder der absoluten Feuchte ρ_w) kann ähnlich dem Impulstransport wie folgt geschrieben werden

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\phi\rho\zeta\right) + \nabla(\rho\mathbf{\Phi}\vec{U}\zeta) = \nabla\cdot(\Gamma\mathbf{\Phi}\nabla\zeta) + \phi S_\phi \quad , \tag{7.55}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten Γ und dem Quellterm der Erhaltungsgröße S_ϕ.

7.3. Numerische Modellierung von MiniHUM

Wie eingangs bereits erwähnt, war das Ziel der numerischen Simulation, die bei MiniHUM stattfindende Diffusion von Wasserdampf durch die Membran und dessen Umsetzung am coulometrischen Sensor in einem CFD-Modell zu implementieren. Mit dem Modell sollten dann die während der Laborversuche erfassten Messdaten, insbesondere aber die Einflüsse der einzelnen, meist in gegenseitiger Abhängigkeit stehenden Parameter, besser eingeordnet werden. So mussten beispielsweise beim Bau der Labormesszellen verschiedene Kompromisse eingegangen werden, deren Einflüsse zwar im Eindimensionalen berechnet, deren Auswirkungen im Dreidimensionalen jedoch nicht vorhergesagt werden konnten. Des Weiteren sollte der Sensor in ein an der Universität von Alberta entwickeltes Modell zur Simulation der wassergetragenen Wechselwirkung zwischen Eis, Regolith und Atmosphäre implementiert werden, um Einflüsse wie natürliche und erzwungene Konvektion sowie von Wärmestrahlung zu berücksichtigen. Mit einer weiteren Verfeinerung des im Folgenden Eis-Regolith-Atmosphäre genannten Modells, d. h. die Implementation des ExoMars Landers, könnten dann Auswirkungen der Aufbauten bzw. des Airbags auf das Sensorsignal untersucht werden.
Um die genannten Ziele zu erreichen, wurde wie in Abbildung 7.2 dargestellt vorgegangen.

7.3.1. Simulation der Wasserdampfdiffusion durch eine Membran

7.3.1.1. Konstruktion und Bau einer Messzelle zur Verifikation der Simulationsergebnisse

Bei der Erstellung der ersten Modelle, aber auch bei der ebenfalls durchgeführten Einarbeitung in Literatur und Vorgehensweise wurde deutlich, dass für die korrekte Modellierung der Membran eine experimentelle Verifizierung der Simulationsdaten nötig sein wird. Insbesondere stand dabei die Feststellung von „Obstruction Factor“ und Permeabilität unter den auch für die Simulation vorgesehenen Umgebungsbedingungen im Vordergrund. Zur Bestimmung dieser Parameter wurde in Anlehnung an DIN 53122, McCullough u. a. (2003); Zhang (2008) und Gibson (2000) eine Messzelle mit dem dazugehörigen Experimentaufbau konstruiert und gebaut (Abbildung 7.3 b.)). Dabei wurde die zu prüfende Membran in eine aus zwei Kammern bestehende Diffusionsmesszelle (Abbildung 7.3 a.)) gespannt, wobei die Ober- und Unterseite von einem Trägergas mit jeweils unterschiedlicher absoluter Feuchte „umspült“ wurde. Das Trägergas wurde vom Kompressor kommend über einen Membrantrockner auf eine absolute Feuchte von 200,5 K FP getrocknet und dann in zwei Teilströme aufgeteilt. Während ein Gasstrom über einen Massflussregler direkt an den unteren Kanal der Diffusionsmesszelle angeschlossen wurde, strömte der zweite zunächst durch eine Gasmischanlage, welche das Trägergas definiert befeuchtete und danach, ebenfalls durch einen Massenflussregler gesteuert, an den oberen Kanal der Diffusionsmesszelle abgab. Da

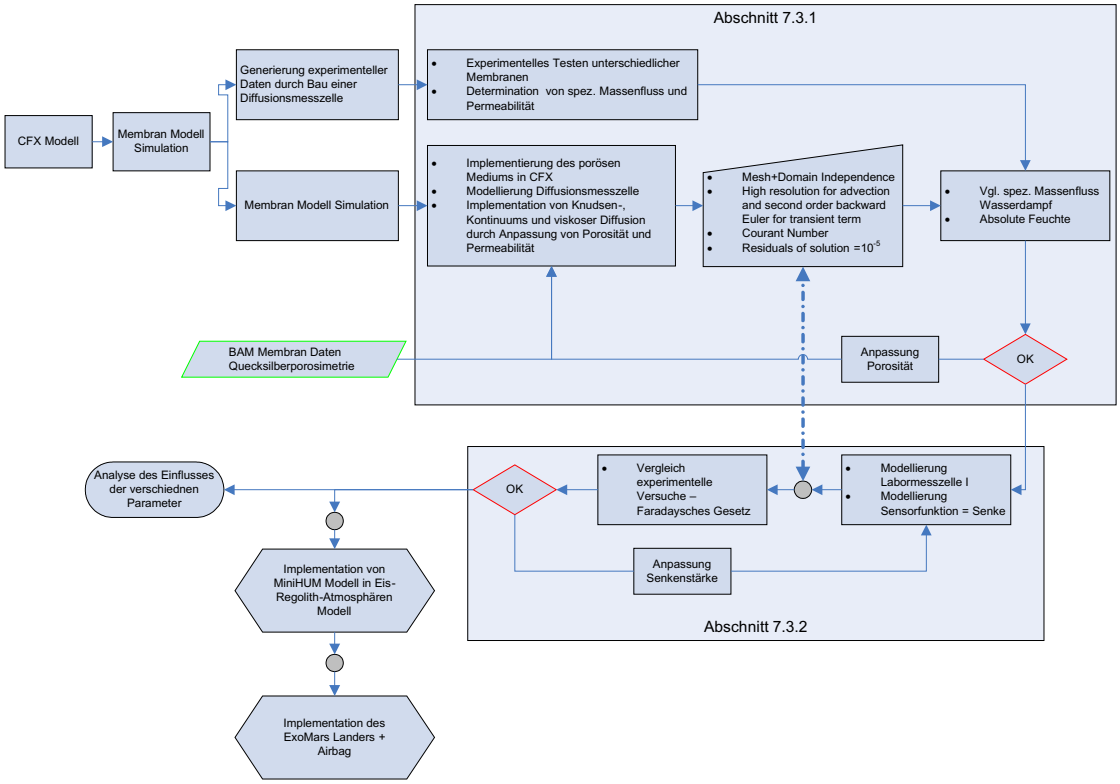
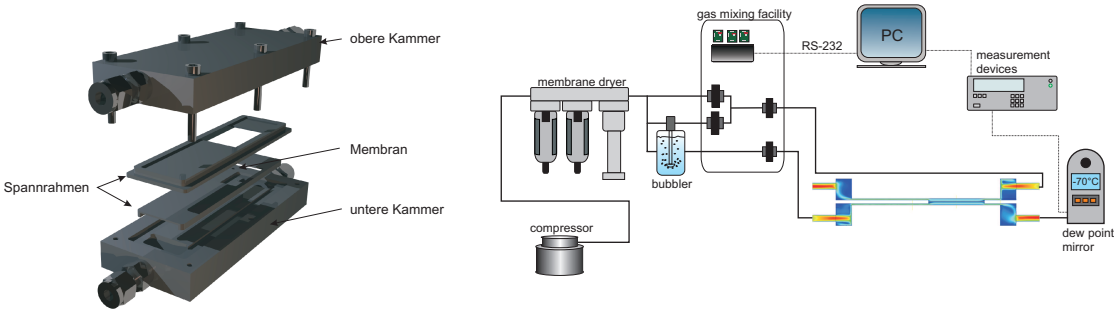


Abbildung 7.2.: Vorgehen bei der Erstellung des CFD Modells

nur ein Taupunktspiegel (TPS) zur Verfügung stand, wurde die absolute Feuchte beider Eingangsströme im Vorfeld gemessen und der TPS während der Versuche an den Ausgang des unteren Kanals mit dem trockenen Eingangsstrom angeschlossen. Zudem erfolgte hier auch die Messung des Ausgangsvolumenstromes durch ein Massenstrommesser. Aufgrund eines durch unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten generierten Totaldruckunterschiedes permeiert Wasserdampf aus dem Kanal mit höherer, in den Kanal mit niedrigerer absoluter Feuchte, wobei er jeweils den Widerstand beider Strömungsgrenzschichten und jenen der Membran selbst überwinden muss. Sowohl bei McCullough u. a. (2003); Zhang (2008) als auch bei Gibson (2000) werden beide Eingänge im Gegenstrom an die Diffusionsmesszelle angeschlossen, um einen möglichst homogenen Massenbruchgradienten über die Membran zu erreichen.

Der spezifische Gesamtmassenstrom an Wasserdampf, welcher durch die Membran permeiert, kann aus der Differenz der jeweiligen Wasserdampfmassenströme von Ein- und Ausgang (Indizes 1 bzw. 2) berechnet werden:

$$\dot{\mathfrak{m}}_{ges} = \frac{\dot{\mathfrak{M}}_{w_1} - \dot{\mathfrak{M}}_{w_2}}{A_{Mem}} \quad , \tag{7.56}$$



(a) *Explosionsansicht Diffusionsmesszelle*

(b) *Versuchsaufbau des gleichzeitig zur numerischen Simulation in Deutschland durchgeführten Versuches*

Abbildung 7.3.: Verwendete Diffusionsmesszelle zur Bestimmung der Porosität und Permeabilität

mit der Membranfläche A_{Mem}. Mit Hilfe der Kontinuitäts- und der idealen Gasgleichung ergibt sich der Wasserdampfmassenstrom zu

$$\dot{\mathfrak{M}}_{w_k} = \dot{V} \cdot \left(\frac{e_{x_k} M_{\mathfrak{w}}}{\Re T} \right) \quad , \tag{7.57}$$

mit der Molmasse für Wasser $M_{\mathfrak{w}}$ und dem Wasserdampfpartialdruck e_{x_k}. Letzterer ergibt sich aus den gemessenen Tau- bzw. Frostpunkten nach Sonntag (1994) zu

$$\begin{aligned} \ln e_w(T_d) &= \frac{-6096{,}985}{T_d} + 21{,}2409642 - 2{,}711193\,10^{-2} \cdot T_d + \\ &\quad + 1{,}673952\,10^{-5} \cdot {T_d}^2 + 2{,}433502 \cdot \ln(T_d), \end{aligned} \tag{7.58}$$

$$\begin{aligned} \ln e_i(T_f) &= \frac{-6024{,}5282}{T_f} + 29{,}32707 + 1{,}0613868\,10^{-2} \cdot T_f - \\ &\quad - 1{,}3198825\,10^{-5} \cdot {T_f}^2 - 0{,}49382577 \cdot \ln(T_f), \end{aligned} \tag{7.59}$$

(Anmerkung: Diese Formeln gelten für einen Temperaturbereich zwischen 173,15 K$\leq T \leq$ 373,15 K und geben den Sättigungsdampfdruck in Pascal an. Für hPa muß bei e_w 21,2409642 durch 16,635794 und bei e_i 29,32707 durch 24,7219 ersetzt werden.)

mit

$$e_x = \begin{cases} e_w & \text{für } T_d > 0°\text{C} \\ e_i & \text{für } T_f < 0°\text{C} \end{cases} \quad . \tag{7.60}$$

Wie bereits beschrieben, wurde durch das Einstellen unterschiedlicher Volumenströme zwischen Ober- und Unterseite der Messkammer ein Totaldruckunterschied ∇p erzeugt, so dass mit Hilfe von Gleichung 7.2 und dem Zusammenhang zwischen viskoser und Kontinuumsdiffusion nach Mason u. Malinauskas (1983) die Permeabilität wie folgt berechnet werden kann:

$$\kappa = (\dot{\mathfrak{m}}_{ges} - \dot{\mathfrak{m}}_{diff}) \, \frac{\mu_{\mathfrak{wa}} \, L_{Mem}}{\rho_{\mathfrak{wa}} \, \Delta p} \quad . \tag{7.61}$$

Hier bezeichnet $\rho_{\mathfrak{wa}} = \rho_{DryAir} + \rho_{Abs}$ die Dichte und $\mu_{\mathfrak{wa}}$ die dynamische Viskosität des Luft-Wasser-Gemisches. Letztere berechnet sich nach den Überlegungen von Wilke (1950) und experimentellem Nachweis durch Kestin u. Whitelaw (1964) zu

$$\mu_{\mathfrak{wa}} = \frac{\mu_{\mathfrak{w}}}{1 + \frac{X_{\mathfrak{a}}}{X_{\mathfrak{w}}} \cdot \frac{\left[1+\left(\frac{\mu_{\mathfrak{w}}}{\mu_{\mathfrak{a}}}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{M_{\mathfrak{w}}}{M_{\mathfrak{a}}}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2}{2{,}83\left[1+\frac{M_{\mathfrak{w}}}{M_{\mathfrak{a}}}\right]^{\frac{1}{2}}}} + \frac{\mu_{\mathfrak{a}}}{1 + \frac{X_{\mathfrak{w}}}{X_{\mathfrak{a}}} \cdot \frac{\left[1+\left(\frac{\mu_{\mathfrak{a}}}{\mu_{\mathfrak{w}}}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{M_{\mathfrak{a}}}{M_{\mathfrak{w}}}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2}{2{,}83\left[1+\frac{M_{\mathfrak{a}}}{M_{\mathfrak{w}}}\right]^{\frac{1}{2}}}} \quad , \tag{7.62}$$

$$\text{wobei} \quad \mu_{\mathfrak{i}} = \frac{5 k_B}{16} \frac{\sqrt{\frac{\pi T M_{\mathfrak{i}}}{\Re}}}{\pi \sigma_{\mathfrak{i}}^2 \Omega_{\mathfrak{i}}^{(2,2)}}$$

ist. Gleichung 7.62 kann ebenso wie Gleichung 7.15 aus der Chapman-Enskog-Theorie abgeleitet werden. Das Stoßintegral $\Omega_{\mathfrak{i}}^{(2,2)}$ 2. Ordnung berechnet sich aus den Werten des (12–6) Lennard-Jones-Potentials (s. Tabelle 7.1) und kann nach Neufeld u. a. (1972) aus

$$\begin{aligned} \Omega_{\mathfrak{ij}}^{(2,2)} \quad = \quad & \frac{1{,}16145}{T^{*\,0{,}14874}} + \frac{0{,}52487}{e^{0{,}77320\,T^*}} + \frac{2{,}16178}{e^{2{,}43787\,T^*}} - \\ & - 6{,}435\ 10^4\ T^{*\,0{,}14874}\ \sin(18{,}0323\,T^{*\,-0{,}76830} - 7{,}27371) \end{aligned} \tag{7.63}$$

berechnet werden. Der Sinusterm in Gleichung 7.63 wird im Allgemeinen aber vernachlässigt.

Der diffusive Anteil $\dot{\mathfrak{m}}_{diff}$ am Gesamtmassenstrom (s. Gleichung 7.61) wurde in einem weiteren Versuch bestimmt, bei welchem der Experimentaufbau dahingehend geändert wurde, dass anstatt im Gegenstrom nun beide Gasflüsse parallel und zudem mit gleichem Volumen- respektive Massenstrom durch die Messzelle flossen. Ziel war es, einen Druckunterschied

zwischen beiden Hälften zu verhindern und damit den viskosen Anteil am transportierten Wasserdampf gegen Null laufen zu lassen. Treibende Kraft ist dann der Partialdruckunterschied, wobei der entstehende Wasserdampftransport mittels Gleichung 7.57 bestimmt werden kann.

Versuch	$\dot{V}_{in_h}$, [Nl h^{-1}]	$\dot{V}_{in_d}$, [Nl h^{-1}]	T_{ref}, [K]	p, [Pa]	FP/DP,$\dot{V}_{in_h}$ [K]	FP/DP, $\dot{V}_{in_d}$ [K]
Gegenstrom*	70	70	299,65	102000	223,1 bis 275,15	200,99
Gegenstrom	70	60	299,65	102000	223,1 bis 275,15	200,99
Gegenstrom	70	50	299,65	102000	223,1 bis 275,15	200,99
Gegenstrom	70	40	299,65	102000	223,1 bis 275,15	200,99
Gegenstrom*	70	30	299,65	102000	223,1 bis 275,15	200,99
Gegenstrom	70	20	299,65	102000	223,1 bis 275,15	200,99
Gegenstrom*	70	10	299,65	102000	223,1 bis 275,15	200,99
Parallelstrom*	70	70	297,25	101800	223,1 bis 275,15	200,99
Parallelstrom	60	60	297,25	101800	223,1 bis 275,15	200,99
Parallelstrom*	50	50	297,25	101800	223,1 bis 275,15	200,99
Parallelstrom*	40	40	297,25	101800	223,1 bis 275,15	200,99
Parallelstrom	30	30	297,25	101800	223,1 bis 275,15	200,99
Parallelstrom	20	20	297,25	101800	223,1 bis 275,15	200,99
Parallelstrom	10	10	297,25	101800	223,1 bis 275,15	200,99

Tabelle 7.3.: Versuchsparameter der durchgeführten Experimente

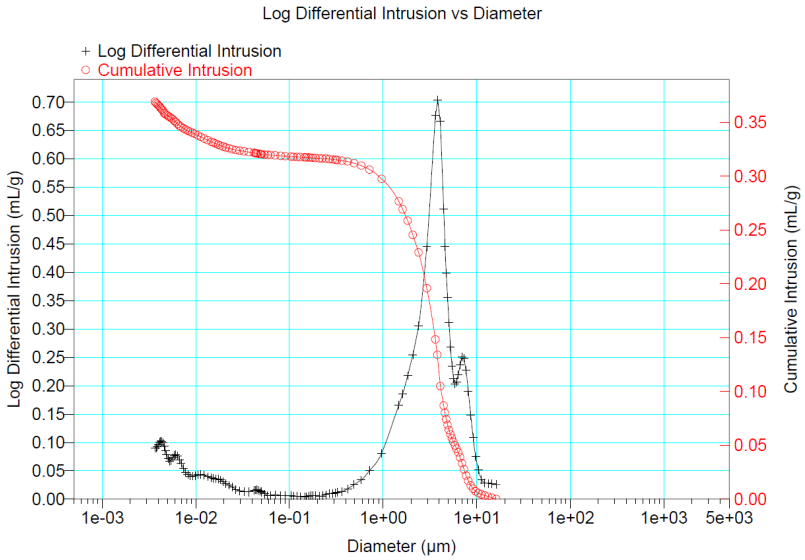


Abbildung 7.4.: BAM Untersuchungsergebnisse für Bolender Membran N 1690-60 1 µm Porendurchmesser und 0,2 mm Dicke.

In Tabelle 7.3 sind die einzelnen Parameter sowohl des Gegenstrom- als auch des Parallelversuches nochmals aufgeführt. Hierbei bezeichnet $\dot{V}_{in_h}$ den Eintrittsvolumenstrom des befeuchteten Trägergases in die Messzelle; $\dot{V}_{in_d}$ den Eingangsvolumenstrom des Trockenen.

Bei beiden Versuchen wurde der Wassergehalt des feuchten Gasstromes ausgehend von 223 K FP in 10 K Schritten auf 275 K angehoben. Bei den Versuchen wurden verschiedene Membranen mit unterschiedlichen Dicken und Porenabmessungen getestet. Bei der numerischen Analyse wurden die Simulationsdaten aber nur mit den experimentellen Ergebnissen vom Test einer Membran mit 1 µm Porendurchmesser und 0,2 mm Dicke korreliert. Letzteres sind die vom Hersteller benannten Werte. In einer Untersuchung mittels Quecksilberporosimetrie an der Bundesanstalt für Materialforschung & -prüfung (BAM) wurde hingegen festgestellt, dass ein Großteil der Poren eine Größe von 3,14 µm aufweist (s. Abbildung 7.4). Zudem konnte festgestellt werden, dass die Porosität der Membran mit 0,46 angegeben werden kann.
Für die Berechnung der Permeabilität nach Gleichung 7.61 ist es zudem nötig, die Totaldruckdifferenz Δp zu bestimmen, was aber aufgrund der Verwendung einer permeablen Membran und der damit einhergehenden Druckdurchlässigkeit experimentell nur sehr schwer realisierbar ist. Da die Berechnung von Rohrströmungen Ursprung numerischer Strömungsmechanik war und daher sowohl auf eine breite theoretische Basis als auch auf experimentelle Validierung der verwendeten Codes zurückgriffen werden kann, wurde für die hier dargestellte Problematik ebenfalls ein CFD-Modell der Diffusionsmesszelle erstellt.

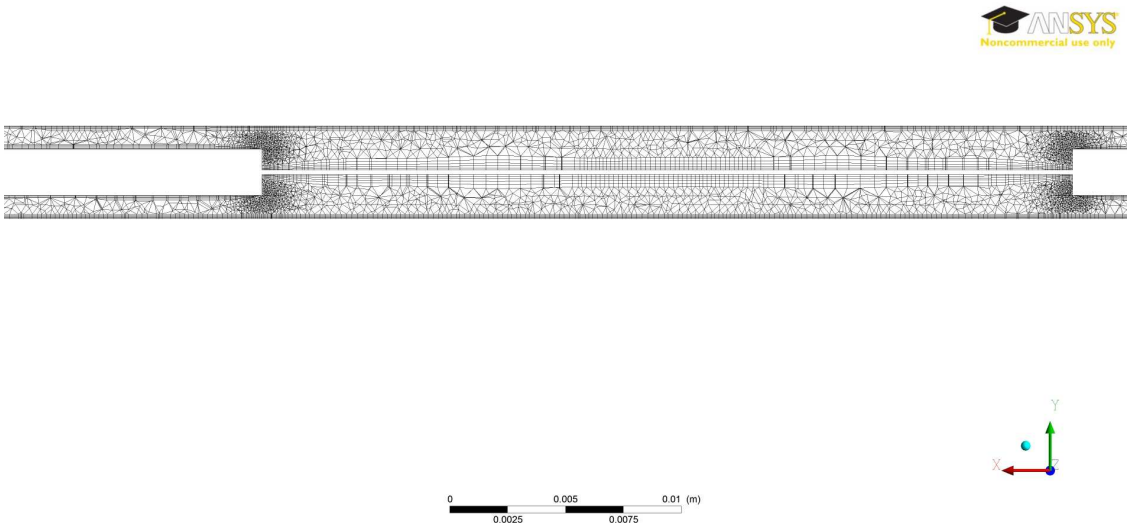


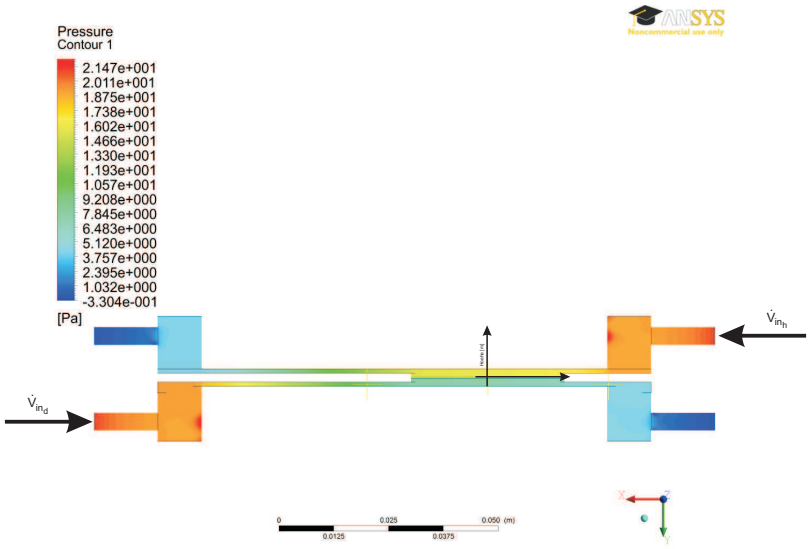
Abbildung 7.5.: Ausschnitt des unstrukturierten Tetraeder-Gitternetzes der Diffusionsmesszelle. Das Bild zeigt den Bereich, wo im Realen die Membran horizontal festgespannt wurde (=Spalt in der Bildmitte).

Dafür wurde das Strömungsgebiet innerhalb der Messzelle aus dem Negativ des 3-D Modells erstellt und mit Hilfe eines unstrukturierten Tetraeder-Gitternetzes mit 484 716 Knoten pro Strömungskanal diskretisiert (ANSYS® v12 CFX-Mesh). Die im Vergleich recht hohe Anzahl ist vor allem dem ungünstigen Aspekt-Verhältnis geschuldet, da die Luft in einem 1 mm hohen und 45 mm tiefen Spalt über die Membran geführt wurde. Um hohe Gradienten bei der numerischen Berechnung und damit eine fehlerhafte Modellierung zu verhindern, wurde an den Wänden mit „inflated layers“ gearbeitet bzw. das Netz an Kanten mit Querschnittsveränderung entsprechend verfeinert. Die Membran als solche wurde nicht simuliert, die Strömungen der beiden Kammern verliefen also unabhängig voneinander. Die Gittergenerierung des in Abbildung 7.5 gezeigten Modells stand daher am Ende verschiedener Iterationen sowie Versuche mit einem strukturierten (ANSYS® ICEM CFD v12) Gitter aus Hexaedern, welches aber aufgrund von unphysikalischen Ergebnissen nicht weiterverfolgt wurde. Die Unabhängigkeit der Ergebnisse vom verwendeten Netz als auch die des verwendeten Strömungsgebietes wurden im Zuge dieser Iterationen ebenfalls nachgewiesen. Alle Oberflächen im Modell wurden als reibungsbehaftet gesetzt. Als verwendetes Fluid diente Luft bei 25 K und 101325 Pa, welches isotherm, ohne konvektive Einflüsse durch den Strömungsbereich transportiert wurde. Als Randbedingung für den Strömungseintritt wurde der anhand von Gleichung 7.57 bestimmte Massenstrom gesetzt; der Ausgang mit einem gemittelten relativen statischen Druck („relative average static pressure“) von 0 Pa beaufschlagt.

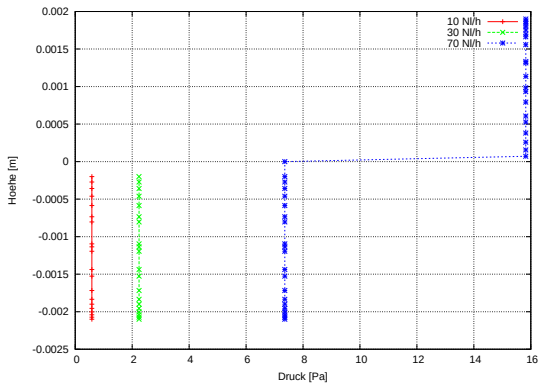
T_{ref}, [K]	p, [Pa]	$\dot{V}_{in_d}$, [Nl h^{-1}]	$\dot{V}_{in_h}$, [Nl h^{-1}]	Methode	Konvergenz-kriterium, Solver	Strömungs-zustand
299,65	102000	70	70	high resolution	10^{-5} RMS, double precision	lam
299,65	102000	30	70	high res.	10^{-5} RMS, double precision	lam
299,65	102000	10	70	high res.	10^{-5} RMS, double precision	lam

Tabelle 7.4.: Verwendete Randbedingungen für die Simulation der Diffusionsmesszelle

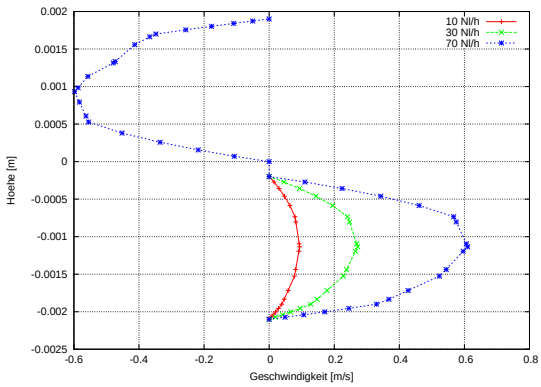
In Tabelle 7.4 sind die für die Simulation wesentlichen Randbedingungen noch einmal aufgeführt. Für alle berechneten Fälle wurde eine laminare Strömung angenommen, da für den Fall des höchsten Volumenstromes im engsten Querschnitt (Eintrittsöffnung) eine maximale Reynoldszahl von 650 vorlag.
Da, wie beschrieben, die Frostpunkttemperatur um jeweils 10 K FP angehoben wurde, stellen die Parameter $\overline{\dot{\mathfrak{m}}_{perm}}$ und $\overline{\kappa}$ das arithmetische Mittel für die jeweiligen unterschiedlichen Gasflüsse dar. Vergleicht man die ermittelten Werte von κ mit jenen, die mittels der Blake-Kozeny-Beziehung (Blake 1922; Kozeny 1927; Bird u. a. 2001; Masuoka u. Takatsu 1996)



(a) *Konturplot des Druckverlaufs im Längsschnitt durch die Diffusionsmesszelle bei einem Volumenstrom von 70 Nl/h*



(b) *Druckverlauf über der Membran*



(c) *Geschwindigkeitsverlauf über der Membran*

Abbildung 7.6.: Ergebnisse der numerischen Simulation der Diffusionsmesszelle. Gezeigt werden Geschwindigkeits- und Druckverlauf über der Membran für verschiedene Volumenströme.

$\dot{V}_{in_d}$, [Nl h^{-1}]	$\dot{V}_{in_h}$ [Nl h^{-1}]	Δp, Pa	$\overline{\dot{m}_{perm}}$, [kg m^{-2}s^{-1}]	$\overline{\kappa}$, [m^2]
70	10	15,24	3,7478 10^{-6}	7,64 10^{-16}
70	30	13,58	7,613 10^{-6}	1,74 10^{-15}
70	70	8,436	8,609 10^{-6}	3,2 10^{-15}

Tabelle 7.5.: Experimentell ermittelte Permeabilität Bolender Membran N 1690-60 1 µm Porendurchmesser und 0,2 mm Dicke

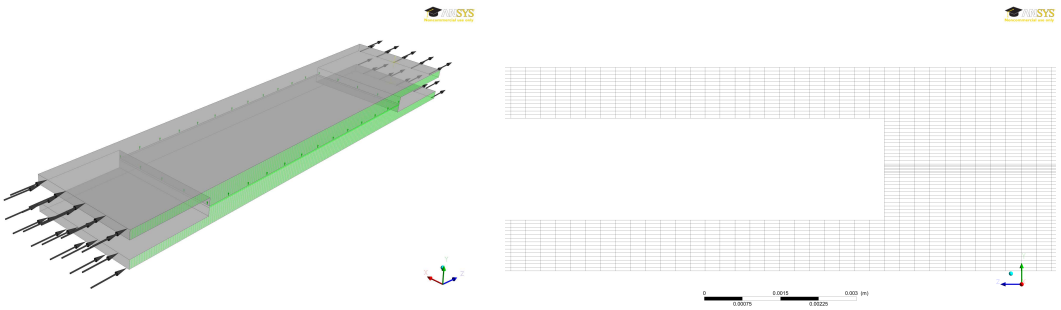
$$\kappa = \frac{L\mu\, V}{\Delta p} = \frac{L\mu\, \dot{m}}{\rho_g \Delta p} = \frac{d_p^2\, \phi^3}{150 \cdot (1-\phi)^2} \tag{7.64}$$

berechnet wurden, so erhält man $3{,}064\,10^{-15}$ m^2 beim Einsetzen des vom Hersteller vorgegebenen Porendurchmessers und $3{,}64\,10^{-14}$ m^2 mit dem durch die Bundesanstalt ermittelten. Der über die Blake-Kozeny-Beziehung ermittelte Wert mit dem Porendurchmesser des Herstellers findet somit die beste Übereinstimmung zu den experimentellen Ergebnissen. Die große Schwankung von fast einer Größenordnung bei Letzteren zeigt aber auch, dass selbst kleine Störungen zu einer Verfälschung führen können. Vorrangig ist der von den Messgeräten erzeugte Staudruck im Verhältnis zu der geringen Druckdifferenz zwischen trockenem und feuchtem Gasstrom in der Messzelle zu nennen.

7.3.1.2. Modellierung und Implementierung der Wasserdampfpermeation durch ein poröses Medium

Für die Simulation der Wasserdampfpermeation durch ein poröses Medium wurde zunächst ein einfaches Modell mit 128.000 Knoten erstellt, dessen numerische Ergebnisse mit jenen der eindimensionalen algebraischen Lösung verglichen werden sollten. Es bestand aus drei rechteckigen, übereinander liegenden Volumina, wobei das mittlere als poröses Material definiert wurde. Als Randbedingung wurden für die Ober- und Unterseite jeweils unterschiedliche absolute Feuchten gesetzt, während die Seiten reibungsfreie Eigenschaften aufwiesen. Die endgültigen Ergebnisse wurden sowohl stationär (laminar, adv. term: hi-res, Konvergenzkriterium: 10^{-5}) als auch zeitabhängig (laminar, adv. term: hi-res, trans. term: second order backward, Konvergenzkriterium:10^{-5}) mit einer Genauigkeit 2. Ordnung berechnet, mit sehr guter Übereinstimmung zur algebraischen Lösung. Es wurde aber deutlich, dass der in CFX gebrauchte Begriff der Porosität dieselbe Bedeutung wie der Term ϕ/τ in Gleichung 7.12 hat, somit also den gesamten Impulsverlust, den ein poröses Medium beim diffusiven Transport bewirkt, repräsentiert. Werden demnach die durch die Quecksilberporosimetrie festgestellten Porositäten eingesetzt, kommt es zur Berechnung viel zu hoher spezifischer Massenströme durch die Membran. Ziel war es daher, durch eine geeignete Wahl der CFX-Porosität die realen Wirkmechanismen zu berücksichtigen. Als Validierung dienten jene Ergebnisse, die aus den am DLR-Berlin stattfindenden Experimenten gewonnen wurden(s. Tabelle 7.3).
Für die Berechnung wurde zunächst ein idealisiertes Modell der verwendeten Diffusionsmesszelle, d. h. der Bereich, in welchem die Membran eingespannt wurde, erstellt. Im Gegensatz zu Abbildung 7.5 wurde ein zusätzliches Strömungsgebiet an Stelle des „Spaltes“ implementiert und als poröses Medium definiert. Nach den ersten Simulationsgängen zeigte sich, dass die Lösungen nicht das gesetzte Konvergenzkriterium von 10^{-4} erreichten. Für die Fehlersuche wurden daher sowohl die geometrische Form der Domain als auch die Anzahl der Kontrollvolumina schrittweise verändert. Erst bei der Verwendung einer symmetrischen Randbedingung konnte eine konvergierende Lösung errechnet werden. Grund für den Fehler war wahrscheinlich die geringe Ausdehnung der Membran-Domäne in z-Richtung (mit

0,2 mm), was zu numerischen Instabilitäten (Oszillation der numerischen Lösung) bei der Simulation führte.
In Abbildung 7.7 ist das für die endgültigen Simulationen verwendete Modell zu sehen. Das Strömungsgebiet wurde mittels eines strukturierten Hexaeder-Gitternetzes mit 403 000 Knoten diskretisiert (ANSYS® ICEM CFD v12). Neben einer Verringerung der Rechenzeit war es so auch möglich, das Gitternetz der Membran mit dem Seitenverhältnis von 32 mm × 24 mm × 0,2 mm in geeigneter Weise zu erstellen, so dass die bei der Wasserdampfpermeation entstehenden Gradienten mit genügender Genauigkeit aufgelöst werden konnten. Dabei wurde so vorgegangen, dass der obere Teil des Fluidgebietes und das Gebiet der Membran jeweils einzeln diskretisiert und beide in CFX-Pre importiert wurden. Anschließend erfolgte über die Funktionen „Spiegelung“ und „Verkleben“ an den Knotenpunkten die Erstellung des endgültigen Modells.



(a) *Diskretisiertes Strömungsgebiet. An den jeweiligen Eintrittsöffnungen wurde der Zufluss von Luft mit unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken als Randbedingung gesetzt*

(b) *Detailansicht des strukturierten Hexaeder-Gitternetzes*

Abbildung 7.7.: Modell zur Simulation der Wasserdampfpermeation durch ein poröses Medium

Die Länge des Eingangs- bzw. des Ausgangskanals wurde anhand einer „domain independence“ Analyse so gewählt, dass eine Beeinflussung der Strömung nicht mehr festzustellen war. Des Weiteren wurde die Symmetrie des Problems durch eine entsprechende Randbedingung berücksichtigt.
Alle Oberflächen innerhalb des Strömungsgebietes wurden als reibungsbehaftet definiert. Als Trägergas kam Luft bei 298 K und 101325 Pa zum Einsatz, welche isotherm, ohne konvektive Einflüsse, laminar durch den Fluidbereich transportiert wurde. Zusätzlich erfolgte die Definition einer weiteren Variablen „WaterVapour“, die über die in Abschnitt 7.2.2.2 beschriebenen Beziehungen in die Erhaltungsgleichungen implementiert wurde. Aus der Tatsache, dass die Variable nur rechnerisch transportiert, somit also die Luftströmung als solche nicht beeinflusst wird, ergab sich die Notwendigkeit, deren Materialeigenschaften wie Dichte und Viskosität so anzupassen, dass sich an jedem Knotenpunkt die tatsächlichen Eigenschaften des Luft-Wasserdampf-Gemisches ergeben. Hierfür fand die sogenannte

„CFX-Expression-Language (CEL)“ Anwendung, in der Funktionen in Abhängigkeit von lokalen Knotenwerten definiert werden können. Die Viskosität wurde in Abhängigkeit von Temperatur und Molanteil nach Gleichung 7.62 berechnet. Letztere ergibt sich nach dem Daltonschen Gesetz aus dem Verhältnis der nach Gleichung 7.58 und Gleichung 7.59 bestimmten Partialdrücke von feuchtem und trockenem Gasstrom. Die Dichte der feuchten Luft berechnet sich nach

$$\rho_{\mathfrak{wa}} = \frac{p \cdot (1 + \mathcal{W})}{\left(1 + \frac{\mathcal{W}}{\Delta_w}\right) \frac{\Re}{M_{\mathfrak{w}}} T} \quad , \tag{7.65}$$

$$mit\, \mathcal{W} = \Delta_w \frac{e_x}{p - e_x} \quad und\, \Delta_w = \frac{M_{\mathfrak{w}}}{M_{\mathfrak{a}}} \, .$$

Da das hier verwendete geometrische Modell einem Ausschnitt aus der Diffusionsmesszelle entspricht, wurden als Randbedingung für beide Eintrittsströmungen die zu den unterschiedlichen Volumenströmen äquivalenten maximalen Geschwindigkeiten gesetzt, welche bei den ersten Simulationen am entsprechenden Punkt berechnet wurden. Um die Anlaufstrecke der Grenzschicht und somit auch die Länge des Einlaufkanals möglichst gering zu halten, wurde mittels CEL das Profil einer voll ausgebildeten Strömung definiert (Rohsenow u. a. 1998):

$$\frac{V}{V_{max}} = \left[1 - \left(\frac{|X|}{H/2}\right)^n\right] \left[1 - \left(\frac{|Y|}{B/2}\right)^m\right] \tag{7.66}$$

$$mit\;\; m = 1{,}7 + 0{,}5\alpha^{-1{,}4},\, n = 2 \quad wenn,\, \alpha \leq \frac{1}{3};$$
$$bzw.\, n = 2{,}0 + 0{,}3(\alpha - \frac{1}{3}) \qquad für\, \alpha \geq \frac{1}{3} \, ,$$

wobei $\alpha = H/B$ das Verhältnis von Höhe zu Breite (1 mm × 24,5 mm) und X, Y die dazugehörigen Koordinaten beschreiben. Die verwendeten Geschwindigkeitsmaxima werden noch einmal in Tabelle 7.6 aufgeführt. Hierzu erfolgte die Definition der zusätzlichen Variable, d. h. der absoluten Feuchte bei Eintritt in den Strömungskanal als Randbedingung. Für den Einlass des feuchten Gasstroms wurden die in Tabelle 7.3 für $\dot{V}_{in_h}$ eingestellten Tau- bzw. Frostpunkte gesetzt, während der Einlass des trockenen Gasstromes bei 201 K FP konstant gehalten wurde. Für die Simulation erfolgte dann die Anhebung des Frostpunktes von $\dot{V}_{in_h}$ in 10 K-Schritten.

Am Auslass wurde, ebenfalls bestimmt durch die bereits bei der Diffusionsmesszelle berechneten Werte, der statische relative Druck auf 1,04 Pa gemittelt über die Austrittsfläche eingestellt.
Der molekulare Diffusionskoeffizient im gesamten Strömungsgebiet wurde nach Gleichung 7.18 mit $T = 297{,}25\,\mathrm{K}$ und $p = 101800\,\mathrm{Pa}$ zu $\mathcal{D}^{s}_{\mathfrak{wa}} = 2.541\,10^{-5}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$ gesetzt, der sich nur marginal von dem nach Chapman-Enskog berechneten unterscheidet $\mathcal{D}^{ce}_{\mathfrak{wa}} = 2.311\,10^{-5}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$ (s. Gleichung 7.15).

V_{max}, $m\,\mathrm{s}^{-1}$	$\rho_{w_{h_{in}}}$, [kg m^{-3}]	FP/TP, [K]	$\rho_{w_{d_i n}}$, [kg m^{-3}]	$\rho_{\mathfrak{wa}}$, [kg m^{-3}]	$\mu_{\mathfrak{wa}}$, [Pa s]	T_{ref}, [K]	p, [Pa]
0,948	$2{,}503\,10^{-5}$	221,25	$1{,}581\,10^{-6}$	1,19303	$1{,}83195\,10^{-5}$	297,25	101800
	$8{,}193\,10^{-5}$	231,95	$1{,}581\,10^{-6}$	1,19300	$1{,}83190\,10^{-5}$	297,25	101800
	$2{,}375\,10^{-4}$	241,65	$1{,}581\,10^{-6}$	1,19290	$1{,}83177\,10^{-5}$	297,25	101800
	$6{,}429\,10^{-4}$	251,55	$1{,}581\,10^{-6}$	1,19266	$1{,}83144\,10^{-5}$	297,25	101800
	$1{,}772\,10^{-4}$	262,45	$1{,}581\,10^{-6}$	1,19197	$1{,}83052\,10^{-5}$	297,25	101800
	$4{,}459\,10^{-3}$	273,25	$1{,}581\,10^{-6}$	1,19034	$1{,}82832\,10^{-5}$	297,25	101800
0,541	$2{,}503\,10^{-5}$	221,25	$1{,}581\,10^{-6}$	1,19303	$1{,}83195\,10^{-5}$	297,25	101800
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	$4{,}459\,10^{-3}$	273,25	$1{,}581\,10^{-6}$	1,19034	$1{,}82832\,10^{-5}$	297,25	101800
0,41	$2{,}503\,10^{-5}$	221,25	$1{,}581\,10^{-6}$	1,19303	$1{,}83195\,10^{-5}$	297,25	101800
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	$4{,}459\,10^{-3}$	273,25	$1{,}581\,10^{-6}$	1,19034	$1{,}82832\,10^{-5}$	297,25	101800

Tabelle 7.6.: Verwendete Randbedingungen für die Simulation der Membran

Um die Effekte des porösen Mediums „Membran“ zu implementieren, mussten für den Strömungsbereich der Membran zwei Parameter, die Permeabilität und CFX-Porosität oder „Obstruction Factor“ (im Folgenden: $\mathcal{OF}$), als Randbedingung gesetzt werden. Für die Permeabilität wurde der aus den experimentellen Ergebnissen bestimmte $\kappa = 3 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{m^2}$ eingestellt. Beim $\mathcal{OF}$ hingegen wurde aufgrund der Komplexität des Problems im Dreidimensionalen zunächst ein Anfangswert im Eindimensionalen ermittelt und dann mittels des numerischen Modells iterativ verbessert. Ausgehend von Gleichung 7.27 kann für ein binäres Gasgemisch $\mathfrak{w}$, $\mathfrak{a}$

$$\frac{X_{\mathfrak{w}}\,\mathfrak{j}_{\mathfrak{a}} - X_{\mathfrak{a}}\,\mathfrak{j}_{\mathfrak{w}}}{D^{eff}_{\mathfrak{wa}}} - \frac{\mathfrak{j}_{\mathfrak{w}}}{D^{\mathfrak{k}}_{\mathfrak{w}}} = \frac{p\,\nabla X_{\mathfrak{w}}}{\Re T} + \left\{1 + \frac{\kappa}{D^{\mathfrak{k}}_{\mathfrak{w}}\,\mu_{\mathfrak{wa}}}\right\} \frac{X_{\mathfrak{w}}\,\nabla p}{\Re T} \tag{7.67}$$

geschrieben werden. Der Term $D^{eff}_{\mathfrak{wa}}$ in Gleichung 7.67 entspricht nach Gleichung 7.12 dem gesuchten „Obstruction Factor“ multipliziert mit dem binären Diffusionskoeffizienten $\mathcal{OF} \cdot \mathcal{D}_{\mathrm{ij}}$. Mit der Beziehung
$X_{\mathfrak{a}} = 1 - X_{\mathfrak{w}}$ und dem Graham-Gesetz der Effusion (Graham 1846, 1863; Mason u. Malinauskas 1983)

$$\sum_{i}^{\nu} M_i^{\frac{1}{2}}\, j_i = 0 \tag{7.68}$$

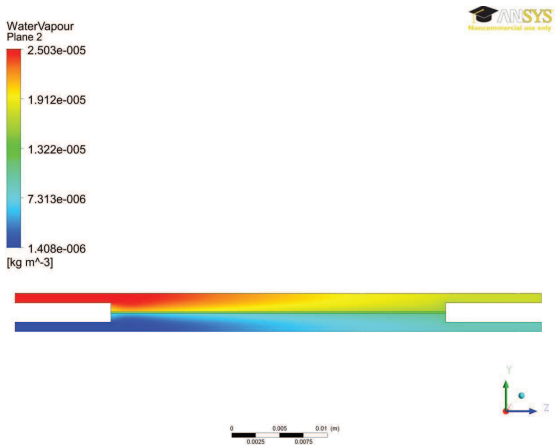
ergibt sich für den hier betrachteten Fall

$$j_a = -j_w \sqrt{\frac{M_w}{M_a}} \quad . \tag{7.69}$$

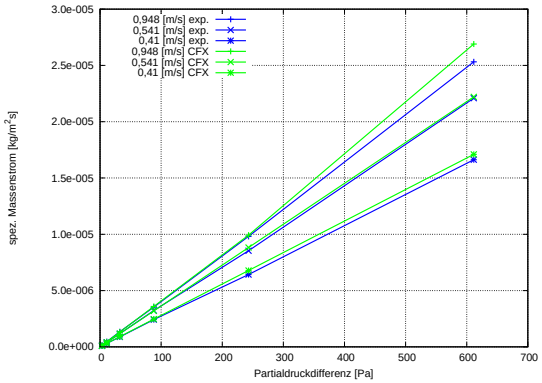
Substituiert man D_{wa}^{eff} wie oben beschrieben und setzt Gleichung 7.69 sowie oben stehende Beziehung für X_a in Gleichung 7.67 ein und stellt nach $\mathcal{OF}$ um, so ergibt sich:

$$\mathcal{OF}^{DGM} = \frac{\left(D_w^k\, \mu_{wa} \sqrt{\frac{M_w}{M_a}} - D_w^k\, \mu_{wa}\right) j_w\, \Re\, T\, X_w + D_w^k\, \mu_{wa}\, j_w\, \Re\, T}{\left(k_B\, D_w 2\, \nabla P\, P + D_w^k\, \mu_{wa}\, D_w 2\, \nabla P\right) X_w + \mu_{wa}\, D_w 2\, j_w\, \Re\, T + D_w^k\, \mu_{wa}\, D_w 2\, \nabla X_w\, P}. \tag{7.70}$$

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Simulationen in Abbildung 7.8 aufgeführt. Für alle Fälle wurde die Lösung der partiellen Differenzialgleichungen über das in Ansys-CFX implementierte High-Resolution-Scheme ermittelt; gelöst wurden die Transportgleichungen mit doppelter Genauigkeit, wobei ein Konvergenzkriterium von 10^{-5} im quadratischen Mittel erreicht werden musste. Die zusätzliche Variable wurde während der Lösung mittels entsprechender Monitor-Punkte kontrolliert, um zu prüfen, ob etwaige Oszillationen trotz konvergierender Lösung auftraten.



(a) *Konturplot der absoluten Feuchte im Längsschnitt für den Fall 0,41 m/s und einen Frostpunkt am Einlass (oben) von 221,25°C FP*



(b) *Spezifischer Massenstrom aufgetragen über den Partialdruckunterschied zwischen Membranober- und -unterseite im Vergleich mit den experimentell ermittelten Daten und jenen in der numerischen Simulation errechneten*

Abbildung 7.8.: Ergebnisse der Simulation der Wasserdampfpermeation durch ein poröses Medium

In Abbildung 7.8 b.) sind die Ergebnisse der Simulation im Vergleich zu jenen, welche experimentell ermittelt wurden, aufgetragen. Sie zeigen sehr gute Übereinstimmung für niedrige Partialdruckunterschiede. Steigen diese an, so ergeben die simulierten Ergebnisse für die Geschwindigkeiten 0,948 m/s und 0,41 m/s höhere Massenströme, die durch die Membran diffundieren, als bei den experimentell ermittelten Daten beobachtet werden konnte. Der größte Fehler beträgt hierbei 6 %, was einer Ungenauigkeit von *ca.* 1 K FP am Eingang $\dot{V}_{in_h}$ entspricht, und somit im Bereich der Messungenauigkeit des Taupunktspiegels liegt. Zudem kommen Fehler aufgrund von Druckunterschieden und Störungen hinzu, welche nicht in dem idealisierten Simulationsmodell implementiert werden können und sich dementsprechend im Numerischen akkumulieren. Dies ist wahrscheinlich auch ursächlich für die unterschiedlichen Werte von $\mathcal{OF}$ in Tabelle 7.7.

V_{max}, $\mathrm{m\,s^{-1}}$	$\mathcal{OF}$	$\mathcal{OF}^{DGM}$	κ, [$\mathrm{m^2}$]
0,948	0,097	0,0959	$3\,10^{-15}$
0,541	0,117	0,114	$3\,10^{-15}$
0,41	0.077	0,076	$3\,10^{-15}$

Tabelle 7.7.: $\mathcal{OF}$ Werte für Bolender Membran N 1690-60 1 µm Porendurchmesser und 0,2 mm Dicke

Ebenfalls in Tabelle 7.7 ist der "Obstruction Factor" aufgeführt, welcher nach dem Dusty-Gas-Modell mit Gleichung 7.70 für den dreidimensionalen Fall berechnet wurden. Hierzu erfolgte mittels des Postprozessors die Bestimmung aller Variablen gemittelt über die Membranfläche. Das Ergebnis zeigt in diesem Zusammenhang gute Übereinstimmung zu den iterativ gefundenen Werten.

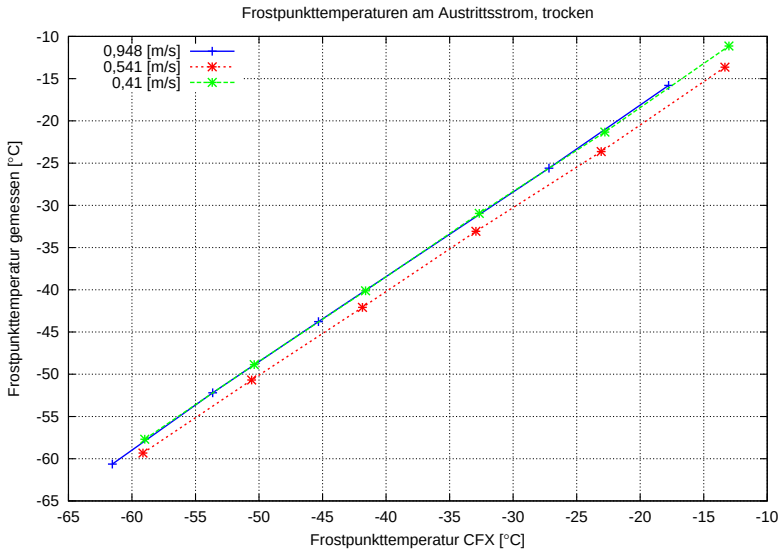


Abbildung 7.9.: Vergleich zwischen den experimentell gemessenen und durch CFX berechneten Frostpunkten, ermittelt am trockenen Ausgangsstrom

Im Diagramm in Abbildung 7.9 ist die von CFX berechnete, gemittelte Tau- bzw. Frostpunkttemperatur gegenüber der gemessenen Tau- bzw. Frostpunkttemperatur im Diffusionsexperiment aufgetragen. Die durchschnittliche Abweichung für die Eintrittsgeschwindigkeiten 0,948 m/s und 0,41 m/s beträgt 1,5 K; für 0,541 m/s zirka ein halbes Grad. Auch hier zeigt sich, dass die Wasserdampfpermeation durch ein poröses Medium numerisch simuliert werden kann. Voraussetzung hierfür ist allerdings die genaue Kenntnis des $\mathcal{OF}$, was in der Regel dessen experimentelle Bestimmung nötig macht bzw. dessen Berechnung über andere Größen.

7.3.2. Modellierung der Sensorfunktionen

Wie bereits in Abschnitt 6.1 und Abschnitt 6.1.1.1 beschrieben, wurden für die Kalibrationsmessungen von MiniHUM zwei unterschiedliche Messzellen konstruiert und gebaut. Nach der numerischen Simulation, deren Ergebnisse zur besseren Übersicht ebenfalls in Abschnitt 6.1.1.1 dargestellt wurden, konnte nachgewiesen werden, dass Labormesszelle *I* aufgrund der nötigen Fertigungstoleranzen und beim Bau festgelegten Spezifikationen nicht den gesamten Eingangsvolumenstrom über die Membran leitete und somit auch die entsprechenden Geschwindigkeiten über der Membran nicht erreicht wurden. Aufgrund dessen erfolgte die Konstruktion einer weiteren Labormesszelle (im Nachfolgenden Labormesszelle *II*), mit welcher auch die im Folgenden dargestellte Modellierung der Sensorfunktion durchgeführt wurde.
Die Sensorfunktion bezeichnet die Nachstellung der Wasserdampfadsorption an der stark hygroskopischen Phosphorpentoxidschicht. Einer der Gründe, warum sich bei den Simulationen u. a. für die Methode der „zusätzlichen Variablen“ entschieden wurde, war die Möglichkeit, an den Wänden der Geometrie eine Senke zu definieren, die einen vorgegebenen Wert an dieser Stelle konstant hält. Das entspricht genau dem, was auch in Realitas der coulometrische Sensor im Betrieb bewirkt. Durch das angelegte Potential und die daraufhin stattfindende Elektrolyse bleibt der Wasserdampfpartialdruck über der hygroskopischen Phosphorsäure bzw. dem ebenfalls an der Reaktion teilnehmenden Phosphorpentoxid konstant. Folglich muss für die numerische Simulation ein Wert gefunden werden, welcher den Prozess der Wasserdampfadsorption entsprechend nachvollzieht. Nach Mitchell u. Smith (Tab. III-B-5 1984) ergibt sich der Sättigungsdampfdruck von Wasser über einen mit H_3PO_4 beschichteten Sensor aus den „Einzelsättigungsdampfdrücken“ von H_3PO_4 und P_2O_5. Letzteres ergibt sich aus der Tatsache, dass Phosphorsäure ein Gemisch aus $2\,H_3PO_4(s)=P_2O_5(s)+3\,H_2O(v)$ und folglich auch der Gesamtwasserdampfsättigungsdruck je nach vorhandener Konzentration unterschiedlich stark ausfällt. Der Sättigungsdampfdruck von Wasser über H_3PO_4 wird mit $> 1\,\mathrm{Pa}$ und über P_2O_5 mit $< 10^{-20}\,\mathrm{Pa}$ angegeben (Tab. III-B-5 Mitchell u. Smith 1984). Für einen mit H_3PO_4 beschichteten Sensor, mit einer Konzentration zwischen 85 % und 95 % ergeben sich nach Mitchell u. Smith (Fig. III-B-15 1984) Wasserdampfsättigungs-

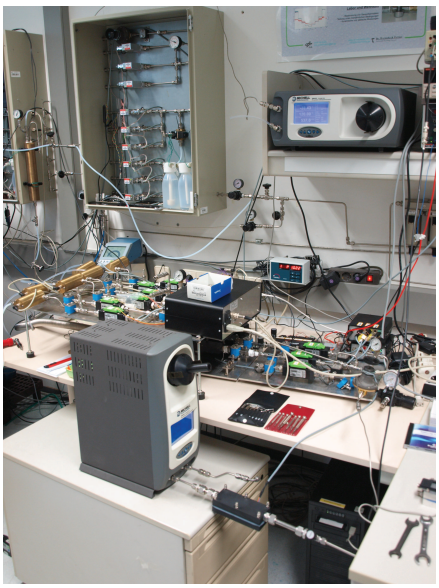
drücke von $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ Pa und 10^{-15} Pa, was für den ersten Wert einer absoluten Feuchte von ca. $9{,}7 \cdot 10^{-11}$ kg/m^3, also ca. 153 K FP, entspricht. Die hier zugrunde liegende Rechnung sollte aber mit entsprechender Vorsicht bewertet werden, da sie auf der Regression von Sonntag (1990) beruht, die nur bis 173 K FP Gültigkeit besitzt.
Für die Simulation wurde daher auch auf die bereits im Unterdruck durchgeführten Kalibrationsmessungen aus Abschnitt 6.1.2 zurückgegriffen. Aus den zahlreich durchgeführten Versuchen und den gemessenen Kennlinien kann extrapoliert werden, dass der verwendete coulometrische Sensor eine maximale Detektionsgrenze von ca. 163 K besitzt, was nach Mitchell u. Smith (Fig. III-B-15 1984) in etwa einer H_3PO_4-Konzentration von ca. 82 % entspräche.
Um die durch die numerische Simulation berechneten Daten später auf ihre Gültigkeit überprüfen zu können, wurde ein entsprechender Versuch am DLR aufgebaut. Aus den Gleichungen für die am Sensor ablaufende Gesamtreaktion (s. Gleichung 3.1–3.7):
Gesamtreaktion:

$$\begin{aligned} P_2O_5 + H_2O &\rightharpoonup 2HPO_3 \\ 2HPO_3 &\rightharpoonup H_2 + \frac{1}{2}O_2 + P_2O_5 \end{aligned}$$

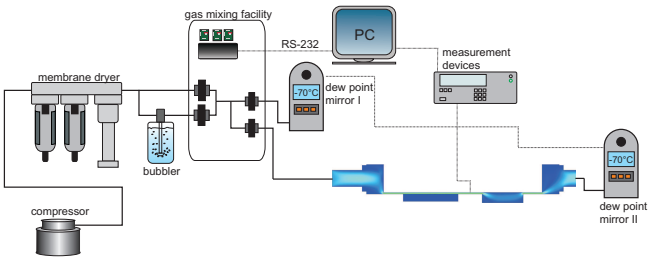
Teilreaktionen:

$$\begin{aligned} \text{Anode}: \quad & 2H^+ + 2e^- \rightharpoonup 2H_2 \nearrow \\ \text{Kathode}: \quad & 2PO_3^- - 2e^- \rightharpoonup P_2O_5 + \frac{1}{2}O_2 \nearrow \end{aligned}$$

ist ersichtlich, dass bei der Elektrolyse Wasser aufgespalten und somit dem eigentlichen Gasstrom entzogen wird. Aus der Differenz von eingehender und abgehender – kurz nach dem Sensor gemessenen – absoluten Feuchte kann somit auf das Umsatzverhalten geschlossen und eine Kennlinie erstellt werden, die den Zusammenhang zwischen spezifischem, vom Sensor umgesetzten Massestrom an Wasser mit der absoluten, im Eingangsstrom vorhandenen Feuchte in Verbindung setzt. Eine numerische Simulation mit korrekten Werten für Porosität, Permeabilität und Sensorfunktion sollte dann sowohl qualitativ als auch quantitativ dieser Kennlinie folgen.
In Abbildung 7.10 ist der schematische Versuchsaufbau zusammen mit dem am DLR realisierten Experiment noch einmal gezeigt.
Das Trägergas wurde mittels einer Gasmischanlage definiert befeuchtet und dann aufgeteilt auf mehrere Massenflussregler mit einem bestimmten Volumenstrom ausgegeben. Ein Teilstrom wurde, wie in Abbildung 7.10 b.) zu sehen ist, direkt über einen Taupunktspiegel (im Folgenden TPS-I) geleitet. Der andere floss zunächst über die Labormesszelle *II* und den darin eingebauten coulometrischen Sensor zum zweiten TPS (im Folgenden TPS-II).



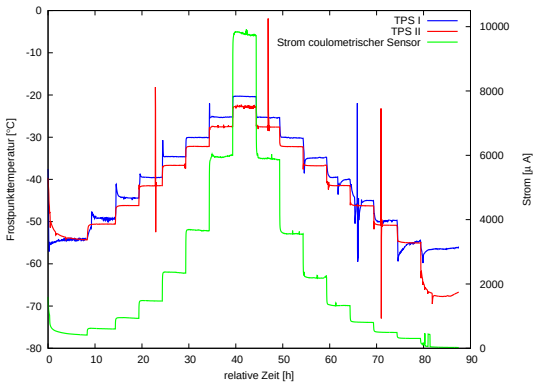
(a) *Veruchsaufbau am DLR*



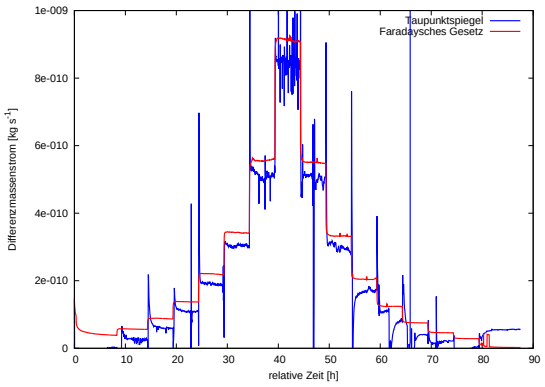
(b) *Schematischer Versuchsaufbau zur Ermittlung der Sensorfunktion*

Abbildung 7.10.: Versuchsaufbau zur experimentellen Bestimmung der umgesetzten Wassermenge durch den Sensor in Abhängigkeit verschiedener absoluter Feuchten

Der coulometrische Sensor befand sich unter der auch schon in den vorherigen numerischen Simulationen getesteten Membran mit 1 µm Porendurchmesser und 0,2 mm Dicke. Sowohl die Daten der beiden Taupunktspiegel als auch der am Sensor gemessene Strom wurden mit Hilfe eines PCs aufgezeichnet und ausgewertet.



(a) *Verlauf der Frostpunkttemperaturen von TPS-I und TPS-II sowie des Sensorstromes*



(b) *Verlauf des Sensorumsatzes errechnet aus dem Differenzmassenstrom der Taupunktspiegel bzw. nach dem Faradayschen Gesetz*

Abbildung 7.11.: Verlauf von Frostpunkttemperaturen und Sensorumsatz

Der Verlauf der Frostpunkttemperaturen von TPS-I und TPS-II ist in Abbildung 7.11 aufgezeigt. Deutlich ist der Unterschied zwischen der Feuchte des eingehenden (TPS-I) und der des ausgehenden Volumenstromes (TPS-II) zu sehen, dessen Ursache in der oben beschriebenen Adsorption und anschließenden Aufspaltung der Wassermoleküle begründet liegt. Aus der Differenz der jeweiligen nach Gleichung 7.57 berechneten Massenströme von TPS-I und TPS-II lässt sich dann die Menge an Wasser pro Zeiteinheit abschätzen, die am Sensor umgesetzt wurde (Abbildung 7.11 b.)).
Nach den beiden Faradayschen Gesetzen der Elektrolyse sollte es mittels des gemessenen Sensorstromes ebenfalls möglich sein, dessen Umsatz zu berechnen. Hiernach bestimmt sich die Masse, welche an den Elektroden freigesetzt wird zu

$$\mathfrak{M}_{\mathfrak{w}} = \frac{M_{\mathfrak{w}}}{\mathcal{F}\, z} \int I(t)\, dt \qquad , \tag{7.71}$$

mit dem Strom I, der Faraday-Konstante $\mathcal{F}$ und der Ladungszahl z des umgesetzten Ions (für H_2O z=2). Wird ein zeitlich konstanter Stromfluss angenommen und Gleichung 7.71 auf eine Zeiteinheit normiert, so ergibt sich:

$$\dot{\mathfrak{M}}_{\mathfrak{w}} = \frac{I\, M_{\mathfrak{w}}}{\mathcal{F}\, z} \qquad . \tag{7.72}$$

Der Verlauf ist gleichermaßen in Abbildung 7.11 b.) dargestellt. Auffällig ist hier der höhere Massenumsatz, welcher im Mittel ca. 27 % entspricht. Ursächlich könnten hierfür zusätzlich umgesetzter Wasser- bzw. Sauerstoff in der Nähe des Sensors sein, der dort rekombiniert und erneut für die Elektrolyse bereitsteht (Mitchell u. Smith 1984, S. 661).
Dies wird auch von der Tatsache gestützt, dass der Umsatz, wie in Abbildung 7.12 gezeigt, für den coulometrischen Sensor im Mittel höher ist (ca. 27 %), als der Umsatz, welcher sich rechnerisch aus den TPS-Daten ergibt (ca. 21 %). Als Umsatz wird hier das prozentuale Verhältnis von Eingangsmassenstrom zu dem errechneten, umgesetzten Massenstrom bezeichnet.
In Abbildung 7.13 ist das endgültige für die Simulationen gebrauchte Strömungsmodell dargestellt. Dabei erfolgte zunächst die Erstellung der Gitternetze für das Strömungsgebiet ohne Implementation der Sensorkammer und Membran, beginnend mit einer Knotenzahl von 82 859.
Danach erfolgte die schrittweise Verfeinerung bis auf eine Knotenzahl von 677 231. Für die numerische Simulation wurde eine Knotenzahl von 362 267 gewählt, die mit einem Fehler von 0,7 % hinreichend genaue Ergebnisse liefert. Bei der Analyse des Strömungsraumes konnte das Problem mittels Symmetrie und einer Beschränkung der Domain-Größe weiter vereinfacht werden, ohne die Genauigkeit der numerischen Approximation zu beeinträchtigen.

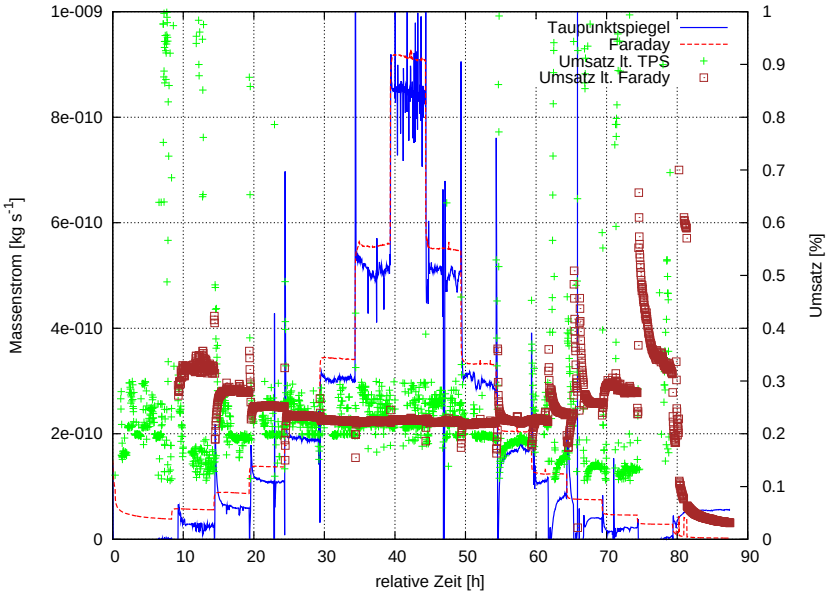
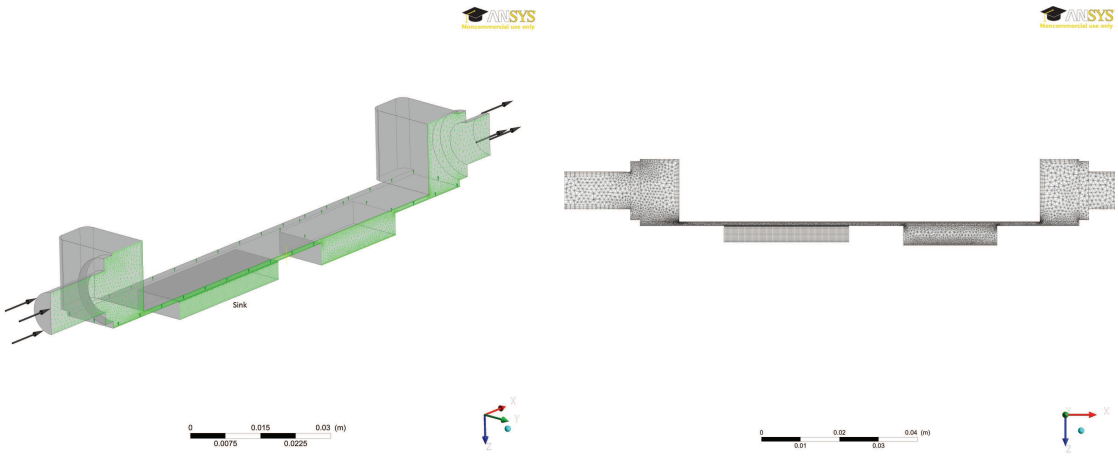


Abbildung 7.12.: Verlauf des Sensorumsatzes in [%], in Abhängigkeit vom eingehenden Massestrom an Wasserdampf



(a) *Diskretisiertes Strömungsgebiet der Labormesszelle II mit Symetrie-Randbedingung*

(b) *Ansicht des verwendeten Gitternetzes. Sowohl das Kompartiment für den Sensor als auch die Membran selbst wurden mit einem strukturierten ICEM Mesh diskretisiert*

Abbildung 7.13.: Verwendetes numerisches Strömungsmodell der Labormesszelle *II*

In einem nächsten Schritt wurde die Sensorkammer und die Membran mit einem strukturierten Gitternetz bestehend aus Hexaedern diskretisiert (97 416 bzw. 35 424 Knoten) und mit dem bestehenden Netz verbunden. Die Knotenzahlen dieser zusätzlichen Gitter ergaben sich aus den Analysen des vorangegangenen Versuches. Gleichermaßen erfolgte die Einstellung der Randbedingungen für die Fluidströmung und deren einzelne Transportbedingungen, wie

H	h_1	h_2	h_3	h_4
N	82859	278500	362267	677231
$N^{\frac{1}{3}}$	43,6	65,31	71,29	87,81
V_x	0,14117	0,15605	0.158449	0,159703

Tabelle 7.8.: Geschwindigkeit in der Mitte des Strömungskanals am Ende der Membran für verschiedene Gitternetzgrößen

Druck, Temperatur und Diffusionskoeffizient, wie beim numerischen Modell zur Simulation der Wasserdampfdiffusion beschrieben, weshalb hier auf Seite 129 verwiesen sei. Für die Bedingungen am Einlass wurde anstatt einer Geschwindigkeit ein konstanter Massenstrom von $6{,}58 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{kg/s}$ ($3{,}29 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{kg/s}$ für die symmetrische Randbedingung) gesetzt, was einem Volumenstrom von $20\,\mathrm{Nl/h}$ entspricht. Zudem erfolgte die Einstellung einer Senke auf den bereits diskutierten Wert von $9.5112 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{kg/m^3}$, was einer Frostpunkttemperatur von ca. $163\,\mathrm{K}$ FP entspricht.

$\rho_{w_{h_{in}}}$, [kg m^{-3}]	FP/TP, [K]	$\rho_{\mathfrak{wa}}$, [kg m^{-3}]	$\mu_{\mathfrak{wa}}$, [Pa s]	T_{ref}, [K]	p, [Pa]
$2{,}860\,10^{-5}$	223,15	1,18388	$1{,}83617\,10^{-5}$	298,15	101325
$5{,}233\,10^{-5}$	228,15	1,18386	$1{,}83615\,10^{-5}$	298,15	101325
$9{,}329\,10^{-5}$	233,15	1,18384	$1{,}83612\,10^{-5}$	298,15	101325
$1{,}623\,10^{-4}$	238,15	1,18380	$1{,}83606\,10^{-5}$	298,15	101325
$2{,}762\,10^{-4}$	243,15	1,18373	$1{,}83597\,10^{-5}$	298,15	101325
$4{,}598\,10^{-4}$	248,15	1,18362	$1{,}83582\,10^{-5}$	298,15	101325
$7{,}503\,10^{-4}$	253,15	1,18344	$1{,}83558\,10^{-5}$	298,15	101325

Tabelle 7.9.: Verwendete Randbedingungen für die Simulation der Sensorfunktion

Um die experimentell gewonnenen Daten mit denen der numerischen Simulation vergleichen zu können, wurden am Einlass für die zusätzliche Variable verschiedene absolute Feuchten gesetzt, deren Werte zusammen mit anderen Parametern in Tabelle 7.9 aufgeführt sind.
Für das Strömungsgebiet der Membran erfolgte die Einstellung für Porosität respektive $\mathcal{OF}$-Faktor und Permeabilität aus den bereits verfügbaren Werten, die mit Hilfe des Diffusionsversuches festgestellt wurden (s. Tabelle 7.7); aufgrund der geringeren Strömungsgeschwindigkeit in diesem Versuch zunächst mit $\mathcal{OF} = 0{,}077$.
Für alle Fälle der Simulation wurde die Lösung der partiellen Differenzialgleichungen über das in Ansys-CFX implementierte High-Resolution-Scheme ermittelt; gelöst wurden die Transportgleichungen mit doppelter Genauigkeit, wobei ein Konvergenzkriterium von 10^{-5} im quadratischen Mittel erreicht werden musste. Die zusätzliche Variable wurde während der Lösung mittels entsprechender Monitor-Punkte kontrolliert, um zu überprüfen, ob etwaige Oszillationen trotz konvergierender Lösung auftraten.

Nach den ersten Simulationen zeigte sich, dass im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen ein zu hoher Massenfluss an Wasserdampf durch die Membran generiert wurde. Daher erfolgte zunächst eine systematische Anpassung der Größe der Senke hin zu höheren Werten bzw. die der Permeabilität zu kleineren. Jedoch ergab sich für eine absolute Feuchte der Senke von $3{,}5 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{kg/m^3}$ ($\approx$ 192,35 K FP), was der maximalen, noch physikalisch sinnvollen Größe entspricht, nur ein um 1,2 % geminderter Massenfluss. Bei Herabsetzen der Permeabilität auf $\kappa = 3 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{m^2}$ sank die Menge an permeiertem Wasserdampf nur um 0,04 ‰. Grund hierfür ist die sehr geringe Druckdifferenz oberhalb bzw. unterhalb der Membran, weshalb der Anteil der viskosen Diffusion am Gesamtmassenstrom vernachlässigbar klein ist. Erst bei einer Anpassung des $\mathcal{OF}$-Faktors konnte der Massenstrom durch die Membran auf die Ergebnisse des Experimentes gesenkt werden. Wie bei der Berechnung schon ausgeführt, beruhen die Werte aus Tabelle 7.7 auf der Annahme, dass die Strömung ungehindert durch die Messzelle fließt und somit Einflüsse durch etwaige Druckverluste an den Messinstrumenten unbeachtet bleiben. Daher scheint es möglich, dass dies auch bei den Versuchen aus Abschnitt 7.3.1.2 der Fall war.

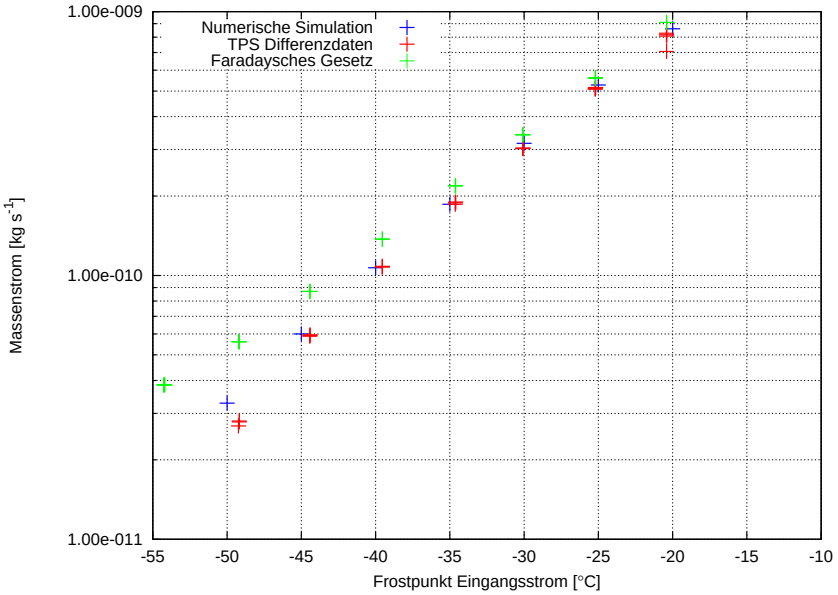
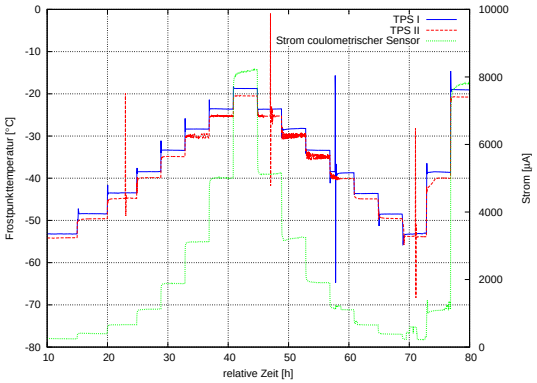


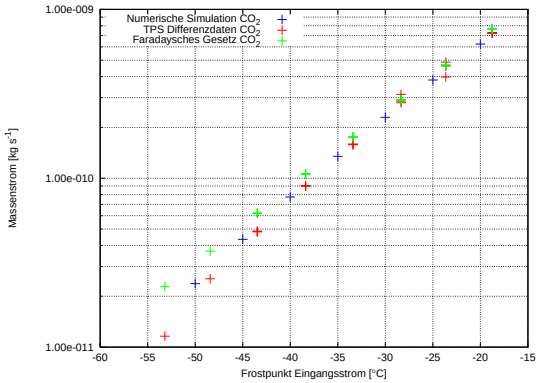
Abbildung 7.14.: Kennlinien der Wasserdampfdifferenzmassenströme in Abhängigkeit der eingehenden Frostpunkttemperatur am Eingang in die Messzelle

Bezogen auf die mittels Quecksilberporosimetrie gefundenen Ergebnisse der BAM für die verwendete Membran ergab sich mit $\mathcal{OF} = 0{,}018$ ein um 12 % niedrigerer Wert als der in den vorherigen Versuchen ermittelte. In Abbildung 7.14 ist die Kennlinie der Differenzmassenströme von Wasserdampf, welche durch die Membran diffundiert, in Abhängigkeit des Frostpunktes am Eintritt in die Messzelle aufgetragen. Die numerische Simulation zeigt hierbei sehr gute Übereinstimmung mit den Massenströmen, die sich aus den Taupunktspie-

geldaten ergaben. Auch die Kontrolle nach Gleichung 7.70 ergab 0,01796 für den $\mathcal{OF}$-Faktor und korrelierte ebenfalls gut zu der eingestellten Porosität in CFX. Um die gemessenen Werte einer weiteren Prüfung auf ihre Konsistenz zu unterziehen, wurde der Versuchsaufbau dahingehend geändert, dass anstatt trockener Luft Kohlendioxid als Trägergas verwendet wurde.
Der Transportvorgang von Wasserdampf durch die Membran sollte dann nach der in Abschnitt 7.2.1.1 vorgestellten Theorie nur von den materialspezifischen Parametern des Trägergases abhängen und nicht von denen des porösen Mediums. Für die numerische Simulation heißt dies, dass die Einstellungen für Porosität und Permeabilität konstant bleiben müssen.



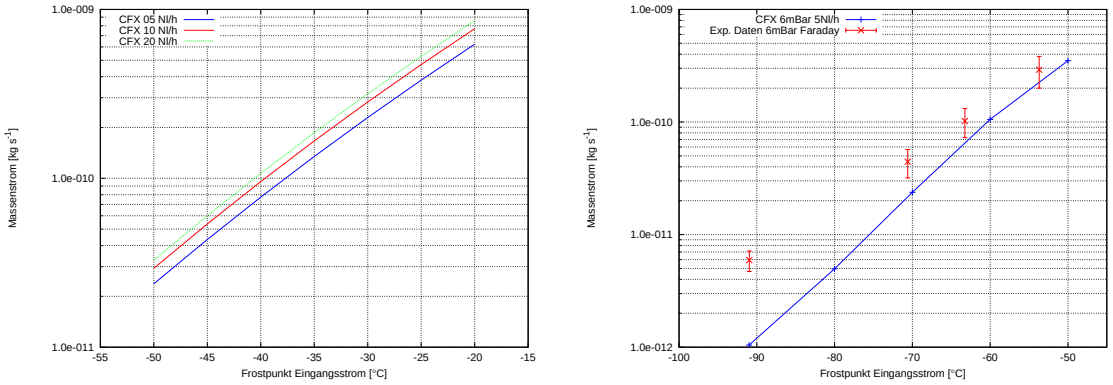
(a) *Verlauf der Frostpunkttemperaturen von TPS-I und TPS-II sowie des Sensorstromes mit CO_2 als Trägergas*



(b) *Kennlinien der Wasserdampfdifferenzmassen- ströme in Abhängigkeit der Frostpunkttemperatur am Eingang der Messzelle und CO_2 als Trägergas*

Abbildung 7.15.: Verlauf von Frostpunkttemperaturen und Kennlinien beim Einsatz von CO_2 als Trägergas

Wie in Abbildung 7.15 gezeigt, stimmen die numerisch berechneten Massenströme sehr gut mit den experimentell gemessenen Daten, die mit CO_2 als Trägergas gemessen wurden, überein. Die bisher verwendeten Parameter wurden hierbei durch die CO_2-spezifischen Variablen entsprechend ersetzt. Der Diffusionskoeffizient bestimmt sich nach Gleichung 7.19 zu $\mathcal{D}_{\mathfrak{wc}} = 1{,}88573 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ und die Dichte des feuchten Kohlendioxids berechnete sich unter Verwendung CO_2 spezifischer Werte nach Gleichung 7.65. Für die Viskosität wurde die Chapman-Enskog-Theorie verwendet (Gl.1.4-15 und 1.4-16 Bird u. a. 2001), auf deren Grundlage auch die Ergebnisse von Kestin u. Whitelaw (1964) beruhen (s. Gleichung 7.62). Abbildung 7.16 a.) zeigt die Abhängigkeit des Wasserdampfmassenstromes von der Frostpunkttemperatur am Eingang für verschiedene Volumenströme. Deutlich zu erkennen ist der nicht lineare Zusammenhang, was impliziert, dass für eine bestimmte Membran ein Punkt gefunden werden kann, für welchen der Massenstrom respektive das Sensorsignal unabhängig bzw. mit akzeptablen Fehlern vom darüber fließenden Volumenstrom ist. Für die



(a) *Kennlinie des Massenstromes durch die Membran in Abhängigkeit verschiedener Volumenströme*

(b) *Vergleich zwischen numerisch ermitteltem Massenstrom und experimentellen Daten bei 600 Pa*

Abbildung 7.16.: Verlauf von Frostpunkttemperaturen und Kennlinien beim Einsatz von CO_2 als Trägergas

hier zugrunde liegende Kennlinie ergibt sich bei einem Frostpunkt von 223 K FP ein Unterschied zwischen 10 Nl/h und 20 Nl/h von 1,66 K FP, wohingegen er zwischen 5 Nl/h und 10 Nl/h bereits bei 3,5 K FP liegt. Bei einer angestrebten Genauigkeit des Sensors von ± 2 K FP ist die hier verwendete Membran bei einer Windgeschwindigkeit V_x von ca. 0,541 m/s verwendbar.

In Abbildung 7.16 b.) ist der Vergleich von Werten, welche sich aus einer numerischen Simulation und einem Experiment bei 600 Pa ergaben, aufgeführt. Das verwendete Modell samt dessen Parameter entsprach dem bereits verwendeten. Lediglich die nötigen Daten zur korrekten Implementation des Unterdruckes wurden geändert bzw. sind durch die verwendeten CEL-Ausdrücke entsprechend berechnet und berücksichtigt worden. Bei der Auswertung galt es die Tatsache zu beachten, dass bei 600 Pa und einem Porendurchmesser von $d_p = 3{,}14\,\mu m$ (BAM-Werte) der diffusive Stofftransport im Bereich der freien Molekülbewegung stattfindet (s. Tabelle 7.2). Daher wurde der Massenstrom durch die Membran nach Gleichung 7.22 und Gleichung 7.23 mit $D_i^{\mathfrak{k}} = 6{,}19573 \cdot 10^{-4}\,m^2/s$ berechnet.

Als Ergebnis ist eine recht gute Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Daten festzustellen. Nur bei sehr geringen Taupunkten kommt es zu einer größer werdenden Abweichung. Um die Ursache zu klären, wurde daher die Standardabweichung des Fehlers, welcher aufgrund der eingesetzten Messgeräte entsteht, berechnet und eingezeichnet:

$$s_y = \sqrt{\sum_{n=1}^{\nu} \left(\frac{\partial F}{\partial \chi_n} \Delta \chi_n \right)^2} \tag{7.73}$$

mit

$$s_y = \sqrt{\left(\frac{\partial T_{f_2}}{\partial T_{f_1}}\,\Delta\,T_f\right)^2 + \left(\frac{\partial T_{f_2}}{\partial p_1}\,\Delta\,p_1\right)^2 + \left(\frac{\partial T_{f_2}}{\partial p_2}\,\Delta\,p_2\right)^2} \quad . \tag{7.74}$$

Hierbei entspricht T_{f_2} der Frostpunkttemperatur bei $p_2 = 600\,\mathrm{Pa}$, die gemäß Sonntag (1994); Wernecke (2003a) und nach Umformen darstellbar ist als

$$T_{f_2} = 12{,}1197\,y + 0{,}525112\,y^2 + 0{,}0192206\,y^3 + 0{,}00038403\,y^4 \tag{7.75}$$

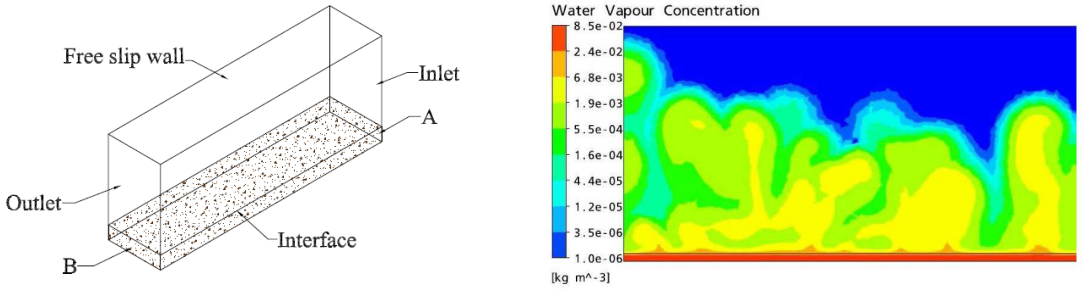
mit $\quad y = ln\left(\frac{0.16362514787623\,e_{i_1}\,p_2}{p_1}\right).$

Der Term e_{i_1} beschreibt den Wasserdampfpartialdruck bei $p_1 = 101325\,\mathrm{Pa}$ und wird berechnet aus Gleichung 7.59. Für die genaue Herleitung und Auswertung der Fehleranalyse sei aber auf das entsprechende Kapitel im Anhang verwiesen. Die Ergebnisse sind als Fehlerbalken in Abbildung 7.16 b.) dargestellt und zeigen, dass die Abweichungen im unteren Bereich nur unzureichend durch die Messfehler der Geräte erklärt werden können. Jedoch kann es sein, dass es bei den vorhandenen extrem tiefen Werten für die Massenströme von 10^{-12} trotz Verwendung von doppelter Genauigkeit (8 byte) zu Rundungs- und Akkumulationsfehlern bei der numerischen Lösung kommt. Im Messbereich des Sensors zwischen 193,15 K FP und 223,15 K FP kann jedoch von hinreichend genauen Simulationsergebnissen ausgegangen werden.
In den letzten beiden Abschnitten konnte gezeigt werden, dass ein coulometrischer Sensor, welcher sich in einem Sensorgehäuse unter einer Membran befindet, korrekt mittels einer CFD-Simulation modelliert werden kann. Hierfür ist jedoch eine genaue Kenntnis des porösen Mediums, d. h. der Werte von Porosität bzw. $\mathcal{OF}$-Faktor und Permeabilität, nötig, welche entweder aus der Literatur oder experimentell bestimmt werden müssen. Letzteres bietet den Vorteil, anhand von Kennlinien die unterschiedlichen Einflüsse, die Auswirkungen auf das Sensorsignal haben können, genauer zu charakterisieren und evtl. deren Fehler abzuschätzen. Ist dies erfolgt, so kann dann das Sensormodell in wesentlich komplexere Umgebungen implementiert werden, deren experimentelle Realisierung zu kostspielig ist.

7.4. Komplexe Modelle

7.4.1. Implementation des coulometrischen Sensors in das Mars-Atmosphären-Regolith-Modell

Wie in Abbildung 7.2 dargestellt, war ein weitergehendes Ziel der numerischen Simulation das Einfügen des Sensors in komplexere Mars-Simulationsmodelle, wie sie bereits an der University of Alberta erarbeitet wurden. Aufgrund der Vielschichtigkeit (in-stationär, nicht isotherm, Auswahl des Turbulenzmodells, etc.), die diese Aufgabe in Bezug der Gitter- und Strömungsgebietsvalidierung mit sich bringt, konnten die Arbeiten hierzu nicht zu einem vollständigen Abschluss geführt werden.
Ausgangspunkt war die Arbeit von Farahaninia u. Lange (2007); Farahaninia (2008), welcher ein in-stationäres, dreidimensionales Eis-Regolith-Atmosphärenmodell (ERA-Modell) erstellte. Vorrangiges Ziel war es, ein besseres Verständnis der Auswirkungen von natürlicher und erzwungener Konvektion in den geographischen Breiten des Phoenix Mars Landers in Bezug auf den Wasserdampftransport durch das Regolith zu bekommen. Hierzu erfolgte die Modellierung eines Strömungsgebietes, welches sich aus drei Teilen zusammensetzte – Atmosphäre, Regolith und Eis. Bei der Untersuchung wurden sowohl der Einfluss unterschiedlicher Temperaturen und Drücke sowie Windgeschwindigkeiten und Regolithdicke auf die Transportvorgänge untersucht. Zudem erfolgte die Simulation natürlicher Konvektion, die aufgrund eines der Sonne äquivalenten Strahlungseintrages an der Regolithoberfläche entsteht und den Wasserdampftransport entsprechend beeinflusst. In Abbildung 7.17 ist das verwendete Strömungsgebiet und ein Beispiel der Wasserdampfkonzentration nach 60-sekündiger Sonneneinstrahlung mit $250\,\mathrm{W/m^2}$ zu sehen.



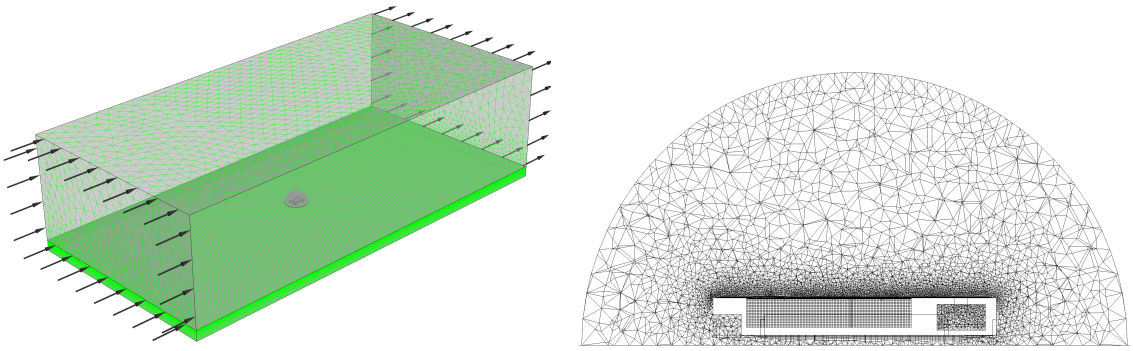
(a) *Modell des von Farahaninia (2008) verwendeten Strömungsgebietes (Quelle: Farahaninia (2008))*

(b) *Wasserdampfkonzentration unter Marsbedingung nach 60 s Sonneneinstrahlung (Quelle: Farahaninia (2008))*

Abbildung 7.17.: ERA-Modell entwickelt an der University of Alberta

Das vorhandene ERA-Modell sollte nun dafür genutzt werden, die numerische MiniHUM-Sensorik unter Mars-Bedingungen zu simulieren. Die Nutzung beschränkt sich hierbei aber nur auf die Verwendung der von Farahaninia (2008) gefundenen und mittels eines Experi-

mentes validierten Randbedingungen bzw. Parameter. Die Diskretisierung des Strömungsgebietes musste aufgrund der Implementation des MiniHUM-Sensors erneut durchgeführt werden.
Die Domäne bestand aus zwei übereinander liegenden Quadern mit einer Grundfläche von 3 m × 6 m. Das untere Regolith-Volumen wurde als poröses Medium mit einer Höhe von 0,1 m definiert, während die Atmosphären-Domäne darüber eine Höhe von 3 m aufwies. Letztere besaß zudem an der Schnittstelle beider Quader einen Ausschnitt in Form einer Hemisphäre (s. Abbildung 7.18 a.)), um an dieser Stelle das eigenständige Gitternetz des MiniHUM-Sensors (s. Abbildung 7.18 b.)) in die Atmosphären-Domäne einzupassen. Die Form der Halbkugel wurde gewählt, um das Sensorgitternetz innerhalb der Atmosphären-Domäne drehen zu können und somit eine unterschiedliche Anströmung zu ermöglichen. Das Gitternetz der Membran und des Sensorraumes unter ihr wurde wie schon bei den vorherigen Versuchen separat, mittels eines strukturierten Hexaeder-Gitternetzes, diskretisiert, so dass das Gesamtmodell aus fünf Einzelgitternetzen zusammengesetzt wurde. So war es möglich, aufgrund der Größe von 3 m × 6 m × 3,1 m eine ausreichend feine Diskretisierung der einzelnen Strömungsgebiete sicherzustellen.



(a) *Darstellung des Gesamtströmungsgebietes. Die Pfeile markieren die Ein- und Austrittsrandbedingung an der Atmosphären-Domäne; an der Schnittstelle zwischen Regolith und Atmosphäre befindet sich der Hemisphärenausschnitt für den Sensor*

(b) *Schnittdarstellung der Sensor-, Membran- und Sensorkammer-Domäne. Membran und Sensorkammer wurden mit einem strukturierten ICEM Gitternetz diskretisiert*

Abbildung 7.18.: Eis-Regolith-Atmosphären-Modell zusammen mit dem implementierten MiniHUM-Modell

Um eine möglichst gute Verbindung zwischen den Netzen zu ermöglichen, wurde dann bei der Generierung jeweils an den Verbindungsflächen, soweit möglich, ein gleicher Knotenabstand gewählt. Die in Tabelle 7.10 erläuterten Knotenzahlen stehen hierbei am Ende einer ersten Analyse von Domain- und Mesh-Unabhängigkeit. Allerdings muss das Modell noch einer umfassenderen Strömungsgebiets- und Gitternetzunabhängigkeitsanalyse unterzogen werden, um genaue und vor allem valide Daten zu generieren.

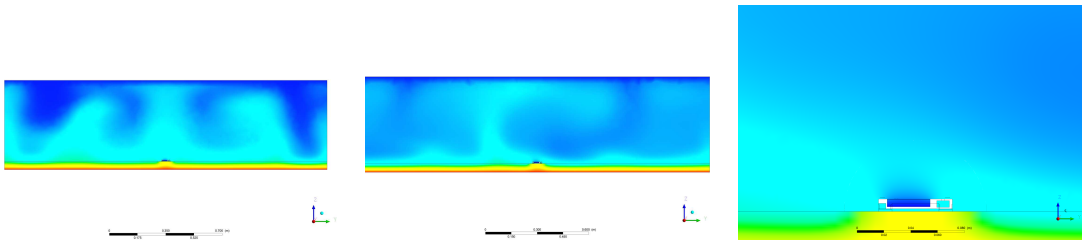
Im Folgenden sind erste transiente Rechnungen und deren Ergebnisse dargestellt. Bei den Durchgängen wurden alle Randbedingungen bzgl. der Atmosphäre im Einzelnen und des Regoliths im Besonderen aus dem Modell von Farahaninia (2008) übernommen. Die Oberseite der Atmosphäre wurde als reibungsfreie Wand mit einer Temperatur von 220 K und einem konstanten Wasserdampfpartialdruck von $3{,}36474 \cdot 10^{-5}$ definiert, was ca. 223 K FP entspricht. Die Reibungsfreiheit ergibt sich aus der Tatsache, dass die Atmosphäre in Wirklichkeit nicht auf eine Höhe von 3,1 m begrenzt ist. Sowohl die Seiten der Atmosphäre als auch die des Regoliths wurden aus dem gleichen Grund mit einer Symmetrie-Randbedingung beaufschlagt. Für die simulierte Eisschicht wurde der Wert der zusätzlichen Variablen am Boden des Regolith auf $\rho_{wv}^{ice} = 2{,}11\,\mathrm{g/m^3}$ gesetzt, was bei einer Temperatur von 263,15 K 100 % r. F. entspricht. Der $\mathcal{OF}$-Faktor des Regoliths ergab sich aus Arbeiten von Hudson u. a. (2007) bei einer Tiefe von 0,1 m zu 0,21; für die Permeabilität wurden die Werte des Marsanalog JSC-Mars-1 mit $\kappa = 1 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{m^2}$ als Grundlage genommen (Sizemore u. Mellon 2006).
Als Trägergas kam Kohlendioxid bei einer initialen Temperatur von 220 K und 600 Pa zum Einsatz, welche mit konvektiven Einflüssen (mit $g_{Mars} = 3{,}69\,\mathrm{m/s^2}$) laminar durch den Fluidbereich transportiert wurde. Der Wärmetransport wird beschrieben mit Gleichung 7.39; der diffusive Stofftransport mit einem Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_{\mathfrak{wc}}$ von $1{,}724\,10^{-3}\mathrm{m^2/s}$ (s. Gleichung 7.20). Die Materialeigenschaften für CO_2 unter Marsbedingungen sind nochmals in Tabelle 7.11 aufgeführt. Die Sonneneinstrahlung wurde durch eine Beaufschlagung der Regolithoberfläche mit $250\,\mathrm{W/m^2}$ simuliert.
Die numerische Simulation erfolgte zeitabhängig (laminar, adv. term: hi-res, trans. term: second order backward, Konvergenzkriterium: 10^{-5}) mit einer Genauigkeit 2. Ordnung.
In Abbildung 7.19 wurde bewusst auf die Darstellung einer Legende mit den berechneten Werten verzichtet, da die hier dargestellten Rechnungen nur Tendenzen aufzeigen sollen. Sie zeigen aber, dass es prinzipiell möglich ist, den Sensor in ein komplexes Modell zu implementieren. Nach einer entsprechenden Strömungsgebiets- und Gitternetzunabhängigkeitsanalyse und anhand der Kennlinie der Membran sollte es dann möglich sein, den Wasserdampfmassenstrom und somit den Sensorstrom zu ermitteln.

Strömungsgebiet	Gitterart	Gitterelemente	Knotenzahl
Atmosphäre	unstrukturiert	Tetraeder	109565
Regolith	strukturiert	Hexaeder	609030
MiniHUM	unstrukturiert	T/P/W	40917
Membran	strukturiert	Hexaeder	69984
Sensorkammer	strukturiert	Hexaeder	166212
Gesamt			995708

Tabelle 7.10.: Parameter des verwendeten Gitternetzes

T_{ref}, [K]	p, [Pa]	ρ_{CO_2}, [kg m^{-3}]	C_P, J kg^{-1} K^{-1}	β	$\mu_{\mathfrak{CO}_2}$, [Pa s]	k, W m^{-1} K^{-1}
263 K	600	0,012076	847,183	0,00380	$1{,}3509\,10^{-5}$	0,01339

Tabelle 7.11.: Verwendete Randbedingungen für die Simulation des ERA-Modells (Farahaninia 2008)



(a) *Absolute Feuchte nach einer Sonneneinstrahlungsdauer von 9 s*

(b) *Absolute Feuchte nach einer Sonneneinstrahlungsdauer von 27 s*

(c) *Detailansicht; Absolute Feuchte nach einer Sonneneinstrahlungsdauer von 27 s*

Abbildung 7.19.: Absolute Feuchte berechnet nach einer transienten Simulation von ERA-Modell mit MiniHUM bei unterschiedlichen Sonneneinstrahlungsdauern

7.4.2. Implementation des coulometrischen Sensors und des ExoMars Landers in das ERA-Modell

Im Zuge der Entwicklung von MiniHUM wurde auf einem Peer Review der ESA der Vorbehalt geäußert, dass das wissenschaftliche Ziel, die wassergetragene Wechselwirkung zwischen Regolith und Atmosphäre durch eine Detektion des Feuchtegehaltes näher zu untersuchen, nicht in der angegebenen Genauigkeit erreicht werden könne, da der Wasserdampftransport durch den vorhandenen Airbag gestört wird.

Daraus erwuchs die Forderung, die sich durch den Airbag einstellenden Effekte auf das Instrument näher zu analysieren. Jedoch ergibt sich für eine rein experimentelle Untersuchung aufgrund der Komplexität des Sachverhaltes und der Problematik einer genauen Determinierung der Umgebungsbedingungen das Problem, dass die Experimente nur unter großem Aufwand und mit entsprechender Fehlerrate realisiert werden können. Stattdessen verspricht die numerische Simulation, welche durch eine dediziert auf einzelne Punkte ausgerichtete experimentelle Untersuchung gestützt ist, genauere Ergebnisse zu ermöglichen.

Dies hätte neben der einfacheren Skalierbarkeit den weiteren Vorteil, dass auch der Einfluss der Lander-Aufbauten auf andere Instrumente untersucht werden kann. Als Beispiel kann die numerische Analyse der Phoenix Mars Lander Mission genannt werden, deren Ergebnisse sowohl beim Bau der Instrumente als auch bei der späteren Auswertung der Daten mit einflossen (vgl. hierzu: Holstein-Rathlou u. a. 2010; Davy u. a. 2010; Davis u. a. 2009; Lange 2008b, a).

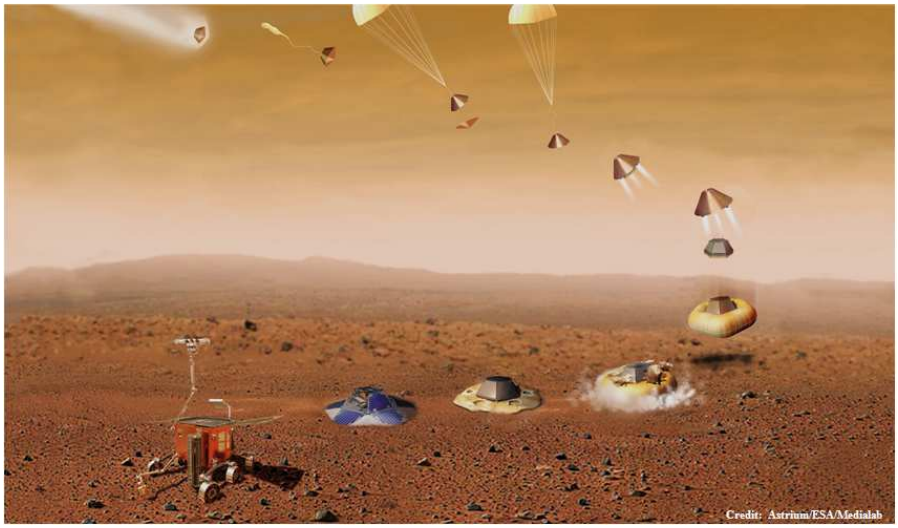


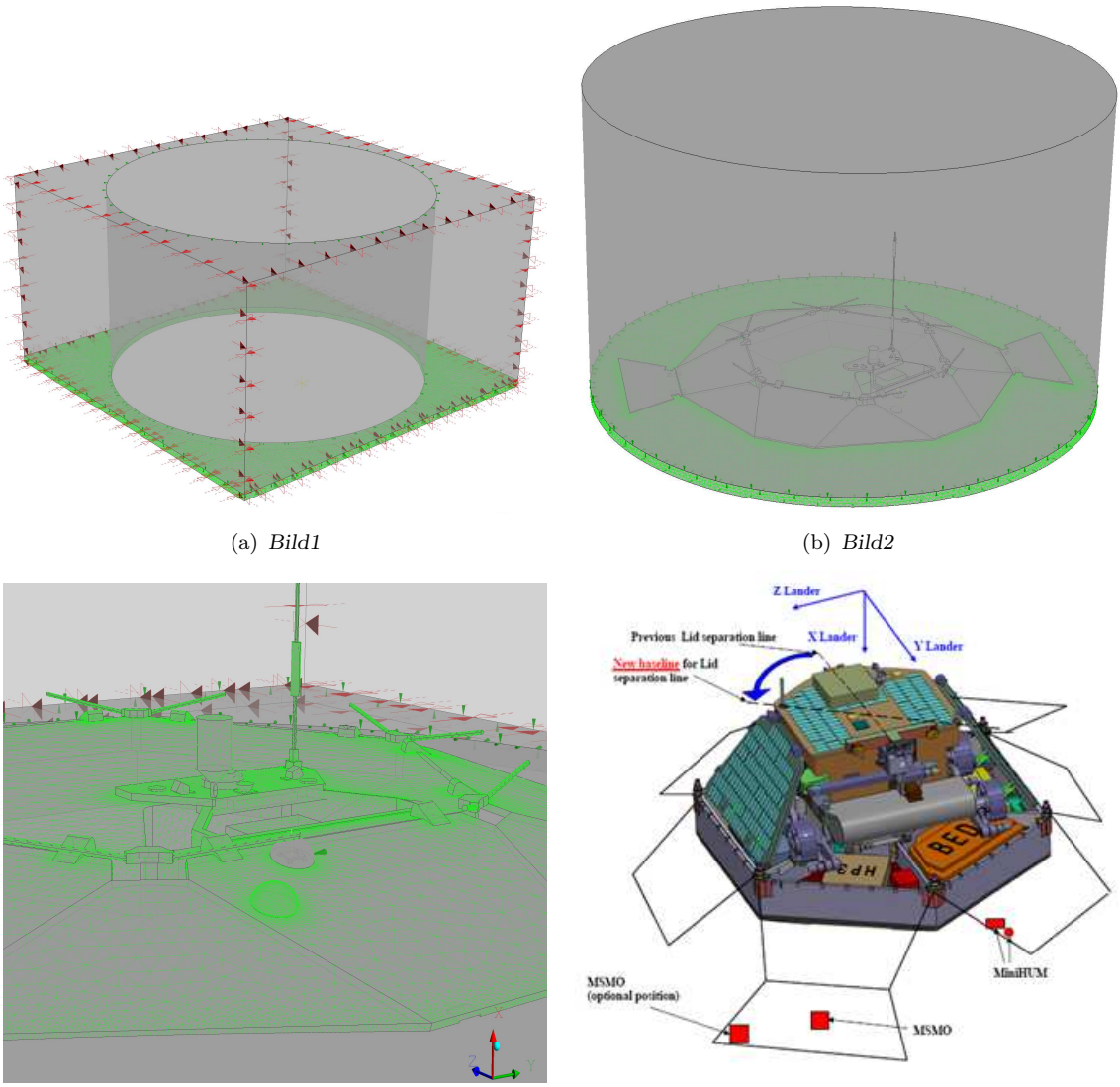
Abbildung 7.20.: Entry, Descent and Landing of the ExoMars Lander & Rover (Quelle: Vago u. a. 2009)

Das Modell des Strömungsgebietes ist in Abbildung 7.21 dargestellt. Ähnlich dem in Abschnitt 7.4.1 beschriebenen Modell wurden die Atmosphäre und das Regolith als Quader mit den Abmaßen 5,5 m × 5,5 m × 3 m bzw. 5,5 m × 5,5 m × 0,1 m diskretisiert (s. Abbildung 7.21 a.)). Die Atmosphären-Domäne besaß einen zylinderförmigen Ausschnitt mit einem Durchmesser von 4,9 m, in welchem das Strömungsgebiet des ExoMars-Landers eingefügt wurde (s. Abbildung 7.21 b.)). Dadurch kann das Landemodul um die Hochachse gedreht und so eine beliebige Anströmung gewählt werden. Unter der selben Prämisse erfolgte auch die Implementation des MiniHUM-Sensors, dessen Strömungsgebiet als Hemisphäre an die in der Mission vorgesehene Stelle gesetzt wurde. Zudem erfolgte das Anlegen zweier weiterer „Platzhalter-Hemisphären“, so dass der Sensor die Auswirkungen auf den Sensorstrom in Abhängigkeit der Positionierung auf dem Lander untersuchen kann. Insgesamt bestand das Modell aus sieben einzelnen Strömungsgebieten, deren wichtigste Parameter in Tabelle 7.12 noch einmal aufgeführt werden.

Strömungsgebiet	Gitterart	Gitterelemente	Knotenzahl
Atmosphäre	unstrukturiert	Tetraeder	42631
Regolith, außen	unstrukturiert	Tetraeder	27942
Regolith, innen	unstrukturiert	Tetraeder	102991
ExoMars Lander	unstrukturiert	T/P/W	762979
MiniHUM	unstrukturiert	T/P/W	360513
Membran	strukturiert	Hexaeder	69984
Sensorkammer	strukturiert	Hexaeder	148716
Gesamt			1 515 756

Tabelle 7.12.: Parameter des verwendeten Gitternetzes

Erste vorläufige Resultate der Simulation sind in Abbildung 7.22 dargestellt. Die verwendeten Randbedingungen und Parameter wurden aus dem ERA-Modell aus Abschnitt 7.4.1 übernommen. Zudem wurden sowohl das Landemodul als auch der Sensor als adiabate Körper angenommen.
Mit einer mittleren Courand-Zahl von 0,378 bzw. einer maximalen von 21,67 besitzt das vorhandene Modell eine gute Basis, von der aus weitergearbeitet werden kann. Allerdings



(a) *Bild1* (b) *Bild2*

(c) *Bild3* (d) *Bild4*

Abbildung 7.21.: Eis-Regolith-Atmosphären zusammen mit dem akkommodierten MiniHUM-Sensor auf den ExoMars-Lander

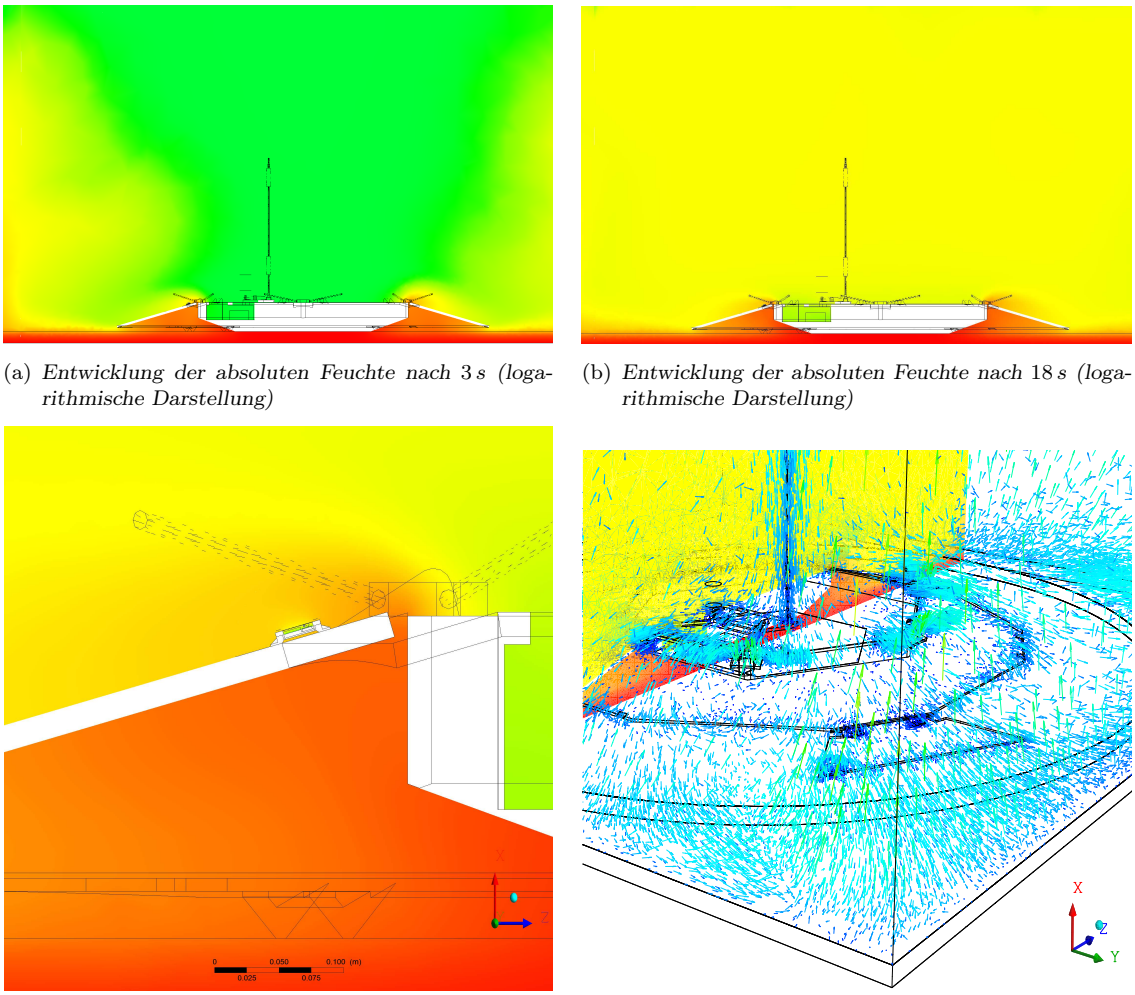
sieht man an den ersten Resultaten auch, dass man den in CFX geschaffenen Verbindungen[3] zwischen den einzelnen Gitternetzen besondere Aufmerksamkeit zuteilwerden lassen muss, wobei die hier auftretenden Unstetigkeiten auf ihre Auswirkungen auf die Gesamtströmung hin untersucht werden sollten.
Allgemein zeigen die Erfahrungen der Simulation des Phoenix Mars Landers, dass bei der Komplexität des hier besprochenen Modells sehr viele Iterationen nötig sind, um korrekte und physikalisch sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Diese Arbeiten hätten aber den Umfang des Forschungsstipendiums gesprengt.
Nach erfolgreicher Durchführung einer Strömungsgebiets- und Gitternetzunabhängigkeitsanalyse sollte es mit dem erstellten Modell möglich sein,

- die Auswirkungen des Airbags auf den Sensor zu untersuchen und festzustellen, welche der von TAS-I und ESA zur Verfügung gestellten Positionen optimal in Bezug auf die angestrebte wissenschaftliche Zielsetzung ist,
- die Auswirkungen der Erwärmung des Landers auf die Sensordaten zu analysieren,
- die Auswirkungen unterschiedlicher Anströmungen auf den Sensor zu untersuchen. So kann beispielsweise determiniert werden, welchen Einfluss die Landeraufbauten haben, wenn der Sensor sich in deren Lee befindet.

7.5. Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde eine numerische Simulation des coulometrischen Sensors mit einer gleichzeitigen experimentellen Validierung durchgeführt. Die Simulation hatte das Ziel, sowohl den Wasserdampfdiffusionsprozess durch eine Membran als auch die Sensorfunktion, das heißt die Menge an Wasserdampf, die in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte durch die Membran diffundiert, nachzustellen.
Zu Beginn der Untersuchung wurden die noch unbekannten Parameter Permeabilität und $\mathcal{OF}$-Faktor experimentell bestimmt. Hierfür erfolgte sowohl der Bau als auch die numerische Simulation einer Diffusionsmesszelle. Gestützt durch Druckdaten aus dem CFD-Modell und die experimentellen Messungen des Wasserdampfmassenstromes durch verschiedene Membranen konnte die Permeabilität am Beispiel einer ausgewählten Membran auf $\kappa = 3 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{m}^2$ bestimmt werden (Abschnitt 7.3.1.1).
Anschließend erfolgte in einem weiteren Modell die Implementation eines porösen Mediums (Abschnitt 7.3.1.2). Ziel war es, den in CFX genutzten $\mathcal{OF}$-Faktor so zu bestimmen, dass Effekte von viskoser, Knudsen- und Kontinuums-Diffusion Beachtung finden und der Massenstrom von Wasser durch die Membran mit den experimentellen Daten korrelierte. Der $\mathcal{OF}$-Faktor errechnete sich demnach zu Werten zwischen 0,117 und 0,077 für eine PTFE-

[3] CFX verwendet zur Verbindung zweier Gitter den sogenannten GGI-Algorithmus („General Grid Interface Connections“).



(a) *Entwicklung der absoluten Feuchte nach 3 s (logarithmische Darstellung)*

(b) *Entwicklung der absoluten Feuchte nach 18 s (logarithmische Darstellung)*

(c) *Detaildarstellung der absoluten Feuchte am Sensor nach 18 s (logarithmische Darstellung)*

(d) *Darstellung von Geschwindigkeitsvektoren und absoluter Feuchte nach 18 s (logarithmische Darstellung)*

Abbildung 7.22.: Eis-Regolith-Atmosphären-Modell mit ExoMars-Landemodul und dem darauf akkommodierten MiniHUM-Sensor. Die Zeitangabe bezieht sich auf die Länge der Sonneneinstrahlung mit 250 $\mathrm{W/m^2}$

Membran mit 1 µm Porendurchmesser und 0,2 mm Dicke und stimmte gut mit den experimentell gefundenen Daten überein. Diese wurden anschließend mit dem Dusty-Gas-Modell auf ihre Konsistenz hin untersucht und bestätigt.
In einem nächsten Schritt erfolgte durch den Bau einer weiteren Messzelle und deren Nachbildung im Numerischen die Ermittlung der Sensorfunktion (Abschnitt 7.3.2). Mittels zweier Taupunktspiegel und der dem coulometrischen Prinzip zugrundeliegenden Elektrolyse konnte die Menge an aufgespaltenem Wasser sowie der Sensorumsatz nach dem Faraday'schen Gesetz zu ca. 27 % ermittelt werden. Bei der anschließenden Simulation im CFD-Programm

wurde festgestellt, dass die gefundenen $\mathcal{OF}$-Faktoren nach unten korrigiert werden mussten, um die Messdaten zu bestätigen. Mögliche Ursache könnte die Druckempfindlichkeit der im Abschnitt 7.3.1.1 verwendeten Diffusionsmesszelle im Zuge der Verwendung unterschiedlicher Messgeräte sein. Der in diesem Abschnitt festgestellte $\mathcal{OF}$-Faktor lag hiernach bei 0,018 und zeigte sowohl unter Normalbedingungen mit Luft bzw. Kohlendioxid als Trägergas als auch bei 600 Pa gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen.
In den Abschnitten 7.4.1 und 7.4.2 wurde der Sensor zusammen mit den gefundenen Daten für Permeabilität und $\mathcal{OF}$-Faktor in das an der University of Alberta von Farahaninia (2008) entwickelte Modell implementiert; zunächst mit der Position direkt auf dem Regolith (Abschnitt 7.4.1) und später unter der Einbindung des geplanten ExoMars Landers. Aufgrund der nur begrenzt zur Verfügung stehenden Zeit konnten die Arbeiten an beiden Modellen begonnen, jedoch nicht abgeschlossen werden. Dies umfasste die Erstellung der jeweiligen Strömungsgebiete und deren Diskretisierung. Anschließend erfolgte das Zusammenfügen zu einem Gesamtströmungsgebiet und das Setzen von Randbedingungen sowie die Einstellung der Materialeigenschaften.

8. Zusammenfassung, Diskussion und Schlussfolgerungen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Bau, der Entwicklung und Charakterisierung eines auf drei Einzelsensoren basierenden Messsystems, welches als Teil der ESA ExoMars Mission den Feuchtegehalt der bodennahen Marsatmosphäre in äquatorialen Breiten selektiv und zeitlich aufgelöst detektieren sollte. Ziel war es, das aus Phase A stammende Konzept zur Einsatzreife weiterzuentwickeln und als teilnehmendes Instrument für die ESA in den Phasen B1 und B2 einen funktionsfähigen Prototypen vorzulegen.

In einer kurzen Vorbetrachtung wurde zunächst die Relevanz einer bodennahen Messung der atmosphärischen Gleichgewichtsfeuchte für die heutige Marsforschung aufgezeigt und an Beispielen von möglichen physikalischen, chemischen und biologischen Prozessen erklärt. Danach erfolgte die Darstellung der verwendeten Messprinzipien zusammen mit den wissenschaftlichen und technischen Anforderungen an das Instrument. Zudem wurde aufgezeigt, welcher bisherige Stand bei den einzelnen Sensoren zu Beginn der Arbeiten vorlag.

Als Instrument eines Raumfahrtprojektes erfolgte neben der eigentlichen Entwicklungsarbeit die Erstellung der nötigen Dokumentation nach ECSS-Standard, mit deren Hilfe der Nachweis geführt wurde, dass das Instrument den raumfahrttechnischen Anforderungen entspricht und alle Management-, Produkt- und Qualitätssicherungsmaßgaben eingehalten werden (s. Abschnitt A-1). Aufgrund des Charakters einer planetaren Landemission mit dem Ziel, nach vergangenem oder noch rezentem Leben zu suchen, galten für ExoMars besondere Anforderungen bezüglich des planetaren Schutzes. Für die eingesetzten Sensoren wurde experimentell der Nachweis erbracht, dass eine Sterilisation mittels trockener Hitze und IPA möglich ist bzw. durch eine geeignete Prozedur beim Zusammenbau der „Engineering-“ und Flugmuster die geforderte Sporenbelastung von $\leq 200\,\mathrm{Sporen/m^2}$ erreicht und beibehalten werden kann. Es wurden verschiedene Prototypen sowohl der Frontend-Sensoren als auch der Elektronik gebaut. Als Resultat des PDR durch die ESA konnte ein Technologiereifegrad von fünf für das MiniHUM-Instrument erreicht werden (Ball 2009).

Für die Kalibration der Sensoren wurde die bestehende Versuchsanlage zur Simulation marsähnlicher Bedingungen am DLR erweitert bzw. neu konzeptioniert. Es erfolgte der Bau einer Gasmischanlage, mit der stufenlos die Feuchte von Gasgemischen mit bis zu fünf Konstituenten (Luft, CO_2, Ar, etc.) in einem Bereich von 198 K FP–283 K FP bei Normaldruck

(163 K FP–228,4 K FP @ 600 Pa) so variiert werden kann, dass eine Kalibration der Sensoren bei 600 Pa mit einer Auflösung von 0,4 K FP möglich war. Die Ansteuerung der Gasmischanlage, aber auch anderer Komponenten wie Vakuumpumpe und Klimaschrank, erfolgte zeitlich gesteuert über Programme basierend auf LabView, so dass die mitunter mehrere Wochen dauernden Kalibrationsmessungen autonom ablaufen konnten. Als Referenzsystem kam dabei ein Taupunktspiegel zum Einsatz; zudem wurde die Vakuumanlage so ausgelegt, dass die zur korrekten Windsimulation nötigen Volumenströme unter Beibehaltung von 600 Pa abgeführt werden konnten. Für die Charakterisierung der Sensoren wurde ein Versuchstand aufgebaut, der den Test von drei Sensoren parallel sowohl bei Unterdruck und Normaltemperatur als auch bei Tieftemperaturen stufenlos bis zu 198 K erlaubte.

Der Hauptteil und Schwerpunkt dieser Dissertation befasste sich mit der Charakterisierung und Qualifikation der eingesetzten Sensoren. Insbesondere standen die wissenschaftlichen Problem- und Fragestellungen des coulometrischen Sensors im Fokus. Nach einem Abfall des Sensorsignals bei Unterdruck und der anschließenden Analyse der Gründe erfolgte die Änderung der Versuchszellen, der Betriebsart, des Sensorlayouts und der Beschichtung. Für die beiden letztgenannten Parameter wurden jeweils fünf unterschiedliche Varianten untersucht und die für die Bedingungen auf dem Mars optimale Kombination als Grundlage neuer Analysen gewählt. Sowohl für den eingesetzten coulometrischen als auch kapazitiven Sensor wurden bei 600 Pa bis 900 Pa und für Temperaturen zwischen 198 K und 295 K deren jeweilige Messbereiche charakterisiert und deren Kennlinie aufgenommen. Das Verhalten der Sensoren wurde anhand des Kennlinienverhaltens vor und nach einem Thermalzyklentest zwischen 153 K und 253 K bzw. 168 K und 253 K untersucht und bewertet. Zudem konnten in einem ersten Feldtest in der Antarktis zum einen erste Aussagen über das gegenseitige Zusammenspiel der beiden Sensorarten in nicht gesteuerter Umgebung getroffen und zum anderen ein Einsatz des coulometrischen Sensors weit außerhalb seines Messbereiches nachgewiesen werden. Für den ASS erfolgte der Nachweis einer grundsätzlichen Eignung des gewählten Konzeptes.

Nach der Änderung der wissenschaftlichen Ziele der ExoMars-Mission und der Streichung des MiniHUM-Instrumentes erfolgte unter Einbeziehung der gefundenen Ergebnisse und Technologien die Weiterentwicklung des coulometrischen Sensors im Projekt HUMITRACE hin zu einer neuen Feuchtetransmitter-Familie für Labor- und Industrieapplikationen.

Ein zweiter Schwerpunkt war neben den experimentellen Arbeiten die numerische Simulation. Zum einen wurden die Strömungsbedingungen innerhalb der Labormesszellen untersucht, zum anderen erfolgte die Simulation der Wasserdampfdiffusion durch die Membran und der anschließende Umsatz am Sensor selbst. Alle numerischen Ergebnisse wurden mit experimentellen Daten validiert. Zudem erfolgte die Erstellung erster numerischer Modelle, die den am ExoMars-Lander befestigten coulometrischen Sensor in ein an der Universität

von Alberta geschaffenes Modell (Farahaninia 2008) zur Simulation der Wasserdampfinteraktion zwischen Regolith und Atmosphäre implementierten.

8.1. Diskussion der Sensorentwicklung

Für die letztliche Charakterisierung des coulometrischen Sensors wurden verschiedene Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt werden. Dabei stellte das aus Platinelektroden in Dickschicht gedruckte Sensorlayout *SL5 II* zusammen mit der Beschichtung *Lösung III* im Betrieb mit einer Wechselspannungsquelle bei 24V ein Optimum für den vorgesehenen Einsatzbereich dar.

Versuch I – Normaltemperatur, 900 Pa

- Der Sensor kann die Gasfeuchte in einem Bereich von 188 K FP und 228 K FP, ohne Hysterese, mit einer Genauigkeit ±2 K detektieren (Abbildung 6.17 a.)).
- die transiente Sprungantwort nahm bei niedriger Frostpunkttemperatur zu (Abbildung 6.18). Letztlich bleibt jedoch zu klären, welchen Einfluss die Versuchsanlage auf die Einstellzeiten hatte.

Versuch II – Normaltemperatur, 900 Pa–101325 Pa

- Eine Verminderung des Druckes führt zu einer Steigerung der Empfindlichkeit der Sensoren (Abbildung 6.19). Vermutlich ist dies auf eine Zunahme des durch Diffusion verursachten Massenstroms zurückzuführen, der mit einer Absenkung des Druckes einhergeht.
- Die Erhöhung der Empfindlichkeit nimmt mit der Abnahme des Druckes ab, so dass bei lokalen Druckschwankungen auf dem Mars die induzierte Änderung der Kennlinie unterhalb der Genauigkeitsanforderungen des coulometrischen Sensors fällt.

Versuch III – Temperatur: 223 K–298 K, bei 900 Pa

- Mit sinkender Temperatur ist eine Abnahme der Empfindlichkeit zu beobachten (Abbildung 6.21).
- Zudem kommt es bei einer Abnahme der Temperatur zu einer Verschiebung des Sensorsignals von äquivalenten Frostpunkttemperaturen zu niedrigeren Strömen. Die Verschiebung erfolgt insbesondere für Frostpunkte von 263 K FP logarithmisch.
- die Reaktion des Sensors respektive das Antwortverhalten auf einen Feuchtesprung bleibt jedoch von der Temperatur unabhängig. Vermutlich nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei Hydration bzw. Dehydration der Phosphorsäureanhydride mit sinkender Temperatur (Arrhenius) ab und damit auch die Menge an Phosphorsäure bzw.

Diphosphorsäure – bei gleichzeitiger Beibehaltung der Elektrolyserate. Die Abnahme an Phosphorsäure bzw. Diphosphorsäure und Zunahme von Metaphosphorsäure und Phosphorpentoxid ist mit einer Steigerung des spezifischen Widerstandes verbunden, was zu dem Absinken des Sensorstromes führt.

Versuch IV – 8 Temperaturzyklen: 153 K–253 K, 0,008 Pa Der Versuch wurde noch mit dem alten Sensorlayout *SL8 I Lösung I* durchgeführt und unterlag wahrscheinlich der in Abschnitt 6.1.1.1 beschriebenen Drift. Dennoch ließen sich folgende tendenzielle Aussagen treffen.

- Die Sensorkennlinie unterlag nach dem Zyklustest einer Drift zu geringeren Sensorströmen bei niedrigen Feuchten (Abbildung 6.27 a.)). Die Drift könnte, beschleunigt durch den sehr geringen Druck, aufgrund der Bildung von kristallinem Anhydrid auf der Kathode entstanden sein.
- Der Sensor behielt jedoch seine Charakteristika bzgl. Kennlinie und Verhalten auch nach den Zyklen bei.

Die nachfolgenden Versuche beziehen sich auf die Untersuchung des auf dem kapazitiven Prinzip basierenden Polymerfeuchtesensors Sensirion SHT75, der vor allem aufgrund seiner unproblematischen Vorelektronik am geeignetsten für eine Mission erschien. Die aufgeführten Untersuchungen wurden aber auch für den anderen zur Auswahl stehenden Sensor durchgeführt.

Versuch V – Temperatur: 200 K–298 K, bei 800 Pa

- Auch hier ist eine Abnahme des Sensorsignals mit sinkender Temperatur feststellbar (Abbildung 6.24).
- Der Gradient der Abnahme ist für höhere Feuchten größer. Für Feuchten von 0 % RH bis 20 % RH ist das Signal annähernd temperaturunabhängig. Grund sind wahrscheinlich die hohen Bindungsenergien der Wassermoleküle an die Polymeroberfläche und die daraus resultierende schlechte Ausrichtung der Wassermoleküle im elektromagnetischen Feld.

Versuch VI+VII – 8 Temperaturzyklen: 153 K–253 K , 0,008 Pa und Temperaturzyklen: 168 K–253 K, 101325 Pa

- Die Sensorkennlinie wies für den Versuch bei Normaldruck einen, innerhalb der Fehlergrenzen, konstanten Kennlinienverlauf auf (Abbildung 6.28 b.)).

- Die Kennlinienabweichung für das Experiment unter Vakuumbedingungen war hingegen deutlich höher (Abbildung 6.27 b.)). Grund hierfür ist eine mögliche Veränderung des Porengefüges aufgrund des Abpumpvorganges in der Vakuumkammer.

Die Arbeiten am Atmospheric Saturation Sensor beschränkten sich auf ein vorläufiges Design sowie erste qualitative Versuche. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit dem gewählten Konzept prinzipiell die Messung der Phasenübergangstemperatur möglich ist. Allerdings steht die Entwicklung des Sensors noch am Anfang.

8.1.1. Schlussfolgerungen und Probleme

Sowohl der coulometrische als auch der kapazitive Sensor konnten in den verschiedenen Versuchen zeigen, dass sie prinzipiell unter den auf dem Mars vorherrschenden Umgebungsbedingungen Messwerte bis zu einer Temperatur von 200 K reproduzierbar und innerhalb der Genauigkeitsanforderungen liefern können. Ferner konnte der kapazitive Sensor in verschiedenen Thermalzyklentests sowohl unter Normal- als auch bei Vakuumbedingungen nachweisen, dass die verwendeten elektronischen Komponenten innerhalb der Vorelektronik die Belastungen überstehen und die Kennlinie stabil bleibt. Gleiches gilt auch für den coulometrischen Sensor, dessen Test allerdings mit dem verwendeten Layout *SL5 II/Lösung III* der Versuche I bis III noch einmal durchgeführt werden müsste.

Für beide Sensoren gilt, dass im Vorfeld eines Einsatzes auf dem Mars ein detailliertes temperaturabhängiges Kennlinienfeld aufgenommen werden muss und überdies während der Mission eine genaue Temperaturerfassung in der Nähe der Sensoren notwendig ist. Das bisherige Konzept mit zwei Temperatursensoren sollte um einen weiteren ergänzt werden, da nur so bei einem Ausfall entschieden werden kann, welche die richtige Temperatur respektive Feuchte ist.

Vor einer Weiterentwicklung zum EQM sollten aber noch folgende Fragen und die daraus entstehenden Probleme geklärt bzw. näher untersucht werden.

i) Durch ein detailliertes transientes, numerisches Thermalmodell muss der Frage nachgegangen werden, ob die bisherige Konzeption des ASS bzw. die Größe von dessen Detektorfläche ausreichend ist, um bei einem 10-minütigen Messzyklus die zu erwartende Plateauphase im Temperaturverlauf zu erfassen. In diesem Zusammenhang muss auch ein geeigneter Versuchsaufbau gefunden werden, mit dem eine realistische Simulation der Sublimation unter Marsbedingungen und eine Validierung des numerischen Modells möglich ist.

ii) Des Weiteren muss der Frage nachgegangen werden, welche Membranparameter in Bezug auf Antwortzeit und maximale Entkoppelung von störenden atmosphärischen Einflüssen am geeignetsten für den Betrieb des coulometrischen Sensors sind.

iii) Durch die Veränderung von Sensorlayout, -beschichtung und -herstellung muss der Frage nach der Langzeitstabilität erneut nachgegangen werden. Dazu zählt nicht nur der Betrieb, sondern auch die Lagerung unter Hochvakuum.

8.2. Diskussion der numerischen Ergebnisse

Für die numerische Simulation der coulometrischen Sensorfunktion wurde zunächst gestützt auf CFD-Daten experimentell die Permeabilität bzw. der $\mathcal{OF}$-Faktor bestimmt. Beide Parameter sind für die Simulation der Behinderung, die eine Membran gegenüber diffundierenden Wasserdampf darstellt, notwendig.

Versuch I – Permeabilitätsbestimmung über den Wasserdampfmassenstrom

- Die aus dem Wasserdampfmassenstrom und den Druckdaten errechnete Permeabilität einer Membran mit 1 µm Porendurchmesser und 0,2 mm Dicke lag für verschiedene Differenzdrücke zwischen $\kappa = 7{,}6 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{m}^2$ für ein Δp von 15,2 Pa und $\kappa = 1{,}7 \cdot 10^{-15}\ m^2$ mit $\Delta p = 13{,}5\,\mathrm{Pa}$. Die große Schwankungsbreite zwischen den Werten ist auf die generelle starke Druckabhängigkeit der Ergebnisse zurückzuführen. So kann der von den Messgeräten erzeugte Staudruck im Verhältnis zur erzeugten Druckdifferenz durchaus zu einer signifikanten Änderung des Ergebnisses führen.
- Nach der Blake-Kozeny-Beziehung errechnete sich aus den Porositätsangaben des Herstellers eine Permeabilität von $3{,}064 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{m}^2$ und unter Einbeziehung von Porositätsmessungen mittels Quecksilberporosimetrie $3{,}64 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{m}^2$.
- Für die weitere Simulation wurde mit $\kappa = 3{,}5 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{m}^2$ der mittlerer Wert der Permeabilität aus den gefundenen experimentellen Ergebnissen angenommen. Aufgrund der Unsicherheit wurde bei der späteren Simulation der Sensorfunktion eine zusätzliche Sensitivitätsanalyse durchgeführt, die herausstellte, dass aufgrund des geringen hydraulischen Differenzdruckes der Anteil der Permeabilität respektive Darcy am diffundierenden Massenstrom vernachlässigbar ist. Die Permeabilitätswerte konnten um eine Größenordnung ohne signifikante Auswirkungen auf den Massenstrom verändert werden.

Versuch II – Bestimmung des $\mathcal{OF}$-Faktors

- Für eine Membran mit 1 µm Porendurchmesser und 0,2 mm Dicke berechnete sich der $\mathcal{OF}$-Faktor zu Werten zwischen 0,117 und 0,077.
- Im Vergleich zu den experimentellen Daten ergab sich im Numerischen ein höherer Massenstrom, wobei die Differenz zum Experiment mit höher werdender Partialdruckdifferenz und steigender Strömungsgeschwindigkeit über der Membran zunahm. Der

größte Fehler zu den experimentellen Daten betrug 6 %, was einer Ungenauigkeit von ca. 1 K FP entsprach (Abbildung 7.8 b.)).

- Bei der Messung der Frostpunkttemperatur am Ausgang des Trockenkanals ergab sich zu den experimentellen Daten für die höchste und niedrigste Strömungsgeschwindikeit (0,41 m/s - 0,948 m/s) eine mittlere Abweichung von 1,5 K FP, bei 0,54 m/s 0,5 K FP. Dies bestätigte, dass die Wasserdampfdiffusion durch ein poröses Medium sehr gut numerisch simuliert werden kann (Abbildung 7.9).

Versuch III – Simulation des coulometrischen Sensors

- In einem ersten Versuch wurde das Umsatzverhalten des Sensors experimentell bestimmt. Der coulometrische Sensor setzte vom Eingangsmassenstrom im Mittel 27 % um, wenn dieser nach dem Faradayschen Gesetz bestimmt wurde und im Mittel 21 %, wenn hierfür die Differenz der Daten zweier Taupunktspiegel genommen wurden, (Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12). Der als Senke definierte coulometrische Sensor wurde mit einer absolute Feuchte von $9{,}5112 \cdot 10^{-10}$ kg/m^3 simuliert.
- Der zuvor festgestellte $\mathcal{OF}$-Faktor musste zu 0,018 angepasst werden. Als Grund könnten durch die Taupunktspiegel induzierte Druckverluste sein, die zu einer Änderung der im vorherigen Versuch gebrauchten Strömungsbedingungen oberhalb der Membran führten.
- Die Kennlinien der numerischen Simulation sowohl bei Luft als auch für CO_2 folgten sehr gut den Werten, die durch die Taupunktspiegel gemessen wurden (Abbildung 7.14 und Abbildung 7.15). Die Abweichung ist bei Frostpunkten von 223 K FP mit 0,012 µg am größten. Auffällig ist, dass sowohl der experimentelle Verlauf der TPS-Kennlinie als auch der numerisch berechnete bei unteren Taupunkten leicht gegenüber der logarithmischen „Faraday- Kennlinie“ abfällt. Aus dem Umsatzdiagramm (s. Abbildung 7.12) ist erkennbar, dass hier die Rekombination besonders stark ist und somit in dessen Kennlinienverlauf einfließt, während dies für die TPS- und CFX-Daten nicht gilt.
- Die abschließende Kontrolle unter Verwendung des Dusty-Gas-Modells ergab einen Wert für den $\mathcal{OF}$-Faktor von 0,01796, der somit gut mit dem verwendeten korrelierte.

8.2.1. Schlussfolgerungen und Probleme

Die Ergebnisse der numerischen Simulation haben gezeigt, dass die Diffusion von Wasserdampf durch eine poröse, permeable Membran und der anschließende „virtuelle“ Umsatz des Wassers am coulometrischen Sensor gut numerisch nachgestellt werden kann. Dies bietet die Möglichkeit, mit der bereits angefangenen Modellierung von ExoMars-Lander und coulometrischem Sensor, implementiert in das Eis-Regolith-Atmosphären-Modell von Farahaninia (2008), auch Effekte von Landeraufbauten, Airbag, Wind und Sonneneinstrahlung auf den

Sensor unter Marsbedingungen zu untersuchen, die so im Experimentellen kaum möglich erscheinen. Allerdings ist hierfür bei Verwendung von ANSYS CFX die genaue Kenntnis des *OF*-Faktors der Membran nötig, der in der Regel experimentell bestimmt werden muss, da die Hersteller diesen Parameter in den seltensten Fällen bereitstellen können. Aus der numerischen Simulation bzw. deren Ergebnissen ergeben sich folgende Fragen und Probleme:

iv) Die erzeugte Druckdifferenz für die Bestimmung der Permeabilität war zu gering und dadurch störanfällig. Für eine genaue Feststellung sollte daher die Druckdifferenz durch die Steigerung der Eingangsvolumenströme in die Diffusionsmesszelle erhöht werden.

v) Der *OF*-Faktor wurde detailliert nur für eine Membran mit 1 µm Porendurchmesser und 0,2 mm Dicke untersucht. Hier ergibt sich die Frage, ob es mit Hilfe einer weiteren Bestimmung der *OF*-Faktoren für andere Membranen möglich ist, eine optimale, d. h. strömungsunabhängige Membran auch numerisch zu bestimmen (s. Abbildung 7.16).

vi) Der verwendete Ansatz, bei der Erstellung der Modelle aus Abschnitt 7.4 die Gitter der Strömungsgebiete einzeln zu generieren und mittels des GGI-Algorithmus zu verbinden, birgt die Gefahr, dass Diskontinuitäten und nicht-physikalische Ergebnisse entstehen. Da die genauen Auswirkungen jedoch für die hier bestehende Problematik unbekannt sind, stellt sich die Frage, wie groß der generierte Fehler ist.

9. Ausblick

Neben der allgemeinen raumfahrttechnischen Systemkonditionierung der Sensoren in der Phase C und dem damit einhergehenden Aufbau von STM, EQM und FM sollte im Vordergrund der weiteren Entwicklung die Lösung bzw. Klärung der in Abschnitt 8.1.1 und 8.2.1 aufgeführten Probleme i)–vi) erfolgen. Zusammen mit weiteren Anmerkungen werden im Folgenden Vorschläge bezüglich der Sensoren, aber auch des eingesetzten Versuchsstandes gegeben:

Coulometrischer Sensor (QSE): Durch die Verwendung der neuen Sensorlayouts konnte neben einer signifikanten Steigerung von Reproduzierbarkeit, Antwortverhalten und Langzeitstabilität auch die Haltbarkeit verbessert und elektrochemische Migration reduziert werden. Neue Tests unter Normalbedingungen konnten zeigen, dass Letztere durch die Aufbringung einer Barriere zwischen Anode und Kathode noch einmal deutlich gemindert und somit die Standzeiten vervierfacht werden konnten. Unter Beibehaltung der Elektrodenfläche und des Elektrodenabstandes von *SL5 II* sollte nun eine weitere Charakterisierung der Sensoren mit Barriere bei 600 Pa und Tieftemperaturen erfolgen. Bei Erfolg könnte im Anschluss damit begonnen werden, eine entsprechende Membranauswahl zu treffen. Neben der innerhalb der Genauigkeitsgrenzen liegenden Windunabhängigkeit müssen hier auch die Auswirkungen auf die Einstellzeiten betrachtet werden.

Parallel zu den Entwicklungsarbeiten am Sensor sollten das angefangene numerische Modell durch die in Abschnitt 8.2.1 beschriebenen Maßnahmen zum einen auf eine breitere Basis bezüglich der Membrandiffusion gestellt und zum anderen das Eis-Regolith-Atmosphären-Modell mit implementiertem Landemodul und Sensor fertiggestellt und validiert werden. Danach könnten die Auswirkungen von Sonneneinstrahlung, Wind und Sensorposition auf das Messsignal in einer Sensitivitätsanalyse studiert werden. Zusätzlich sollte in einer weiteren Iteration der Airbag entweder im Zwei- oder Dreidimensionalen implementiert werden. Am DLR wurden hierfür bereits die optischen (Emission, Transmission und Reflexion im IR) und materialspezifischen (Wasseraufnahme, Benetzungswinkel etc.) Daten des für ExoMars verwendeten Airbagmaterials untersucht, so dass diese in ein numerisches Modell eingearbeitet werden könnten.

Aus den Erfahrungen der Universität von Alberta bei Phoenix als auch der hier betrachteten Fragestellung ergibt sich die Idee eines „Instrumentes“ für planetare Landemissionen,

bei dem Wind- und Temperatursensoren so auf dem Modul angebracht werden, dass es mit ihnen möglich ist, entsprechende numerische Modelle zu verifizieren. Die Daten der Simulation könnten dann zur Messdatenkorrektur bzw. bei der Planung der optimalen Instrumentenposition Verwendung finden.

Kapazitiver Polymerfeuchtesensor (CPS): Aufgrund der Tatsache, dass der kapazitive Sensor die relative Feuchte misst, sollten als nächster Schritt die bisherigen Temperaturkennlinien um niedrigere Temperaturen bis 188 K erweitert werden, um so die korrekte Funktion im zu erwartenden Messbereich auf dem Mars sicherzustellen. Das bisherige Kennlinienfeld war in der niedrigsten Temperatur durch die vorhandene Klimakammer beschränkt.

Des Weiteren sollte begonnen werden, die Vorelektronik des Sensirion auf SEU, SEL und SEB zu testen. Die bisherige Beurteilung der elektronischen Schaltung und auch die Auswirkungen auf die Systemebene wurden als unkritisch eingestuft, jedoch sind die Konsequenzen auf die wissenschaftliche Zielsetzung in dieser Hinsicht noch nicht ausreichend bekannt.

Atmospheric Saturation Sensor (ASS): Da der verwendete Detektor dieses Sensors bereits TRL9 erreicht hat, sollten sich die vorrangigen Arbeiten auf die wissenschaftliche Zielstellung konzentrieren und in einem ersten Schritt ein detailliertes Thermalmodell erstellt werden, mit dem Ziel, eine Optimierung der Detektorfläche durchzuführen. Des Weiteren sollte ein Versuchsstand entworfen und gebaut werden, der realistisch die Bildung von Frost auf der Oberfläche des Detektors simulieren kann, wobei die Problematik gelöst werden muss, ein „unendliches Reservoir“, als das eine planetare Atmosphäre in Bezug auf die Sensorgröße gesehen werden kann, nachzustellen.

Messstand: Die vorhandene Marssimulationskammer sollte in ihren Fähigkeiten dahingehend erweitert werden, dass die tiefste Temperatur mindestens bis zur Messbereichsgrenze von 188 K simuliert werden kann. Dies ist besonders für den kapazitiven Sensor wichtig, da sonst die entsprechenden Kennlinien in diesem Bereich nicht aufgenommen werden können. Die Überlegung hierfür, Peltier-Elemente zu nehmen, birgt jedoch den Nachteil eines entstehenden Temperaturgradienten zur minimal möglichen Temperatur der Klimakammer von derzeit 198 K und dadurch sehr ungenauen relativen Feuchten über dem Sensor. Eine Lösung sollte daher einen Temperaturgradienten über die Messzelle verhindern, was, will man die vorhandene Klimakammer weiterhin nutzen, durch ein gleichmäßig gekühltes äußeres Gehäuse bewerkstelligt werden kann.

Während der Arbeiten an den Sensoren fiel auf, dass die Simulation der minimalen Qualifikationstemperatur von 153 K zusammen mit einer Anbindung des Gasmischsystems in Bezug auf die Sensorentwicklung notwendig und wünschenswert ist, da die Sensoren ohne Ausbau bzw. Transport und die hierdurch entstehenden undefinierten Zwischenzustände

(Ausbau=Normaltemperatur, Normaldruck) getestet werden könnten. Als Lösung wurde überlegt, einen Kronstein innerhalb der Klimakammer zu installieren, der durch ein Magnetventil mit gepulstem flüssigem Stickstoff und einem entsprechenden Regelkreis heruntergekühlt wird.

10. English Summary

10.1. Introduction

Liquid water on Earth is essential for physical, chemical and in particular for biological processes. During the last decade results from several missions to Mars had shown evidences of possible liquid or liquid like water adsorbed to the Regolith causing rheological activities such as seepage phenomena and light toned deposits within gullies similar to mudflow phenomena on Earth. Further, the NASA Phoenix-Mission had found water ice beneath the upper Regolith layers as well as evidences of saline brine formation.

The existence of liquid or undercooled liquid interfacial water in presence of UV-irradiation and catalysing minerals like Hematite could have led to the formation of oxygenate molecules by the Photo-Fenton reaction. This could be the reason for the highly oxidized surface observed on Mars, lacking any organics. Moreover, laboratory experiments have shown that metabolic activities are still detectable at environmental conditions similar to those on Mars, if one or two monolayers of water are present.

Thus, it is of particular interest to know how much water currently exists on the Martian surface. Since Mars is too cold and too dry, bulk water could not exist in a stable form. Measurements at DLR show that adsorbed water could remain in a liquid like state even under the environmental conditions at mid-latitudes on Mars. Therefore it is assumed that one part of the water is adsorbed to the soil in the upper layers of the Regolith. The soil interacts directly with the diurnally varying relative atmospheric humidity and depending on the gradient water desorbs into the atmosphere or adsorbs onto the Regolith. Concurrently the measurement of the near surface atmospheric humidity will allow to investigate this interaction process and also help to determine the equilibrium moisture content of the Regolith.

The main objective of this thesis was the design, development and characterization of a miniaturized humidity instrument in context to the ESA ExoMars mission. The instrument denominated as MiniHUM should allow to measure the atmospheric humidity content of the near surface atmosphere of mid-latitudes on Mars. The conceptual design should be transferred from a technology readiness level (TRL) of 3 at the end of phase A to a TRL of 5 at the end of phase B. Although the instrument consists of three separate sensors based

on different principles the main focus was on the development and characterization of the coulometric sensor (QSE).

10.2. Sensor principles

As described earlier MiniHUM accommodates three sensors based on different principles. This helps not only to widen the working range, increase the accuracy and sensitivity of the instrument , but it also provides redundancy and a cross reference for each sensor.

Three measurement principles are appropriate to measure humidity under martian condition from saturation levels to traces of water vapour: The coulometric sensor, the capacity probe and the measurement of the temperature at phase transition.

The coulometric sensor is a electrolytic cell and is based on the very low water vapour pressure of Diphosphorpentoxid (P_2O_5) which is used as a trapping agent. Because of its very hygroscopic nature lowest quantities of atmospheric water will be absorbed in the vicinity of the sensor. If a potential is applied to the electrodes the trapped water will be electrolyzed and the resulting current is directly related to the amount of adsorbed water, as described by Faradays law. The trapping agent itself remains always dry as a result of this electrolysis and performs a continual optimum. This allows the sensor to quantitatively measure absolute humidity in the frostpoint range between 188 K FP and 288 K FP.

The capacitive humidity sensor uses the humidity dependence of some polymeric dielectrics placed between two electrodes. The amount of adsorbed water will change the capacitance of the element so the sensor is able measure the relative humidity content of environmental atmosphere in the range from 0 % RH und 100 % RH

The Atmospheric-Saturation-Sensor (of about 30 mm x 15 mm x 15mm (TBC)) is to be externally mounted (to reduce as much as possible a thermally influence of parts of the Lander). The aim is to measure the atmospheric temperature; at phase transition with a platinum thermometer. The transition from the solid to gas phase (sublimation) will withdraw energy in form of cooling (sublimation enthalpy) or vice versa, free energy (re-sublimation) in case of a transition from gas to solid phase. Past and current missions on Mars have shown that hoar frost is formed on surfaces that are cooler than the surrounding atmosphere several times a year. In case the sensor is covered by hoar frost and the atmospheric temperature increases sublimation withdraws energy and lead to an inflection in the measured temperature profile. The inflection represents the frost point temperature of the atmosphere at that time.

10.3. Sensor development

Patented in the late fifties by Keidel the original coulometric sensor uses a glass rod with bifilar winding made of platinum. This type of design have changed with the upcoming thick film technology where comb-shaped platinum electrodes are printed on planar ceramic substrates. The planar sensor was also considered in phase A and is the initial point for starting the development for the current thesis. The main objective of the sensor development was to verify if the proposed sensor design is suitable to measure under martian environmental conditions.

As described earlier the drying agent will absorb lowest quantities of water in the vicinity of the sensor. Thus, the coulometric sensor requires a mass flow meter and a pump or a mass flow controller to keep the volumetric flow and therefore the amount of water constant which passing by the active area. Alternatively this could also be achieved by using a porous membrane made of a hydrophobic material as it has been basically demonstrated by Koncz (2006). The first step was therefore to demonstrate that the chosen membrane encountered no dependence from wind in the expected range on Mars. Subsequently, the development procedure had assumed to test the sensor in the required pressure and temperature range after an appropriate membrane has been found. However, after a test facility was build simulating the required environmental parameters it turns out that the repeatability of the sensor characteristics got unstable after more than 100 hours of operation, leading to random fluctuations and an unpredictable decrease of the sensor signal. One of the possible causes was the formation of crystalline solids on the cathode leading to a reduction of active drying agent and therefore to a decreasing and unstable sensor characteristics. Also electrochemical migration was found to be reducing the lifetime especially at higher frost point temperatures. The problem was solved by a redesign of the test facility and the sensor layout. Also, the manufacturing process and the operating procedures were improved as well as the composition of the drying agent. In general the use of smaller gaps between the electrodes doesn't lead to a higher sensor signal whereas significantly reducing the lifetime. In contrast the use of less concentrated Phosphorouspentoxide reduces the height of the sensor signal and causes less accuracy but in turn leading to higher sensor lifetimes. Here, a optimum was found. Moreover, the formation of crystalline deposits on the cathode could be reduced to marginal amounts by using alternating voltage. These have lead also to an increasing repeatability, so at the end the required accuracy of $\pm 2\,\mathrm{K}$ FP could be achieved.

In a first instance the improved sensors were tested at different pressures down to 900 Pa. After that, combined tests were conducted to determine isothermal characteristic curves with temperatures down to 198 K at 900 Pa. It was found that the sensor sensitivity increases with decreasing pressure whereas the effect slows down when reaching 900 Pa. Therefore, the determination of isobaric characteristic curves is not necessary with respect to diurnal and

seasonal fluctuations expected on Mars. The temperature experiments down to 198 K have shown a decreasing sensitivity coincide with smaller sensor currents, while the response time remain constant. One reason could be that dissociation and the supply of electrons is still unaffected by temperature, whereas hydrolysis or condensation reactions of the phosphorous anhydrite slows down, following Arrhenius law.

In addition to the experiments testing the coulometric sensor two capacitive humidity sensors were analysed. To validate the sensor performance they have been tested at a pressure of 800 Pa and temperatures down to 200 K. The probes tested were commercial of the shelf components mainly used in the automotive industry. As a result it was found that the signal of both sensors are decreasing with decreasing temperature, whereas the gradient of the sensor signal is decreasing with decreasing relative humidity. Therefore, the signal found to be nearly temperature independent at humidities lower than 20 % RH . One reason for this effect could be high binding forces between the dielectric and the water molecules caused mainly by van der Waals forces. The water molecules are so strongly adhered to the surface, that especially at low humidities their orientation within the electrical field is not being affected by the change in temperature.

Beside the determination of the sensor characteristics at martian environmental conditions, the coulometric and capacitive sensor have been tested in several thermal cycling tests (153 K – 253 K 168 K – 253 K) showing a stable and repeatable sensor signal. Moreover, the MiniHUM instrument have been tested in Antarctica in a field experiment, whereas the measurements could demonstrate that the sensor concept working well under a non-laboratory environment.

10.4. Numerical CFD Model

One major point beside the experimental investigations was a numerical simulation of the MiniHUM instrument. The necessity of numerical CFD simulation appeared after the occurrence of random fluctuations and unpredictable decrease of the sensor signal described earlier. Therefore, it was considered to simulate the gas flow above the membrane and inside the measurement cells to see, if the encountered problem was caused by their design. Moreover, it was requested by ESA to determine the impact of the landing module structure as well as the deflated airbag material in view of sensor sensitivity and performance and if the scientific objectives are affected.

A model of the fluid region of both measurement cells was created. It was found that for the first cell used during the experiments the volumetric flow and therefore the velocity above the membrane could not be reached because of assembly tolerance gaps present in the cell. The analysis of the second cell was in good agreement to design calculations and could therefore verify the chosen design

Towards the simulation of how the lander module will influence the measurement of the coulometric sensor the water vapour diffusion through the membrane was simulated and the results have been verified by experiments conducted simultaneously. Subsequently the model was improved by adding a numerical implementation of the electrolysis of water by means of water vapour mass flow. So it was possible to simulate the conversion of water and therefore the behaviour of the sensor itself. The comparison of the results calculated by CFD was in good agreement to the values taken from measurements of a corresponding experiment. After verification of the "numerical" humidity sensor, these and a model of the ExoMars lander have been implemented in a model for simulating the exchange processes between Regolith and atmosphere developed by the University of Alberta (Farahaninia 2008). The model simulates the ice table expected in the shallow subsurface beneath the upper Regolith layers on Mars. The Water vapour is able to diffuse through the Regolith into the atmosphere. The simulation includes further environmental effects such as near surface wind and natural convection as well as solar irradiation. After implementing the ExoMars Lander and the MiniHUM sensor first runs have been conducted which could illustrate the feasibility of simulate numerically a humidity senor based on a coulometric principle beneath a porous membrane under martian environmental conditions. This makes it possible to study the effects of the lander structure and the deflated airbag material to the sensor. However, the model is still preliminary and need to be verified in terms of domain and mesh independence analyses.

10.5. Conclusions

In this study, several sensors had been developed and tested for measuring the near surface atmospheric water content in preparation on the former ESA ExoMars mission. The sensors, which were part of the MiniHUM instrument have been optimized and partly qualified for their mission on Mars. The work comprises the design and development of a coulometric sensor system as well as trade-off studies for commercial-of-the-shelf capacitive humidity sensors. Further, a sensor for detecting atmospheric frost point temperatures has been analysed quantitatively.

The thesis mainly focuses on unsolved issues on characteristics and behaviour of the coulometric sensor detected during first measurements under martian environmental conditions. The problems could be comprehensively solved and long-term repeatability, accuracy and response time at low pressures and temperatures as well as under normal environmental conditions had been improved significantly by variation of sensor layout, -coating and the operating procedure. Further, the overall lifetime could be extended. In a jointed project together with a SMU, the spin-off of techniques and technologies have been used for developing a next generation coulometric sensor (HUMITRACE) mainly for industrial applications. At

the time of submitting the thesis the sensor is on the verge of being launched into the market and was also being presented on several fairs.

The second major objective of this study was the numerical simulation of water vapour diffusion through porous media and the electrolysis of water by means of computational fluid design (CFD). In a first step membrane parameters such as permeability and obstruction factor were determined experimentally and implemented into the numerical model. Thus, effects such as viscous-, Knudsen- and continuum-diffusion were represented properly, especially at low pressures. After the numerical model had been validated by simultaneously conducted experiments, the electrolysis of water has been applied to the model based on experimental data as well. After that, the „numerical“ MiniHUM sensor could be included into complex models for simulating its behaviour under martian environmental conditions. Thus, it is possible to determine the effects of e.g. lander structure or deflated airbag onto the sensor signal, including wind, solar irradiation, convection and hence, also the impact to scientific objectives of the instrument. First successfully attempts were made to include the ExoMars landing module and the „numerical“ MiniHUM sensor into a model for simulating the exchange processes between Regolith and atmosphere developed by the University of Alberta - but the created models needs to be further validated by domain and mesh independence analyses in order to check if all parameters are simulated properly.

In addition to the laboratory and numerical work described above first prototypes of MiniHUM where build in accordance to ECSS and requirements given by ExoMars. By passing the preliminary design review the instrument reached the technology readiness level (TRL) of five.

Literaturverzeichnis

Allen u. a. 1998a

Allen, C. C. ; Jager, K. M. ; Morris, R. V. ; Lindstrom, D. J. ; Lindstrom, M. M. ; Lockwood, J. P.: Martian soil stimulant available for scientific, educational study. In: *Eos Trans. American Geophysical Union* 79 (1998), Nr. 34, S. 405. *http://dx.doi.org/10.1029/98EO00309*. – DOI 10.1029/98EO00309 : S.31

Allen u. a. 1998b

Allen, C.C. ; Jager, K.M. ; Morris, R.V. ; Lindstrom, D.J. ; Lindstrom, M.M. ; Lockwood, J.P.: JSC Mars-1: A Martian Soil Simulant. In: *Space 98: proceedings of the sixth International Conference and Exposition on Engineering, Constructon and Operations in Space* Bd. 1. Albuquerque, New Mexico, 1998, S. 469 : S.31

Amigues 2007

DLR-OS-ES BA /persönl. Kommunikation : S.86

Anderson u. Tice 1979

Anderson, D. M. ; Tice, A. R.: The analysis of water in the Martian regolith. In: *Journal of Molecular Evolution* 14 (1979), Nr. 1, S. 33–38. – ISSN 0022–2844 : S.30

Anderson 1995

Anderson, P. S.: Mechanism for the behavior of hydroactive materials used in humidity sensors. In: *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 12 (1995), Nr. 3, S. 662–667. – ISSN 1520–0426 : S.43

Anson u. Lingane 1957

Anson, F. C. ; Lingane, J. J.: Chemical evidence for oxide films on platinum electrometric electrodes. In: *Journal of the American Chemical Society* 79 (1957), Nr. 18, S. 4901–4904. *http://dx.doi.org/10.1021/ja01575a019*. – DOI 10.1021/ja01575a019. – ISSN 0002–7863 : S.42

Ansys 2009

Ansys: *ANSYS CFX-Solver Theory Guide*. 1. Ansys Inc., Canonsburg, PA, USA, April 2009. (Release 12.0) : S.116

Ball 2009

Ball, S. A.: MiniHUM PDR PANEL REPORT / European Space Agency - ESA. 2009 (EXM-PL-REP-ESA-00018). – Report - Preliminary Design Review. – Internal-Report : S.153

Barker 1976

Barker, E. S.: Martian athmospheric water vapour observations: 1972-74 apparitions. In: *Icarus* 28 (1976), S. 247–268 : S.27

Barker u. a. 1970

Barker, E. S. ; Schorn, R. A. ; Woszczyk, A. ; Tull, R. G. ; Little, S. J.: Mars: Detection of atmospheric water vapour during the suthern hemisphere spring and summer season. In: *Science* 170 (1970), S. 1308–1310 : S.27

Bartoszek u. a. 2010

Bartoszek, M. ; Wecks, M. ; Jakobs, G. ; Möhlmann, D.: Photochemically induced formation of Mars relevant oxygenates and methane from carbon dioxide and water. In: *Planetary and Space Science* (2010). *http://dx.doi.org/dx.doi.org/10.1016/j.pss.2010.09.008*. – DOI dx.doi.org/10.1016/j.pss.2010.09.008. – ISSN 0032–0633 : S.32

Bell III u. a. 2000

Bell III, J. F. ; McSween Jr, H. Y. ; Crisp, J. A. ; Morris, R. V. ; Murchie, S. L. ; Bridges, J. R. N. T.and Johnson J. N. T.and Johnson ; Britt, D. T. ; Golombek, M. P. ; Moore, H. J. u. a.: Mineralogic and compositional properties of Martian soil and dust: Results from Mars Pathfinder. In: *Journal of Geophysical Research* 105 (2000), Nr. E1, S. 1721–1755. *http://dx.doi.org/10.1029/1999JE001060*. – DOI 10.1029/1999JE001060. – ISSN 0148–0227 : S.31

Bird u. a. 2001

Bird, R. B. ; Stewart, W. E. ; Lightfoot, E. N.: *Transport Phenomena*. 2. John Wiley and Sons, Inc., 2001 : S.102, : S.103, : S.105, : S.106, : S.107, : S.108, : S.111, : S.116, : S.126, : S.141

Blake 1922

Blake, F. C.: In: *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* 14 (1922), 415–421 S. : S.126

Bosanquet 1944

Bosanquet, C. H.: *British TA Rept., BR-507*. 1944 : S.111

Boynton u. a. 2002

Boynton, W. V. ; Feldman, W. C. ; Squyres, S. W. ; Prettyman, T. H. ; Brückner, J. ; Evans, L. G. ; Reedy, R. C. ; Starr, R. ; Arnold, J. R. ; Drake, D. M. u. a.: Distribution of hydrogen in the near surface of Mars: Evidence for subsurface ice deposits. In: *Science* 297 (2002), Nr. 5578, S. 81. *http://dx.doi.org/10.1126/science.1073722*. – DOI 10.1126/science.1073722 : S.30

Brinkman 1947

Brinkman, H. C.: A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. In: *Applied Scientific Research* 1 (1947), S. 27–34. *http://dx.doi.org/10.1007/BF02120313*. – DOI 10.1007/BF02120313 : S.103, : S.117

Brokaw 1969

Brokaw, R. S.: Predicting Transport Properties of Dilute Gases. In: *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 8 (1969), Nr. 2, S. 240–253. *http://dx.doi.org/10.1021/i260030a015*. – DOI 10.1021/i260030a015 : S.108

Cabrol u. a. 2007

Cabrol, N. A. ; McKay, C. P. ; Grin, E. A. ; Kiss, K. T. ; Acs, E. ; Toth, B. ; Grigorszky, I. ; Szabo, K. ; Fike, D. A. ; Hock, A. N. u. a. ; Chapman, M. (Hrsg.): *Signatures of habitats and life in Earth's high-altitude lakes: clues to Noachian aqueous environments on Mars*. Cambridge University Press, 2007 (The Geology of Mars: Evidence From Earth-Based Analogs). – 349–370 S. : S.25

Chapman u. Thirlwell 1964

Chapman, A.C ; Thirlwell, L. E.: Spectra of phosphorus compounds–I the infrared spectra of orthophosphates. In: *Spectrochimica Acta* 20 (1964), Nr. 6, S. 937–947. *http://dx.doi.org/10.1016/0371-1951(64)80094-1*. – DOI 10.1016/0371–1951(64)80094–1. – ISSN 0371–1951 : S.72

Chapman u. Cowling 1991

Chapman, S. ; Cowling, T. G.: *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*. 3. Cambridge University Press, 1991. *http://dx.doi.org/10.2277/052140844X*. *http://dx.doi.org/10.2277/052140844X*. – ISBN 9780521408448 : S.107

Cherif u. a. 2000

Cherif, M. ; Mgaidi, A. ; Ammar, N. ; Vallee, G. ; Fürst, W.: A new investigation of aqueous orthophosphoric acid speciation using Raman spectroscopy. In: *Journal of Solution Chemistry* 29 (2000), Nr. 3, S. 255–269. *http://dx.doi.org/10.1023/A:1005150400746*. – DOI 10.1023/A:1005150400746. – ISSN 0095–9782 : S.72

Chun u. a. 1978

Chun, S. F. S. ; Pang, K. D. ; Cutts, J. A.: Photocatalytic oxidation of organic compounds on Mars. In: *Nature* 274 (1978), S. 875–876. *http://dx.doi.org/10.1038/274875a0*. – DOI 10.1038/274875a0. – ISSN 0028–0836 : S.32

Clark 1998

Clark, B. C.: Surviving the limits to life at the surface of Mars. In: *Journal of Geophysical Research* 103 (1998), Nr. E12, S. 28545. *http://dx.doi.org/10.1029/98JE02081*. – DOI 10.1029/98JE02081. – ISSN 0148–0227 : S.31

Clark 1980

Clark, R. N.: The Surface Condensates on Mars Observed by Viking: Frost Layers Several Tenths of a Millimeter Thick. In: *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts* Bd. 11, 1980, S. 160–161 : S.30

Cockell u. a. 2000

Cockell, C. S. ; Catling, D. C. ; Davis, W. L. ; Snook, K. ; Kepner, R. L. ; Lee, P. ; McKay, C. P.: The ultraviolet environment of Mars: biological implications past, present, and future. In: *Icarus* 146 (2000), Nr. 2, S. 343–359. *http://dx.doi.org/10.1006/icar.2000.6393*. – DOI 10.1006/icar.2000.6393. – ISSN 0019–1035 : S.31

Crisp u. a. 1995

Crisp, D. ; Kaiser, WJ ; Vanzandt, TR ; Hoenk, ME ; Tillman, JE: Micro weather stations for Mars. In: *Acta Astronautica* 35 (1995), S. 407–415. – ISSN 0094–5765 : S.22, : S.52

Cunningham u. Williams 1980

Cunningham, R. E. ; Williams, R. J. J.: *Diffusion in gases and porous media*. Plenum Press, New York, 1980. – xxiii, 275 p. S. : S.106

Curtiss u. Hirschfelder 1949

Curtiss, C. F. ; Hirschfelder, J. O.: Transport Properties of Multicomponent Gas Mixtures. In: *The Journal of Chemical Physics* 17 (1949), Nr. 6, S. 550–555. *http://dx.doi.org/10.1063/1.1747319*. – DOI 10.1063/1.1747319 : S.106

Cussler 2009

Cussler, E. L.: *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*. 3. Cambridge University Press, 2009. – ISBN 9780521871211. – Table 5.1-2 : S.108

Czuha Jr. u. a. 1962

Czuha Jr., M. ; Gardiner, K. W. ; Sawyer, D. T.: The electrochemical behavior and analytical applications of the Pt-P2O5-H2O system. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 4 (1962), Nr. 1, S. 51–58. *http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(62)80027-8*. – DOI 10.1016/0022–0728(62)80027–8. – ISSN 0022–0728 : S.39, : S.40, : S.41, : S.42, : S.71

Darcy 1856

Darcy, H. P. G. ; Dalmont, Victor (Hrsg.): *Exposition et Application des Principes a Suivre et des Formules a Employer dans les Questions de Distribution d'Eau*. Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon, 1856 *http://biosystems.okstate.edu/darcy/French/darcytextfrench.doc* : S.102

Davis u. a. 2009

Davis, J. A. ; Lange, C. F. ; Taylor, P. A.: Numerical Study of the Effect of the Phoenix Mars Lander on the Temperature Sensors. In: *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts* Bd. 40, 2009 (Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts), S. 2135 : S.101, : S.147

Davy u. a. 2010

Davy, R. ; Davis, J. A. ; Taylor, P. A. ; Lange, C. F. ; Weng, W. ; Whiteway, J. ; Gunnlaugson, H. P.: Initial analysis of air temperature and related data from the Phoenix MET station and their use in estimating turbulent heat fluxes. In: *Journal of Geophysical Research* 115 (2010). – ISSN 0148–0227 : S.147

Epstein 1989

Epstein, N: On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. In: *Chemical Engineering Science* 44 (1989), Nr. 3, S. 777 – 779. *http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(89)85053-5*. – DOI 10.1016/0009–2509(89)85053–5 : S.106

EXM-PL-IRD 2008

EXM-PL-IRD: ExoMars-Humboldt Payload Experiment Interface Requirements Document (HPL E-IRD) / ESA. 2008 (2.0). – Forschungsbericht. – 188 S. – EXM-PL-IRD-ESA-00002 : S.35

Farahaninia 2008

Farahaninia, A.: *The Effect of Natural Convection and Wind on Water Vapour Transport from a Porous Medium: Application to Water Transport on Mars*, University of Alberta, Master Thesis, 2008 : S.102, : S.110, : S.144, : S.146, : S.147, : S.152, : S.155, : S.159, : S.168

Farahaninia u. Lange 2007

Farahaninia, A. ; Lange, C. F.: Effective Mass Transfer Coefficient from the Martian Regolith. In: *LPI Contributions* 1353 (2007), Juli, S. 3362–+. – *http://adsabs.harvard.edu/abs/2007LPICo1353.3362F* : S.144

Farmer u. a. 1977

Farmer, C. B. ; Davies, D. W. ; Holland, A. L. ; LaPorte, D. D. ; Doms, P. E.: Mars: Water vapor observations from the Viking orbiters. In: *Journal of Geophysical Research* 82 (1977), Nr. 28, S. 4225–4248. – ISSN 0148–0227 : S.27

Farmer u. Doms 1979

Farmer, C. B. ; Doms, P. E.: Global seasonal variation of water vapor on Mars and the implications for permafrost. In: *Journal of Geophysical Research* 84 (1979), Nr. B6, S. 2881–2888. – ISSN 0148–0227 : S.27, : S.29, : S.31

Feldman u. a. 2004

Feldman, W. C. ; Prettyman, T. H. ; Maurice, S. ; Plaut, J. J. ; Bish, D. L. ; Vaniman, D. T. ; Mellon, M. T. ; Metzger, A. E. ; Squyres, S. W. ; Karunatillake, S. u. a.: Global distribution of near-surface hydrogen on Mars. In: *Journal of Geophysical Research (Planets)* 109 (2004), Nr. E18, S. 09006. *http://dx.doi.org/10.1029/2003JE002160*. – DOI 10.1029/2003JE002160. – ISSN 0148–0227 : S.28, : S.30

Ferziger u. Perić 2002

Ferziger, J. H. ; Perić, M.: *Computational methods for fluid dynamics*. 3. rev. Springer-Verlag, 2002 (Numerical methods: Research and development). – ISBN 978–3–54059–434–5 : S.116

Fichter u. Bladergroen 1927

Fichter, Fr. ; Bladergroen, W.: Oxydationen mit Fluor IX. Einwirkung von Fluor auf Phosphorsäure, Phosphate und Pyrophosphate. In: *Helvetica Chimica Acta* 10 (1927), Nr. 1, S. 559–565. *http://dx.doi.org/10.1002/hlca.19270100168*. – DOI 10.1002/hlca.19270100168 : S.72

Fonti u. Marzo 2010

Fonti, S. ; Marzo, G. A.: Mapping the methane on Mars. In: *Astronomy and Astrophysics* 512 (2010). *http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361/200913178*. – DOI 10.1051/0004–6361/200913178. – ISSN 0004–6361 : S.32

Forchheimer 1901

Forchheimer, P.: Wasserbewegung durch Böden. In: *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure* 45 (1901), S. 1736–1741 : S.117

Friedmann 1982

Friedmann, E. I.: Endolithic microorganisms in the Antarctic cold desert. In: *Science* 215 (1982), Nr. 4536, S. 1045. *http://dx.doi.org/10.1126/science.215.4536.1045*. – DOI 10.1126/science.215.4536.1045 : S.31

Gibson 2000

Gibson, P.W.: Effect of temperature on water vapor transport through polymer membrane laminates. In: *Polymer Testing* 19 (2000), September, S. 673–691. *http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00040-9*. – DOI 10.1016/S0142–9418(99)00040–9 : S.120, : S.121

Gilliland 1934

Gilliland, E. R.: Diffusion Coefficients in Gaseous Systems. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 26 (1934), Nr. 6, S. 681–685. *http://dx.doi.org/10.1021/ie50294a020*. – DOI 10.1021/ie50294a020 : S.109, : S.110

Graham 1846

Graham, T.: On the motion of Gases. In: *Phil. Trans. R. Soc.* 573 (1846), Nr. 136, S. 88–161. – reprinted in „Chemical and Physical Researchers"; Edinburgh Univ. Press 1876 : S.131

Graham 1863

Graham, T.: On the molecular mobility of gases. In: *Phil. Trans. R. Soc.* 385 (1863), Nr. 153, S. 210–234. – reprinted in „Chemical and Physical Researchers"; Edinburgh Univ. Press 1876 : S.131

Guo u. a. 2010

Guo, X. ; Richardson, M. I. ; Soto, A. ; Toigo, A.: On the mystery of the perennial carbon dioxide cap at the south pole of Mars. In: *Journal of Geophysical Research* 115 (2010), Nr. E4, S. E04005. *http://dx.doi.org/10.1029/2009JE003382*. – DOI 10.1029/2009JE003382. – ISSN 0148–0227 : S.27

Hadley 1982

Hadley, R. G.: Theoretical treatment of evaporation front drying. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 25 (1982), Nr. 10, S. 1511 – 1522. *http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(82)90030-8*. – DOI 10.1016/0017–9310(82)90030–8 : S.104

Harri u. a. 1998

Harri, A.-M. ; Linkin, V. ; Polkko, J. ; Marov, M. ; Pommereau, J. P. ; Lipatov, A. ; Siili, T. ; Manuilov, K. ; Lebedev, V. ; Lehto, A. ; Pellinen, R. ; Pirjola,

R. ; Carpentier, T. ; Malique, C. ; Makarov, V. ; Khloustova, L. ; Esposito, L. ; Maki, J. ; Lawrence, G. ; Lystsev, V.: Meteorological Observations on Martian Surface: Met-packages of Mars-96 Small Stations and Penetrators. In: *Journal of Planetary and Space Science* 46 (1998), Nr. 6-7, S. 779–793. *http://dx.doi.org/10.1016/S0032-0633(98)00012-9*. – DOI 10.1016/S0032–0633(98)00012–9 : S.22, : S.44, : S.45, : S.52

Harsányi 1993

Harsányi, G.: Dendritic Growth from Dielectric Constituents in Thick Film ICs. In: *Microelectronics International* 9 (1993), Nr. 1, S. 54–59. – ISSN 1356–5362 : S.75

Hart u. Jakosky 1986

Hart, H. M. ; Jakosky, B. M.: Composition and stability of the condensate observed at the Viking Lander 2 site on Mars. In: *Icarus* 66 (1986), Nr. 1, S. 134–142. *http://dx.doi.org/10.1016/0019-1035(86)90013-8*. – DOI 10.1016/0019–1035(86)90013–8. – ISSN 0019–1035 : S.30, : S.89

Hübert u. Lorenz 2005

Hübert, T. ; Lorenz, H.: Untersuchungen zur Verbesserung der Eigenschaften von coulometrischen Feuchtesensoren / Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). 2005 (BAM-VIII.24 (Vertragsnummer DLR 931/69575013)). – 1. Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben : S.62, : S.67, : S.77

Hübert u. Lorenz 2006a

Hübert, T. ; Lorenz, H.: Untersuchungen zur Verbesserung der Eigenschaften von coulometrischen Feuchtesensoren / Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). 2006 (BAM-VI.44 (Vertragsnummer DLR 931/69575013)). – 2. Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben : S.62, : S.67, : S.77

Hübert u. Lorenz 2006b

Hübert, T. ; Lorenz, H.: Untersuchungen zur Verbesserung der Eigenschaften von coulometrischen Feuchtesensoren / Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). 2006 (BAM-VI.44 (Vertragsnummer DLR 931/69575013)). – 3. Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben : S.62, : S.67

Hübert u. Lorenz 2007

Hübert, T. ; Lorenz, H.: Untersuchungen zur Verbesserung der Eigenschaften von coulometrischen Feuchtesensoren / Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). 2007 (BAM-VI.44 (Vertragsnummer DLR 931/69575013)). – Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben : S.62

Hecht u. a. 2009

Hecht, M. H. ; Kounaves, S. P. ; Quinn, R. C. ; West, S. J. ; Young, S. M. M. ; Ming, D. W. ; Catling, D. C. ; Clark, B. C. ; Boynton, W. V. ; Hoffman, J. u. a.: Detection of perchlorate and the soluble chemistry of Martian soil at the Phoenix lander site. In: *Science* 325 (2009), Nr. 5936, S. 64. *http://dx.doi.org/10.1126/science.1172466*. – DOI 10.1126/science.1172466 : S.30

Heldmann u. a. 2010

Heldmann, J. L. ; Conley, C. A. ; Brown, A. J. ; Fletcher, L. ; Bishop, J. L. ; McKay, C. P.: Possible liquid water origin for Atacama Desert mudflow and recent gully deposits on Mars. In: *Icarus* 206 (2010), Nr. 2, S. 685–690. *http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2009.09.013*. – DOI 10.1016/j.icarus.2009.09.013. – ISSN 0019–1035 : S.33

Herkenhoff u. a. 2004

Herkenhoff, K. E. ; Squyres, S. W. ; Arvidson, R. ; Bass, D. S. ; Bell III, J. F. ; Bertelsen, P. ; Ehlmann, B. L. ; Farrand, W. ; Gaddis, L. ; Greeley, R. u. a.: Evidence from Opportunity's microscopic imager for water on Meridiani Planum. In: *Science* 306 (2004), Nr. 5702, S. 1727 : S.25

Hess u. a. 1977

Hess, S. L. ; Henry, R. M. ; Leovy, C. B. ; Ryan, J. A. ; Tillman, J. E.: Meteorological results from the surface of Mars: Viking 1 and 2. In: *Journal of Geophysical Research* 82 (1977), Nr. 28, S. 4559–4574. *http://dx.doi.org/10.1029/JS082i028p04559*. – DOI 10.1029/JS082i028p04559. – ISSN 0148–0227 : S.34

Hirschfelder u. a. 1954

Hirschfelder, J.O. ; Curtiss, C.F. ; Bird, R.B.: *Molecular theory of gases and liquids*. Wiley, 1954 (Structure of matter series). – ISBN 9780471400653 : S.108

Ho u. Webb 2006

Ho, C. K. ; Webb, W.: *Gas Transport in Porous Media*. Bd. 20. Dordrecht, Netherland : Springer, 2006. – 446 S. *http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-3962-X*. *http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-3962-X*. – ISBN 1–4020–3961–1 : S.102, : S.105, : S.106, : S.107

Holstein-Rathlou u. a. 2010

Holstein-Rathlou, C. ; Gunnlaugsson, HP ; Merrison, JP ; Bean, KM ; Cantor, BA ; Davis, JA ; Davy, R. ; Drake, NB ; Ellehoj, MD ; Goetz, W. u. a.: Winds at the Phoenix landing site. In: *Journal of Geophysical Research* 115 (2010), Nr. null. *http://dx.doi.org/10.1029/2009JE003411*. – DOI 10.1029/2009JE003411. – ISSN 0148–0227 : S.34, : S.147

Houben u. a. 1997

Houben, H. ; Haberle, R. M. ; Young, R. E. ; Zent, A. P.: Modeling the Martian seasonal water cycle. In: *Journal of Geophysical Research* 102 (1997), Nr. E4, S. 9069–9083. *http://dx.doi.org/10.1029/97JE00046*. – DOI 10.1029/97JE00046. – ISSN 0148–0227 : S.30

Hudson u. a. 2007

Hudson, T. L. ; Aharonson, O. ; Schorghofer, N. ; Farmer, C. B. ; Hecht, M. H. ; Bridges, N.T.: Water Vapor Diffusion in Mars Subsurface Environments. In: *J. Geophys. Res.* 112 (2007), May, Nr. E05016. *http://dx.doi.org/10.1029/2006JE002815*. – DOI 10.1029/2006JE002815 : S.102, : S.109, : S.146

Irmay 1958

Irmay, S.: On the Theoretical Derivations of Darcy and Forchheimer Formulas. In: *Eos Transactions, American Geophyiscal Union* 39 (1958), August, Nr. 4, S. 702–707 : S.118

Jakosky u. Barker 1984

Jakosky, B. M. ; Barker, E. S.: Comparison of ground-based and Viking Orbiter measurements of Martian water vapor: Variability of the seasonal cycle. In: *Icarus* 57 (1984), Nr. 3, S. 322–334. – ISSN 0019–1035 : S.27

Jakosky u. Farmer 1982

Jakosky, B. M. ; Farmer, C. B.: The seasonal and global behavior of water vapor in the Mars atmosphere - Complete global results of the Viking atmospheric water detector experiment. In: *Journal of Geophyiscal Research* 87 (1982), april, S. 2999–3019 : S.27

Jakosky u. Mellon 2004

Jakosky, B. M. ; Mellon, M. T.: Water on Mars. In: *Physics Today* 57 (2004), Nr. 4, S. 71–76. *http://dx.doi.org/10.1063/1.1752425*. – DOI 10.1063/1.1752425. – ISSN 0031–9228 : S.29

Jakosky u. a. 1997

Jakosky, B. M. ; Zent, A. P. ; Zurek, R. W.: The Mars Water Cycle: Determining the Role of Exchange with the Regolith. In: *Icarus* 130 (1997), Nr. 1, S. 87–95. *http://dx.doi.org/10.1006/icar.1997.5799*. – DOI 10.1006/icar.1997.5799. – ISSN 0019–1035 : S.29, : S.30

James u. a. 1979

James, P. B. ; Briggs, G. ; Barnes, J. ; Spruck, A.: Seasonal recession of Mars' south polar cap as seen by Viking. In: *Journal of Geophysical Research* 84 (1979), Nr. B6, S. 2889–2922. *http://dx.doi.org/10.1029/JB084iB06p02889*. – DOI 10.1029/JB084iB06p02889. – ISSN 0148–0227 : S.27

Jones 1924a

Jones, J. E.: On the Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 106 (1924), Nr. 738, S. 441–462. *http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1924.0081*. – DOI 10.1098/rspa.1924.0081 : S.108

Jones 1924b

Jones, J. E.: On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 106 (1924), Nr. 738, S. 463–477. *http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1924.0082*. – DOI 10.1098/rspa.1924.0082 : S.108

Joseph u. a. 1982

Joseph, D. ; Nield, D. ; Papanicolaou, G.: Nonlinear Equation Governing Flow in a Saturated Porous Medium. In: *Water Resour. Res.* 18 (1982), S. 1049–1052 : S.117, : S.118

Keidel 1959

Keidel, F. A.: Determination of Water by Direct Amperometric Measurement. In: *Journal Anal. Chem.* 31 (1959), S. 2043–2048 : S.21, : S.39, : S.40

Kereszturi u. a. 2010

Kereszturi, A. ; Möhlmann, D. ; Berczi, S. ; Ganti, T. ; Horvath, A. ; Kuti, A. ; Sik, A. ; Szathmary, E.: Indications of brine related local seepage phenomena on the northern hemisphere of Mars. In: *Icarus* 207 (2010), Nr. 1, S. 149–164. *http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2009.10.012*. – DOI 10.1016/j.icarus.2009.10.012. – ISSN 0019–1035 : S.33

Kestin u. Whitelaw 1964

Kestin, J. ; Whitelaw, J. H.: The viscosity of dry and humid air. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 7 (1964), Nr. 11, S. 1245 – 1255. *http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(64)90066-3*. – DOI 10.1016/0017–9310(64)90066–3 : S.123, : S.141

Kieffer 1979

KIEFFER, H. H.: Mars south polar spring and summer temperatures: A residual CO2 frost. In: *Journal of Geophysical Research* 84 (1979), Nr. B14, S. 8263–8288. – ISSN 0148–0227 : S.27

Kleinstreuer 2009

KLEINSTREUER, C.: *Modern Fluid Mechanics: Basic Theory and Selected Applications in Macro- and Micro-Fluidics*. Springer, 2009 (Fluid mechanics and its applications). – ISBN 978–140208–670–0 : S.117, : S.118

Klingelhöfer u. a. 2004

KLINGELHÖFER, G. ; MORRIS, R. V. ; BERNHARDT, B. ; SCHRODER, C. ; RODIONOV, D. S. ; SOUZA JR, P. A. ; YEN, A. ; GELLERT, R. ; EVLANOV, E. N. ; ZUBKOV, B. u. a.: Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mossbauer spectrometer. In: *Science* 306 (2004), Nr. 5702, S. 1740 : S.25

Klinkenberg 1941

KLINKENBERG, L. J.: The permeability of porous media to liquids and gases. In: *American Petroleum Inst.* (1941), S. 200–213 : S.104

Koncz 2006

KONCZ, A.: *Grundlagen und Entwicklung eines auf dem coulometrischen Messprinzip basierenden miniaturisierten in-situ Feuchtemessgerätes für die Marsoberfläche*, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2006 : S.22, : S.62, : S.166

Kozeny 1927

KOZENY, J.: Über kapillare Leitung des Wassers im Boden. In: *Akad. Wiss. Wien* 136 (1927), S. 271–306 : S.126

Krasnopolsky u. a. 2004

KRASNOPOLSKY, V. A. ; MAILLARD, J. P. ; OWEN, T. C.: Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life? In: *Icarus* 172 (2004), Nr. 2, S. 537–547. *http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2004.07.004*. – DOI 10.1016/j.icarus.2004.07.004. – ISSN 0019–1035 : S.32

Lage 1993

LAGE, J. L.: Natural convection within a porous medium cavity: Predicting tools for flow regime and heat transfer. In: *International Communications in Heat and Mass Transfer* 20 (1993), Nr. 4, S. 501 – 513. *http://dx.doi.org/10.1016/0735-1933(93)90062-Z*. – DOI 10.1016/0735–1933(93)90062–Z : S.103

Laitinen u. Enke 1960

Laitinen, H. A. ; Enke, C. G.: The electrolytic formation and dissolution of oxide films on platinum. In: *Journal of the Electrochemical Society* 107 (1960), S. 773. *http://dx.doi.org/10.1149/1.2427886*. – DOI 10.1149/1.2427886 : S.42

Landau u. Lifshitz 1987

Landau, L. D. ; Lifshitz, E. M.: *Fluid Mechanics (Volume 6 of Course of Theoretical Physics)*. Bd. 6. 2. Pergamon Press, 1987. – 539 S. – ISBN 0–08–033933–6 : S.101, : S.102

Lange 2008a

Lange, C. F.: Characterization of the Canadian meteorological instruments on the Phoenix Mars Lander using CFD. In: *37th COSPAR Scientific Assembly* Bd. 37, 2008 (COSPAR, Plenary Meeting), S. 1690–+ : S.147

Lange 2008b

Lange, C. F.: Effect of natural convection and horizontal winds on the water vapour transport from the Martian regolith. In: *37th COSPAR Scientific Assembly* Bd. 37, 2008 (COSPAR, Plenary Meeting), S. 1689. – *http://adsabs.harvard.edu/abs/2008cosp...37.1689L* : S.147

Levin u. Weatherwax 2004

Levin, R. L. ; Weatherwax, J. L.: Liquid water on Mars. In: *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series* Bd. 5163, 2004. – ISSN 0277–786X, S. 145–157 : S.30

Lienig u. Jerke 2002

Lienig, J. ; Jerke, G.: Elektromigration-Eine neue Herausforderung beim Entwurf elektronischer Baugruppen Teil 1: Ursachen und Beeinflussungsmoglichkeiten. In: *F&M Mechatronik* 110 (2002), Nr. 10, S. 36–39. – ISSN 1619–0424 : S.74, : S.76

Lindner 2009

ESA-ESTEC /persönl. Kommunikation : S.86

Lorek 2001

Lorek, A.: *Optimierung eines Sensors zur Messung der Spurenfeuchte für Wasserdampfgehalte* $\leq$ $100 ppm_V$, FH-Brandenburg, Diplomarbeit, 2001. – Diplomarbeit : S.21, : S.62

Lorek 2008

LOREK, A.: *Flüssiges unterkühltes Grenzflächenwasser in der Marsoberfläche*. Potsdam, Germany, Universität Potsdam – Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Diss., 2008 : S.31

Malin u. a. 2006

MALIN, M. C. ; EDGETT, K. S. ; POSIOLOVA, L. V. ; MCCOLLEY, S. M. ; DOBREA, E. Z. N.: Present-day impact cratering rate and contemporary gully activity on Mars. In: *Science* 314 (2006), Nr. 5805, S. 1573. *http://dx.doi.org/10.1126/science.1135156*. – DOI 10.1126/science.1135156 : S.33

Marrero u. Mason 1972

MARRERO, T. R. ; MASON, E. A.: Gaseous Diffusion Coefficients. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1 (1972), Nr. 1, S. 3–118. *http://dx.doi.org/10.1063/1.3253094*. – DOI 10.1063/1.3253094 : S.109

Martínez u. a. 2002

MARTÍNEZ, L. ; FLORIDO-DÍAZ, F.J. ; HERNÁNDEZ, A. ; PRÁDANOS, P.: Characterisation of three hydrophobic porous membranes used in membrane distillation: Modelling and evaluation of their water vapour permeabilities. In: *Journal of Membrane Science* 203 (2002), Nr. 1-2, S. 15 – 27. *http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00719-0*. – DOI 10.1016/S0376–7388(01)00719–0 : S.102

Mason u. Malinauskas 1983

MASON, E. A. ; MALINAUSKAS, A. P.: *Gas transport in porous media : the dusty-gas model*. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam ; New York, 1983. – viii, 194 S. – ISBN 0444421904 : S.102, : S.105, : S.108, : S.111, : S.112, : S.113, : S.123, : S.131

Mason u. a. 1967

MASON, E. A. ; MALINAUSKAS, A. P. ; EVANS III, R. B.: Flow and Diffusion of Gases in Porous Media. In: *The Journal of Chemical Physics* 46 (1967), Nr. 8, S. 3199–3216. *http://dx.doi.org/10.1063/1.1841191*. – DOI 10.1063/1.1841191 : S.111, : S.113

Masuoka u. Takatsu 1996

MASUOKA, T. ; TAKATSU, Y.: Turbulence model for flow through porous media. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 39 (1996), Nr. 13, S. 2803 – 2809. *http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(95)00353-3*. – DOI 10.1016/0017–9310(95)00353–3. – ISSN 0017–9310 : S.126

McCullough u. a. 2003

McCullough, E. A. ; Kwon, M. ; Shim, H.: A Comparison of Standard Methods for Measuring Water Vapour Permeability of Fabrics. In: *Measurement Science and Technology* 14 (2003), Juli, S. 1402–1408. *http://dx.doi.org/doi:10.1088/0957-0233/14/8/328*. – DOI doi:10.1088/0957–0233/14/8/328 : S.120, : S.121

McKay u. a. 1992

McKay, C. P. ; Mancinelli, R. L. ; Stoker, C. R. ; Wharton Jr., R. A.: *The possibility of life on Mars during a water-rich past.* University of Arizona Press, 1992 (Space science series, chap. 34 Bd. 2). – 1234–1248 S. – ISBN 9780816512577 : S.25

McKay u. a. 1996

McKay, D. S. ; Gibson Jr, E. K. ; Thomas-Keprta, K. L. ; Vali, H. ; Romanek, C. S. ; Clemett, S. J. ; Chillier, X. D. F. ; Maechling, C. R. ; Zare, R. N.: Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001. In: *Science* 273 (1996), Nr. 5277, S. 924. *http://dx.doi.org/10.1126/science.273.5277.924*. – DOI 10.1126/science.273.5277.924 : S.31

Melin u. Rautenbach 2007

Melin, T. ; Rautenbach, R.: *Membranverfahren.* 3. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2007. – 584 S. – Chapter 3 : S.101, : S.107

Mellon u. a. 2009

Mellon, M. T. ; Arvidson, R. E. ; Sizemore, H. G. ; Searls, M. L. ; Blaney, D. L. ; Cull, S. ; Hecht, M. H. ; Heet, T. L. ; Keller, H. U. ; Lemmon, M. T. u. a.: Ground ice at the Phoenix Landing Site: Stability state and origin. In: *Journal of Geophysical Research* 114 (2009), Nr. E1. *http://dx.doi.org/10.1029/2009JE003417*. – DOI 10.1029/2009JE003417. – ISSN 0148–0227 : S.30

Mellon u. Jakosky 1993

Mellon, M. T. ; Jakosky, B. M.: Geographic variations in the thermal and diffusive stability of ground ice on Mars. In: *Journal of Geophysical Research* 98 (1993), Nr. E2, S. 3345–3364. – ISSN 0148–0227 : S.30

Möhlmann u. a. 2003

Möhlmann, D. ; Wernecke, R. ; Schwanke, V.: Measurement Principle and Equipment for Measuring Humidity Contents in the Upper Martian Surface and Subsurface. In: *Proc. 37th ESLAB Symposium „Tools and Technologies for Future Planetary Exploration“.* Noordwijk, Netherlands : ESA, December 2003 (ESA SP-543) : S.21, : S.38

Möhlmann 2004

MÖHLMANN, D. T. F.: Water in the upper martian surface at mid- and low-latitudes: presence, state, and consequences. In: *Icarus* 168 (2004), April, S. 318–323. *http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2003.11.008*. – DOI 10.1016/j.icarus.2003.11.008 : S.30, : S.32, : S.34

Möhlmann 2008

MÖHLMANN, D. T. F.: The influence of van der Waals forces on the state of water in the shallow subsurface of Mars. In: *Icarus* 195 (2008), Nr. 1, S. 131–139. *http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2007.11.026*. – DOI 10.1016/j.icarus.2007.11.026. – ISSN 0019–1035 : S.30, : S.31, : S.34

Möhlmann 2010

MÖHLMANN, D. T. F.: The three types of liquid water in the surface of present Mars. In: *International Journal of Astrobiology* 9 (2010), Nr. 01, S. 45–49. *http://dx.doi.org/10.1017/S147355040999036X*. – DOI 10.1017/S147355040999036X. – ISSN 1473–5504 : S.30

Möhlmann u. a. 2009

MÖHLMANN, D. T. F. ; NIEMAND, M. ; FORMISANO, V. ; SAVIJÄRVI, H. ; WOLKENBERG, P.: Fog phenomena on Mars. In: *Planetary and Space Science* 57 (2009), Nr. 14-15, S. 1987–1992. *http://dx.doi.org/10.1016/j.pss.2009.08.003*. – DOI 10.1016/j.pss.2009.08.003. – ISSN 0032–0633 : S.30, : S.31

Möhlmann u. Thomsen 2011

MÖHLMANN, D. T. F. ; THOMSEN, K.: Properties of cryobrines on Mars. In: *Icarus* (2011). *http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2010.11.025*. – DOI 10.1016/j.icarus.2010.11.025. – ISSN 0019–1035. – in press : S.31

MIL-HDBK-5J 2003

MIL-HDBK-5J: Metalic Materials and Elements for Aerospace Vehicle Structures / Department of Defense. Washington, D.C. 20591 : Office of Aviation Research, January 2003. (DOT/FAA/AR-MMPDS-01). – Handbook : S.51

Millington u. Quirk 1961

MILLINGTON, R. J. ; QUIRK, J. P.: Permeability of porous solids. In: *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961), S. 1200–1207. *http://dx.doi.org/10.1039/TF9615701200*. – DOI 10.1039/TF9615701200 : S.107

Mitchell u. Smith 1984

Mitchell, J. ; Smith, D. M.: *Aquametry - Part II, Electrical and Electronic Methods. A Treatise on Methods for the Determination of Water*. Bd. 5. 2. New York : John Wiley & Sons, 1984. – 1366 S. : S.39, : S.40, : S.134, : S.135, : S.137

Möhlmann 2006

Möhlmann, D. T. F.: *Wasser - Geheimnisse einer ganz besonderen Flüssigkeit*. 1. Halle : Projekte-Verlag, 2006. – 188 S. : S.109

Montmessin u. a. 2007

Montmessin, F. ; Haberle, R. M. ; Forget, F. ; Langevin, Y. ; Clancy, R. T. ; Bibring, J. P.: On the origin of perennial water ice at the south pole of Mars: A precession-controlled mechanism. In: *J. Geophys. Res* 112 (2007), Nr. 8. *http://dx.doi.org/10.1029/2007JE002902*. – DOI 10.1029/2007JE002902 : S.27

Morozova u. Wagner 2007

Morozova, D. ; Wagner, D.: Stress response of methanogenic archaea from Siberian permafrost compared with methanogens from nonpermafrost habitats. In: *FEMS microbiology ecology* 61 (2007), Nr. 1, S. 16–25. *http://dx.doi.org/10.1111/j.1574-6941.2007.00316.x*. – DOI 10.1111/j.1574–6941.2007.00316.x. – ISSN 1574–6941 : S.31

MRI 1962

MRI: A Moisture Analyser for Martian Athmosphere / NASA - JPL. 1962 (Contract No. 950207). – Final Report : S.42

Nart u. Iwasita 1992

Nart, F. C. ; Iwasita, T.: On the adsorption of H2PO-4 and H3PO4 on platinum: an in situ FT-ir study. In: *Electrochimica Acta* 37 (1992), Nr. 3, S. 385–391. *http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(92)87026-V*. – DOI 10.1016/0013–4686(92)87026–V. – ISSN 0013–4686 : S.72

Navarro-González u. a. 2010

Navarro-González, R. ; Vargas, E. ; Rosa, J. de l. ; Raga, A. C. ; McKay, C. P.: Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars. In: *Journal of Geophysical Research* 115 (2010), Nr. E12, S. E12010. *http://dx.doi.org/10.1029/2010JE003599*. – DOI 10.1029/2010JE003599. – ISSN 0148–0227 : S.30

Neufeld u. a. 1972

Neufeld, P. D. ; Janzen, A. R. ; Aziz, R. A.: Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals $\Omega^{(l,s)*}$ for the Lennard-Jones (12–6) Potential. In:

The Journal of Chemical Physics 57 (1972), Nr. 3, S. 1100–1102. *http://dx.doi.org/10.1063/1.1678363*. – DOI 10.1063/1.1678363 : S.108, : S.123

Nield u. Bejan 1999

Nield, D. A. ; Bejan, A.: *Convection in Porous Media*. 2. New-York : Springer, 1999. – 640 S. : S.103

NPL 1996

NPL: *A Guide to the Measurement of Humidity*. Institute of Measurement and Control, 1996. – ISBN 0904457249 : S.58

NR-09 2008

NR-09: Environment and Test Requirements Specification / Thales Alenia Space. 2008 (4). – Forschungsbericht. – 179 S. – EXM-MS-SSR-AI-0004 : S.35, : S.36

Outer Space Treaty 1967

Outer Space Treaty: Treaty on Principles Governing the Activities of States in the Exploration and Use of Outer Space, Including the Moon and Other Celestial Bodies. In: *American Journal of International Law* 61 (1967), Nr. 2, S. 644–649. – ISSN 0002–9300 : S.53

Owen 1992

Owen, T.: *The Composition and Early History of the Atmosphere of Mars*. University of Arizona Press, 1992 (Space science series, chap. 25 Bd. 2). – 818–834 S. – ISBN 9780816512577 : S.34

Polkko u. a. 2000

Polkko, J. ; Harri, A. M. ; Siili, T. ; Angrilli, F. ; Calcutt, S. ; Crisp, D. ; Larsen, S. ; Pommereau, J. P. ; Stoppato, P. ; Lehto, A. u. a.: The NetLander atmospheric instrument system (ATMIS): description and performance assessment. In: *Planetary and Space Science* 48 (2000), Nr. 12-14, S. 1407–1420. *http://dx.doi.org/10.1016/S0032-0633(00)00119-7*. – DOI 10.1016/S0032–0633(00)00119–7. – ISSN 0032–0633 : S.22, : S.44, : S.45, : S.52

Pollack u. a. 1995

Pollack, J. B. ; Ockert-Bell, M. E. ; Shepard, M. K.: Viking Lander Image Analysis of Martian Atmospheric Dust. In: *Journal of Geophyiscal Research* 100 (1995), Nr. E3, S. 5235–5250. *http://dx.doi.org/10.1029/94JE02640*. – DOI 10.1029/94JE02640 : S.34

Pollard u. Present 1948

Pollard, W. G. ; Present, R. D.: On Gaseous Self-Diffusion in Long Capillary Tubes. In: *Phys. Rev.* 73 (1948), Apr, Nr. 7, S. 762–774. *http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.73.762*. – DOI 10.1103/PhysRev.73.762 : S.111

Reid u. a. 1987

Reid, R. C. ; Prausnitz, J. M. ; Poling, B.E.: *The Properties of Gases and Liquids*. 4. McGraw-Hill, Inc., 1987. – ISBN 0–07–051799–1 : S.101, : S.102, : S.108

Rennó u. a. 2009

Rennó, N. O. ; Bos, B. J. ; Catling, D. ; Clark, B. C. ; Drube, L. ; Fisher, D. ; Goetz, W. ; Hviid, S. F. ; Keller, H. U. ; Kok, J.F. u. a.: Possible physical and thermodynamical evidence for liquid water at the Phoenix landing site. In: *Journal of Geophysical Research* 114 (2009), Nr. E1. *http://dx.doi.org/10.1029/2009JE003362*. – DOI 10.1029/2009JE003362. – ISSN 0148–0227 : S.30, : S.34

Rivkina u. a. 2000

Rivkina, E. M. ; Friedmann, E. I. ; McKay, C. P. ; Gilichinsky, D. A.: Metabolic activity of permafrost bacteria below the freezing point. In: *Applied and Environmental Microbiology* 66 (2000), Nr. 8, S. 3230. – ISSN 0099–2240 : S.31

Rohsenow u. a. 1998

Rohsenow, W. M. ; Hartnett, J. P. ; Cho, Y. I.: *Handbook of heat transfer*. McGraw-Hill, 1998 (McGraw-Hill handbooks). – ISBN 978–0070535558 : S.130

Ryan u. Sharman 1981

Ryan, J. A. ; Sharman, R. D.: H2O frost point detection on Mars. In: *Journal of Geophyiscal Research* 86 (1981), Januar, S. 503–511 : S.29, : S.34, : S.45

Ryan u. a. 1982

Ryan, J. A. ; Sharman, R. D. ; Lucich, R. D.: Mars Water Vapor, Near-Surface. In: *Journal of Geophyiscal Research* 87 (1982), August, S. 7279–7284 : S.29, : S.34

Schirmer 1938

Schirmer, R.: Die Diffusionszahl von Wasserdampf-Luft-Gemischen und die Verdampfungsgeschwindigkeit. In: *Z. VDI Beih. Verfahrenstechnik* 6 (1938), S. 170–177 : S.109

Schmitt-Thomas 2009

Universität München /persönl. Kommunikation : S.76

Schmitt-Thomas u. a. 1995

SCHMITT-THOMAS, K. G. ; WEGE, S. ; SCHWEIGART, H.: Elektrochemische Migration-eine typische Korrosionserscheinung in der Mikroelektronik. In: *Materials and Corrosion* 46 (1995), Nr. 6, S. 366–369. – ISSN 1521–4176 : S.74, : S.75

Schofield u. a. 1997

SCHOFIELD, J. T. ; BARNES, J. R. ; CRISP, D. ; HABERLE, R. M. ; LARSEN, S. ; MAGALHAES, J. A. ; MURPHY, J. R. ; SEIFF, A. ; WILSON, G.: The Mars Pathfinder atmospheric structure investigation/meteorology (ASI/MET) experiment. In: *Science* 278 (1997), Nr. 5344, S. 1752. *http://dx.doi.org/10.1126/science.278.5344.1752*. – DOI 10.1126/science.278.5344.1752 : S.30, : S.34

Schorghofer u. Aharonson 2005

SCHORGHOFER, N. ; AHARONSON, O.: Stability and exchange of subsurface ice on Mars. In: *J. Geophys. Res* 110 (2005), S. 1–16. *http://dx.doi.org/10.1029/2004JE002350*. – DOI 10.1029/2004JE002350 : S.29, : S.30

Schwertz u. Brow 1951

SCHWERTZ, F. A. ; BROW, J. E.: Diffusivity of Water Vapor in Some Common Gases. In: *The Journal of Chemical Physics* 19 (1951), Nr. 5, S. 640–646. *http://dx.doi.org/10.1063/1.1748306*. – DOI 10.1063/1.1748306 : S.109

Sensirion AG 2010

SENSIRION AG: Datasheet SHT7x (SHT71, SHT75) / Sensirion AG. 2010. – Data Sheet. – Version 4.3 : S.86, : S.87, : S.92, : S.199

Simonsen u. Nealy 1993

SIMONSEN, L.S ; NEALY, J.E.: Mars Surface Radiation Exposure for Solar Maximum Conditions and 1989 Solar Proton Events / NASA. 1993. – NASA Technical Paper 3300 : S.34

Sizemore u. Mellon 2006

SIZEMORE, H. G. ; MELLON, M. T.: Effects of soil heterogeneity on martian ground-ice stability and orbital estimates of ice table depth. In: *Icarus* 185 (2006), Nr. 2, S. 358 – 369. *http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.icarus.2006.07.018*. – DOI DOI: 10.1016/j.icarus.2006.07.018 : S.146

Smith 2002

SMITH, M. D.: The annual cycle of water vapor on Mars as observed by the Thermal Emission Spectrometer. In: *J. Geophys. Res* 107 (2002), Nr. E11, S. 5115 : S.27, : S.28, : S.29

Sonntag 1990

Sonntag, D.: Important new Values of the Physical Constants of 1986, Vapour Pressure Formulations based on ITS-90, and Psychrometer Formulae. In: *Meteorolo. Zeitschrift* 70 (1990), S. 340–344 : S.116, : S.135

Sonntag 1994

Sonntag, D.: Advancements in the fiel of hygrometry. In: *Meteorolo. Zeitschrift* N.F.3 (1994), April, S. 51–66 : S.59, : S.60, : S.122, : S.143, : S.196

Spanovich u. a. 2006

Spanovich, N. ; Smith, M. D. ; Smith, P. H. ; Wolff, M. J. ; Christensen, P. R. ; Squyres, S. W.: Surface and near-surface atmospheric temperatures for the Mars Exploration Rover landing sites. In: *Icarus* 180 (2006), Nr. 2, S. 314–320. – ISSN 0019–1035 : S.30, : S.34

Spinrad u. a. 1963

Spinrad, H. ; Münch, G. ; Kaplan, L.D.: Letter to the Editor: the Detection of Water Vapor on Mars. In: *The Astrophysical Journal* 137 (1963), S. 1319. – ISSN 0004–637X : S.26

Squyres u. a. 2004

Squyres, S. W. ; Grotzinger, J. P. ; Arvidson, R. E. ; Bell III, J. F. ; Calvin, W. ; Christensen, P. R. ; Clark, B. C. ; Crisp, J. A. ; Farrand, W. H. ; Herkenhoff, K. E. u. a.: In situ evidence for an ancient aqueous environment at Meridiani Planum, Mars. In: *Science* 306 (2004), Nr. 5702, S. 1709 : S.25

Stoker u. a. 2010

Stoker, C. R. ; Zent, A. ; Catling, D. C. ; Douglas, S. ; Marshall, J. R. ; Archer Jr, D. ; Clark, B. ; Kounaves, S. P. ; Lemmon, M. T. ; Quinn, R. u. a.: Habitability of the Phoenix landing site. In: *Journal of Geophysical Research* 115 (2010). *http://dx.doi.org/10.1029/2009JE003421*. – DOI 10.1029/2009JE003421. – ISSN 0148–0227 : S.32

Svitek u. Murray 1990

Svitek, T. ; Murray, B.: Winter frost at Viking Lander 2 site. In: *Journal of Geophysical Research* 95 (1990), Nr. B2, S. 1495–1510. *http://dx.doi.org/10.1029/JB095iB02p01495*. – DOI 10.1029/JB095iB02p01495. – ISSN 0148–0227 : S.30

Swagelok 2007

SWAGELOK: Valve Sizing / Swagelok Company. Version: Dezember 2007. *http://www.swagelok.com/downloads/webcatalogs/EN/MS-06-84.PDF*. 2007 ((R4) MS-06-84-E). – Technical Bulletin : S.60

Taylor u. a. 2010

TAYLOR, P. A. ; KAHANPÄÄ, H. ; WENG, W. ; AKINGUNOLA, A. ; COOK, C. ; DALY, M. ; DICKINSON, C. ; HARRI, A. M. ; HILL, D. ; HIPKIN, V. u. a.: On pressure measurement and seasonal pressure variations during the Phoenix mission. In: *Journal of Geophysical Research* 115 (2010). – ISSN 0148–0227 : S.34

Thorstenson u. Pollock 1989a

THORSTENSON, D. C. ; POLLOCK, D. W.: Gas transport in unsaturated porous media: The adequacy of Fick's law. In: *Reviews of Geophysics* 27 (1989), Nr. 1, S. 61–78. *http://dx.doi.org/10.1029/RG027i001p00061*. – DOI 10.1029/RG027i001p00061 : S.104

Thorstenson u. Pollock 1989b

THORSTENSON, D. C. ; POLLOCK, D. W.: Gas transport in unsaturated zones: Multicomponent systems and the adequacy of Fick's laws. In: *Water Resour. Res.* 25 (1989), Nr. 3, S. 477–507. *http://dx.doi.org/10.1029/WR025i003p00477*. – DOI 10.1029/WR025i003p00477 : S.104, : S.113

Ulrich 2009

ULRICH, R.: Modeling diffusion advection in the mass transfer of water vapor through martian regolith. In: *Icarus* 201 (2009), Nr. 1, S. 127 – 134. *http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2008.12.035*. – DOI 10.1016/j.icarus.2008.12.035 : S.101, : S.102, : S.105

Vago u. a. 2009

VAGO, J. L. u. a.: *ExoMars Status*. Arlington, VA, USA : JPL - Mars Exploration Program Analysis Group, 2009 (Presentation to 20^{th} MEPAG Meeting). *http://mepag.jpl.nasa.gov/meeting/mar-09/09_ExoMars_Status_MEPAG_09_Final.pdf* : S.26, : S.28, : S.148

Van Miltenburg u. van der Eerden 1993

VAN MILTENBURG, J. C. ; EERDEN, J. P. d.: Very large melting point depression of water in silica. In: *Journal of Crystal Growth* 128 (1993), Nr. 1-4, S. 1143–1149. *http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(07)80113-8*. – DOI 10.1016/S0022–0248(07)80113–8. – ISSN 0022–0248 : S.31

Wallace u. Sagan 1979

Wallace, D. ; Sagan, C.: Evaporation of Ice in Planetary-Atmospheres - Ice Covered Rivers on Mars. In: *Icarus* 39 (1979), Nr. 3, S. 385–400 : S.109, : S.110

Washburn 1921

Washburn, E. W.: The Dynamics of Capillary Flow. In: *Phys. Rev.* 17 (1921), Mar, Nr. 3, S. 273–283. *http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.17.273*. – DOI 10.1103/PhysRev.17.273 : S.107

Washburn 2003

Washburn, E. W.: *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology (1st Electronic Edition)*. Bd. V - Kap.: Interdiffusion of Gases and Vapours. Knovel, 2003 *http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=735* : S.109, : S.110

Webb u. Pruess 2003

Webb, S. W. ; Pruess, K.: The Use of Fick's Law for Modeling Trace Gas Diffusion in Porous Media. In: *Transport in Porous Media* 51 (2003), S. 327–341. *http://dx.doi.org/10.1023/A:1022379016613*. – DOI 10.1023/A:1022379016613 : S.111, : S.117, : S.118

Wernecke 2002

Wernecke, R.: Bericht zur Auswahl von Messverfahren und Messtechniken für die Erfassung der Feuchte in der bodennahen Marsatmosphäre / Dr. Wernecke & Partner. 2002. – Studie : S.38

Wernecke 2003a

Wernecke, R.: *Industrielle Feuchtemessung - Grundlagen, Messmethoden, technische Anwendungen*. Weinheim : Wiley-VCH GmBH & Co. KGaA, 2003. – 567 S. – ISBN 3–527–30285–9 : S.21, : S.38, : S.39, : S.43, : S.44, : S.143

Wernecke 2003b

Wernecke, R.: Studie zur Entwicklung eines Spurenfeuchtesensors auf der Basis des coulometrischen Messprinzips zum Einsatz in der Raumfahrt / Dr. Wernecke & Partner. 2003. – Studie : S.62

Wesseling 2001

Wesseling, P.: *Principles of Computational Fluid Dynamics*. Springer, 2001 (Springer Series in Computational Mathematics). – ISBN 3–540–67853–0 : S.116

Wiedijk 1980

WIEDIJK, P.: Flat-based water vapour sensor of the phosphorus pentoxide type. In: *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 13 (1980), S. 993. *http://dx.doi.org/10.1088/0022-3735/13/9/022*. – DOI 10.1088/0022–3735/13/9/022 : S.83

Wilke 1950

WILKE, C. R.: A Viscosity Equation for Gas Mixtures. In: *The Journal of Chemical Physics* 18 (1950), Nr. 4, S. 517–519. *http://dx.doi.org/10.1063/1.1747673*. – DOI 10.1063/1.1747673 : S.123

Wilke u. Lee 1955

WILKE, C. R. ; LEE, C. Y.: Estimation of Diffusion Coefficients for Gases and Vapors. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 47 (1955), Nr. 6, S. 1253–1257. *http://dx.doi.org/10.1021/ie50546a056*. – DOI 10.1021/ie50546a056 : S.109

Winkelmann 1884a

WINKELMANN, A.: Über die Diffusion von Gasen und Dämpfen. In: *Annalen der Physik* 258 (1884), S. 1–31. *http://dx.doi.org/10.1002/andp.18842580502*. – DOI 10.1002/andp.18842580502 : S.110

Winkelmann 1884b

WINKELMANN, A.: Über die Diffusion von Gasen und Dämpfen. In: *Annalen der Physik* 258 (1884), S. 152–161. *http://dx.doi.org/10.1002/andp.18842580603*. – DOI 10.1002/andp.18842580603 : S.110

Winkelmann 1889

WINKELMANN, A.: Über den Einfluss der Temperatur auf die Verdampfung und auf die Diffusion von Dämpfen. In: *Annalen der Physik* 272 (1889), S. 93–114. *http://dx.doi.org/10.1002/andp.18882720105*. – DOI 10.1002/andp.18882720105 : S.110

Witzke 2009

DLR-Institut für Raumfahrtsysteme und Systemkoordinierung /persönl. Kommunikation : S.86

Wynn-Williams u. Edwards 2000

WYNN-WILLIAMS, D. D. ; EDWARDS, H. G. M.: Antarctic ecosystems as models for extraterrestrial surface habitats. In: *Planetary and Space Science* 48 (2000), Nr. 11, S. 1065–1075. *http://dx.doi.org/10.1016/S0032-0633(00)00080-5*. – DOI 10.1016/S0032–0633(00)00080–5. – ISSN 0032–0633 : S.31

Zent u. a. 2009

Zent, A. P. ; Hecht, M. H. ; Cobos, D. R. ; Campbell, G. S. ; Campbell, C. S. ; Cardell, G. ; Foote, M. C. ; Wood, S. E. ; Mehta, M.: Thermal and Electrical Conductivity Probe (TECP) for Phoenix. In: *Journal of Geophysical Research* 114 (2009), Nr. E3. *http://dx.doi.org/10.1029/2007JE003052*. – DOI 10.1029/2007JE003052. – ISSN 0148–0227 : S.22, : S.29, : S.38, : S.44, : S.45

Zent u. a. 2010

Zent, A. P. ; Hecht, M. H. ; Cobos, D. R. ; Wood, S. E. ; Hudson, T. L. ; Milkovich, S. M. ; DeFlores, L. P. ; Mellon, M. T.: Initial results from the thermal and electrical conductivity probe (TECP) on Phoenix. In: *Journal of Geophysical Research* 115 (2010), Nr. null. *http://dx.doi.org/10.1029/2009JE003420*. – DOI 10.1029/2009JE003420. – ISSN 0148–0227 : S.29, : S.31, : S.33, : S.34, : S.44, : S.45, : S.88

Zhang 2008

Zhang, Li-Zhi: A Fractal Model for Gas Permeation through Porous Membranes. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51 (2008), Nr. 21-22, S. 5288 – 5295. *http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.03.008*. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.03.008. – ISSN 0017–9310 : S.120, : S.121

Zurek u. a. 1992

Zurek, R. W. ; Barnes, J. R. ; Haberle, R. M. ; Pollack, J. B. ; Tillman, J. E. ; Leovy, C. B.: *Dynamics of the atmosphere of Mars*. University of Arizona Press, 1992. – 835–934 S. – ISBN 9780816512577 : S.30, : S.34

A. Anhang

A-1. MiniHUM Dokumentation

Während der Arbeiten an MiniHUM wurden folgende Dokumente erstellt, mit welchen der Nachweis über die Erfüllung der Anforderungen auf ExoMars-Systemebene bzw. nach ECSS geführt wurde.

Instrumentenanforderung	
EXM-PL-ICD-ESA-00007	Experiment Interface Control Document
Projekt Management	
EXM-MH-SCD-ESA-00001	Project Development Schedule
EXM-MH-MM-ESA-00001	Management Plan
Produkt- und Qualitätsicherung	
EXM-MH-PAP-ESA-00001	Product Assurance Plan
EXM-MH-PAP-ESA-00001	Configuration Management Plan
EXM-MH-CDL-ESA-00001	Configuration Item Definition List
EXM-MH-MM-ESA-00001	Risk Management Plan
EXM-MH-DDV-ESA-00001	Design Development Plan
EXM-MH-DR-ESA-00001	Design Report
EXM-MH-AVP-ESA-00001	AIV/AIT Plan
EXM-MH-CM-ESA-00001	Compliance Matrix
EXM-MH-VM-ESA-00001	Verification Matrix
EXM-MH-GDR-ESA-00001	GSE Design Report
Technische Spezifikationen und Nachweise	
EXM-MH-DRW-ESA-00001	Design Drawings
EXM-MH-DPL-ESA-00001	Declared Process List
EXM-MH-DMPL-ESA-00001	Declared Mechanical Parts List
EXM-MH-DML-ESA-00001	Declared Material List
EXM-MH-SWU-ESA-00001	S/W User Requirement Documentation
EXM-MH-FMC-ESA-00001	FMEA Doc.
EXM-MH-FDR-ESA-00001	FDIR Analysis
EXM-MH-CIL-ESA-00001	Critical Items List
EXM-MH-THR-ESA-00001	Thermal Analysis Report
EXM-MH-STR-ESA-00001	Structural Analysis Report

Kontaminationskontrolle und Planetarer Schutz	
EXM-MH-CCP-ESA-00001	Planetary Protection and Contamination Control Plan
EXM-MH-PPIP-0001	Planetary Protection Implementation Plan (Draft)

A-2. Fehlerbetrachtung

Für die Fehlerbetrachtung der durchgeführten Messung wird davon ausgegangen, dass eine Normalverteilung der Messwerte vorliegt. Die Standardabweichung berechnet sich nach Gleichung 7.73.

A-2.1. Coulometrischer Sensor

Zur Ermittlung der äquivalenten Frostpunkttemperatur bei Unterdruck wurde Gleichung 5.5 sowie Gleichung 5.6b nach Sonntag (1994) verwendet. Dabei ergaben sich bzgl. der eingesetzten Messgeräte folgende Fehler:

$\Delta T_{f_2} = 0{,}2\,°\mathrm{C}$ FP	Fehler des eingesetzten Taupunktspiegels Michell S8000 integrale
$\Delta p_1 = 100\,\mathrm{Pa}$	Fehler des Drucktransmitters Vacuubrand
$\Delta p_2 = 100\,\mathrm{Pa}$	Fehler des Drucktransmitters Vacuubrand

Der Fehler für die Messungen aus Abschnitt 6.1.2, Abschnitt 6.1.3 und Abschnitt 6.1.4 berechnet sich nach Gleichung 7.73 zu

$$s_{T_{f_2}} = \sqrt{\left(\frac{\partial T_{f_2}}{\partial T_{f_1}}\,\Delta T_f\right)^2 + \left(\frac{\partial T_{f_2}}{\partial p_1}\,\Delta p_1\right)^2 + \left(\frac{\partial T_{f_2}}{\partial p_2}\,\Delta p_2\right)^2} \quad ,$$

(s. Gleichung 7.74). Der Druck p_1 beschreibt darin den Umgebungsdruck, bei dem der Taupunktspiegel die Messung des Tau- bzw. Frostpunktes vornahm; p_1 den Druck bei welchen sich der coulometrische Sensor befand. Um die folgend dargestellte Fehlertabelle zu verkürzen, wird darin p_1 vereinfachend konstant bei 101325 Pa angenommen - bei dem höchsten Fehler in Tabelle A-1 von $s^{900}_{T_{f_2}} = 1{,}38$ ergibt sich bei einem Druck von 102325 Pa eine Abweichung um +0,001K FP.

T_d/T_f [K FP]	p_1 [Pa]	p_2 [Pa]	$s^{900}_{T_{f_2}}$ [K FP]	p_2 [Pa]	$s^{1900}_{T_{f_2}}$ [K FP]
276,15	101325	900	1,3757	1900	0,72
273,15	101325	900	1,3475	1900	0,71
267,15	101325	900	1,2916	1900	0,68
262,15	101325	900	1,2455	1900	0,66
257,15	101325	900	1,2001	1900	0,63
252,15	101325	900	1,1553	1900	0,61
247,15	101325	900	1,1113	1900	0,59
242,15	101325	900	1,0681	1900	0,57
238,15	101325	900	1,0343	1900	0,55
233,15	101325	900	0,9928	1900	0,53
228,15	101325	900	0,9525	1900	0,51
223,15	101325	900	0,9132	1900	0,49
218,15	101325	900	0,8751	1900	0,47
214,15	101325	900	0,8455	1900	0,46
209,15	101325	900	0,8095	1900	0,44

Tabelle A-1.: Durch Messgeräte induzierter Fehler bezogen auf die ermittelten Frostpunkttemperaturen für den coulometrischen Sensor

Die Abweichung, die sich aus dem Fehler des verwendeten Strommessgerätes ergibt (s. Abschnitt A-4), ist im Folgenden anhand der Messungen aus Abschnitt 6.1.2 beispielhaft aufgeführt, wobei die Stromwerteschwankungen auf den äquivalenten Fehler der Frostpunkttemperatur des coulometrischen Sensors umgerechnet wurden.

Strom[i] [µA]	T_d/T_f[i] [K FP]	T_d/T_f[ii] [K FP]	s_I [µA]	$^{(Min)}T_d/T_f$[iii] [K FP]	$^{(Max)}T_d/T_f$[iii] [K FP]
505,25	-68,98	-68,44	0,51	-68,43	-68,45
317,26	-72,16	-71,95	0,32	-71,94	-71,96
191,56	-75,74	-75,76	0,19	-75,76	-75,77
129,96	-79,32	-78,69	0,13	-78,69	-78,70
92,21	-82,9	-81,29	0,09	-81,28	-81,29
54,42	-86,41	-85,27	0,05	-85,26	-85,28
33,35	-89,8	-88,97	0,03	-88,96	-88,98
20	-93,25	-92,83	0,02	-92,82	-92,84
716,54	-65,82	-65,80	0,72	-65,79	-65,81
1209,96	-62,39	-61,84	1,21	-61,83	-61,85
1947,28	-58,76	-58,25	1,95	-58,24	-58,25
2972,68	-55,21	-55,05	2,97	-55,04	-55,06
4458,55	-51,64	-51,99	4,46	-51,98	-52,00
6606,97	-47,99	-49,02	6,61	-49,01	-49,03
8534,08	-49,13	-47,09	8,53	-47,08	-47,09
3888,44	-51,85	-53,02	3,89	-53,02	-53,03
5442,94	-48,39	-50,48	5,44	-50,48	-50,49
6935,17	-49,3	-48,65	6,94	-48,65	-48,66
5519,37	-48,25	-50,38	5,52	-50,37	-50,39
2638,19	-55,46	-55,95	2,64	-55,95	-55,96

Tabelle A-2.: Induzierter Fehler des Strommessgerätes, umgerechnet auf die ermittelten Frostpunkttemperaturen für den coulometrischen Sensor

Der maximale Fehler durch das verwendete Stommessgerät beträgt, umgerechnet auf den Frostpunkt, 0,015 K FP und ist somit vernachlässigbar gegenüber den Werten aus Tabelle A-1.

A-2.2. Kapazitiver Polymerfeuchtesensor

Die Referenzwerte, die für die Messungen aus Abschnitt 6.2.1 als Grundlage dienten, wurden, wie beim coulometrischen Sensor auch, nach den Gleichungen 5.1 bis 5.3 berechnet. Daher sind zunächst die selben Fehlerterme zu berücksichtigen wie in Abschnitt A-2.1. Hinzu kommt der Fehler der eingesetzten Temperatursensoren.

$\Delta T_u = \pm 0{,}1\,^{\circ}\mathrm{C} + T_u \cdot 0{,}002$	Fehler der eingesetzten Pt-100

Die Berechnung der relativen Feuchte erfolgte durch

$$U(T) = \frac{e_{TPS}}{e_{Max}} \cdot 100 \quad , \tag{A-1}$$

[i] Messwerte
[ii] Regressionswert
[iii] Regressionswert + Fehler Messgerät

bei welcher e_{TPS} die Taupunkt- bzw. Frostpunkttemperatur angibt, welche vom Gasmischsystem in Messungen bei Unterdruck geleitet wird. Der Term e_{Max} gibt den Sättigungsdampfdruck in Abhängigkeit der Temperatur innerhalb der Messzellen an und berechnet sich ebenfalls nach Gleichung 5.1 oder 5.2, wobei als T_d/T_f die Messzellentemperatur eingesetzt wird.

T_u [°C]	r. F. Referenz [% RH]	$\pm\Delta T_u$ [K]		$s_{rF}^{+T_u}$ [% RH]	$s_{rF}^{-T_u}$ [% RH]
−23,7	0,0	0,053	0,147	0,0	0,0
	4,7	0,053	0,147	0,5	0,5
	9,6	0,053	0,147	1,2	1,2
	22,5	0,053	0,147	2,2	2,2
−31,5	0,0	0,037	0,163	0,0	0,0
	6,0	0,037	0,163	0,7	0,7
	10,7	0,037	0,163	1,3	1,3
	19,7	0,037	0,163	2,4	2,4
	34,3	0,037	0,163	3,9	3,9
	48,6	0,037	0,163	5,3	5,3
−41,97	0,0	0,016	0,184	0,0	0,0
	9,4	0,016	0,184	1,1	1,1
	15,9	0,016	0,184	2,1	2,1
	26,4	0,016	0,184	3,5	3,5
	35,5	0,016	0,184	4,7	4,7
	46,6	0,016	0,184	6,2	6,2
	58,1	0,016	0,184	7,1	7,2
	70,0	0,016	0,184	8,4	8,5
	81,0	0,016	0,184	9,5	9,7
	92,9	0,016	0,184	10,8	10,9
−51,1	11,9	-0,002	0,202	1,4	1,4
	23,3	-0,002	0,202	2,7	2,8
	34,8	-0,002	0,202	4,1	4,2
	44,3	-0,002	0,202	5,2	5,3
	58,9	-0,002	0,202	6,9	7,1
	77,0	-0,002	0,202	9,1	9,3
	82,9	-0,002	0,202	9,8	10,0
	96,7	-0,002	0,202	11,4	11,7
−61,3	12,7	-0,023	0,223	1,5	1,5
	23,7	-0,023	0,223	2,8	2,9
	35,4	-0,023	0,223	4,2	4,3
	46,9	-0,023	0,223	5,5	5,7
	58,1	-0,023	0,223	6,9	7,1
	68,4	-0,023	0,223	8,1	8,4
	77,3	-0,023	0,223	9,1	9,5
	87,8	-0,023	0,223	10,4	10,8
−72,5	13,2	-0,045	0,245	1,5	1,6
	26,3	-0,045	0,245	3,1	3,3
	50,5	-0,045	0,245	6,0	6,3
	66,7	-0,045	0,245	7,9	8,3

Fortsetzung s. nächste Seite

Fortsetzung					
T_u [°C]	r. F. Referenz [% RH]	$\pm\Delta T_u$ [K]		$s_{rF}^{+T_u}$ [% RH]	$s_{rF}^{-T_u}$ [% RH]
	81,0	-0,045	0,245	9,6	10,1
	93,6	-0,045	0,245	11,1	11,7

Tabelle A-3.: Fehler bei der Berechnung des Referenzwertes der relativen Feuchte aufgrund der Ungenauigkeiten der verwendeten Messgeräte

Der höchste durch die Messgeräte verursachte Fehler tritt demnach bei relativen Feuchten $> 90\,\%\,\mathrm{RH}$ mit einer Messunsicherheit von $> 10\,\%\,\mathrm{RH}$ auf.

Der absolute Fehler des Sensirion wird laut Datenblatt wie folgt angegeben (Sensirion AG 2010, Figure 2):

$$\pm\,\Delta RH_{lin} = \begin{cases} -0{,}022\;RH_{lin} + 4 & \text{für} \quad r.F. \leq 10\%\,\mathrm{RH} \\ 1{,}8 & \text{für } 10\%\,\mathrm{RH} < r.F. < 90\%\,\mathrm{RH} \\ 0{,}22\;RH_{lin} - 18 & \text{für} \quad r.F. \geq 90\%\,\mathrm{RH} \end{cases} \quad . \tag{A-2}$$

Zudem folgt die interne Berechnung in Abgleich des integrierten Temperatursensors, dessen Fehler wie folgt angegeben wird (Sensirion AG 2010, Figure 3):

$$\pm\,\Delta T_u = \begin{cases} -0{,}022\;T_u + 0{,}62 & \text{für} \quad T_u \leq 10\%\,^{\circ}\mathrm{C} \\ -\frac{1}{150}\,T_u + \frac{7}{15} & \text{für } 10^{\circ}\mathrm{C} < T_u < 25^{\circ}\mathrm{C} \end{cases} \quad . \tag{A-3}$$

Die Standardabweichung des Fehlers der Ordinatenwerte in Abbildung 6.24 ergibt sich aus Gleichungen 6.10 mit $\pm\Delta RH_{lin}$ und Gleichung 6.11 mit

$$RH_{true} = (T_u - 25)\,(0{,}01 + 8 \cdot 10^{-5}\,SO_{RH}) + (RH_{lin} \pm \Delta RH_{lin}) \quad .$$

Die Standardabweichung des Fehlers bestimmt sich nach

$$s_{RH_{true}} = \sqrt{\left(\frac{\partial RH_{true}}{\partial RH_{lin}}\;\Delta\,RH_{lin}\right)^2 + \left(\frac{\partial RH_{true}}{\partial T_u}\;\Delta\,T_u\right)^2} \quad . \tag{A-4}$$

T_u [°C]	r. F. Referenz [% RH]	r. F.Sensirion [% RH]	$\pm s_{RH_{true}}$ [% RH]	r. F.Regression [% RH]	Fehler Regression [% RH]
−23,7	9,60	8,4	1,8	11,4	2,7
	4,74	4,2	2,8	5,1	4,2
	22,49	15,1	1,8	21,4	2,7
−31,5	0,01	0,0	4,0	0,0	6,6
	5,99	4,1	2,8	5,2	4,6
	10,71	8,0	1,8	11,6	3,0

Fortsetzung s. nächste Seite

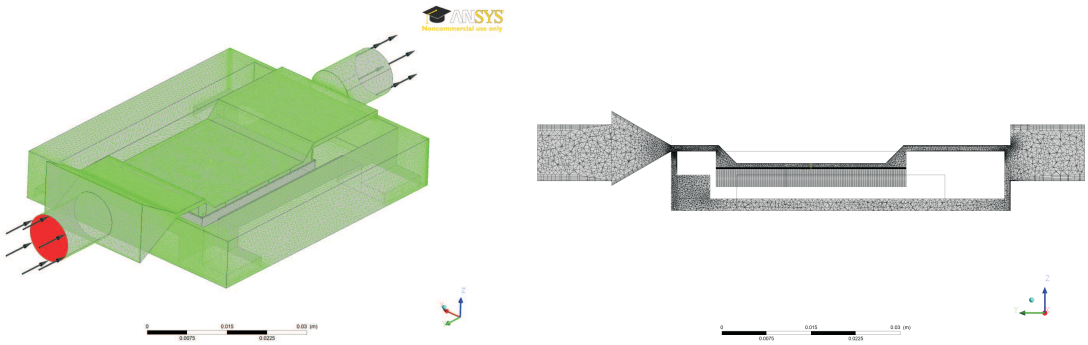
Fortsetzung

T_u [°C]	r. F. Referenz [% RH]	r. F.Sensirion [% RH]	$\pm s_{RH_{true}}$ [% RH]	r. F.Regression [% RH]	Fehler Regression [% RH]
	19,70	14,5	1,8	22,3	3,0
	34,32	22,4	1,8	35,3	3,0
	48,56	29,1	1,8	46,3	3,0
−41,97	0,02	0,0	4,0	-3,1	8,3
	9,39	5,2	2,4	7,7	5,0
	15,86	9,3	1,8	16,1	3,7
	26,42	15,2	1,8	28,3	3,7
	35,51	20,3	1,8	38,8	3,7
	46,63	25,2	1,8	49,1	3,7
	58,12	30,2	1,8	59,4	3,7
	69,96	35,2	1,8	69,8	3,7
	81,02	40,1	1,8	79,9	3,7
	92,85	44,9	1,8	89,8	3,7
−51,1	11,92	8,3	1,8	10,2	4,4
	23,35	13,7	1,8	23,6	4,4
	34,76	19,0	1,8	36,7	4,5
	44,35	21,5	1,8	43,0	4,5
	58,87	28,9	1,8	61,1	4,5
	77,01	35,2	1,8	76,7	4,5
	82,87	37,7	1,8	83,0	4,5
	96,67	43,0	1,8	95,9	4,5
−61,3	12,66	6,6	2,1	10,8	6,0
	23,73	10,8	1,8	23,0	5,2
	35,43	15,0	1,8	35,4	5,2
	46,86	20,0	1,8	49,7	5,2
	58,11	23,1	1,8	58,8	5,2
	68,39	26,8	1,8	69,7	5,3
	77,25	29,5	1,8	77,4	5,3
	87,77	33,0	1,8	87,5	5,3
−72,5	13,21	5,0	2,5	11,7	9,3
	26,30	8,4	1,8	24,5	6,7
	50,46	16,5	1,8	54,8	6,7
	66,72	20,0	1,8	67,7	6,7
	80,98	23,6	1,8	81,3	6,7
	93,59	26,9	1,8	93,4	6,7

Tabelle A-4.: Fehler des Sensirion und dessen Auswirkungen auf die durch Regression ermittelte Kennlinie

A-3. Numerische Simulation von Labormesszelle I

Für die numerische Simulation wurde zunächst aus dem CAD-Modell ein dreidimensionales Negativ erstellt, das den Strömungsbereich repräsentierte und dieselben Toleranzen aufwies wie die für die experimentellen Arbeiten eingesetzte Labormesszelle. Als „schlechteste Annahme“ wurde ein Spalt von 1 mm zwischen der HUM-Messzelle und dem Einlaufbereich angenommen. Das endgültige Modell ist in Abbildung A-1 gezeigt, zusammen mit dem diskretisierten Strömungsgebiet (s. Abbildung A-1b).



(a) *Diskretisiertes Strömungsgebiet der Labormesszelle I mit Membran und Sensorkammer*

(b) *Ansicht des verwendeten Gitternetzes. Sowohl die Kammer für den Sensor als auch die Membran selbst wurden mit einem strukturierten ICEM Mesh diskretisiert.*

Abbildung A-1.: Verwendetes numerisches Strömungsmodell der Labormesszelle *I*

Ausgehend von einem Netz mit 148 280 Knoten erfolgte zunächst nur die Modellierung der Strömung innerhalb der Messzelle, d. h. ohne Membran und Sensorkammer. Die Knotenzahl wurde dann sukzessive erhöht auf 332 964 Knoten und 537 275 Knoten. Anschließend erfolgte aus den Erfahrungen bei der Simulation der Wasserdampfdiffusion die Modellierung von Membran (69 984) und Sensorkammer (148 716) mit einem strukturierten ICEM Gitternetz und deren Verbindung mit dem Messzellennetz durch den GGI-Algorithmus. Im Besonderen stellte sich der eingebaute Spalt als problematisch bei der Modellierung heraus, da aufgrund der hohen Volumenströme im Unterdruck die Geschwindigkeiten bezogen auf die Dimension des Strömungsgebietes besonders hoch waren. Es traten mitunter hohe Courand-Zahlen auf, weshalb die Knotenzahl der Labormesszelle in diesem Bereich erhöht und damit das Gitternetz weiter verfeinert wurde. Das endgültige Modell wies deshalb eine Knotenzahl der Labormesszelle von 924 635 Knoten auf.

Bei der Modellierung der „idealen“ *Labormesszelle I* ohne Spalt (s. Abbildung A-1) wurde ebenfalls zunächst die nötige Gitternetzgröße für den Messzellenbereich ermittelt. Die Knotenzahl wurde hier jedoch schrittweise reduziert, bis auf eine Größe von 312 089 Knoten, was einem Fehler zu 882 020 Knoten von 1,2 % bzgl. der mittleren Geschwindigkeit in Strömungsrichtung entsprach.

Für beide Modelle wurden die Oberflächen als reibungsbehaftet definiert. Als verwendetes Fluid diente Luft bei 25 °C und 600 Pa, welches isotherm, ohne konvektive Einflüsse, durch den Strömungsbereich transportiert wurde. Die Ermittlung von Dichte und dynamischer Viskosität erfolgte über Gleichung 7.62. Als Randbedingung für den Strömungseintritt wurde ein Massenstrom gesetzt, der sich aus den jeweilgen Volumenströmen (10 Nl/h= 3,34 mg s^{-1}, 5 Nl/h, etc.) ergab; der Ausgang wurde mit einem gemittelten

relativen statischen Druck („relative average static pressure“) von 0 Pa beaufschlagt. Die Reynoldszahl bei der ermittelten höchsten Geschwindigkeit entsprach 23, weshalb die Einstellung einer laminaren Randbedingung für die Simulation erfolgte.

T_{ref}, [K]	p, [Pa]	$\dot{\mathrm{m}}_{ges}$, [mg s^{-1}]	Methode	Konvergenz-kriterium, Solver	Strömungs-zustand
298,15	101325	3,34	blend factor 1	10^{-5} RMS, double precision	laminar
298,15	101325	0,4	blend factor 1	10^{-5} RMS, double precision	laminar

Tabelle A-5.: Verwendete Randbedingungen für die Simulation von *Labormesszelle I*

Für das Membranströmungsgebiet wurde ein $\mathcal{OF}$-Faktor von 0,018 und eine Porosität von $\kappa = 3{,}5 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{m}^2$ gesetzt.

A-4. Messgeräte

Keithley Picoammeter 6485:

Firma: Keithley Instruments, Inc.
Anzeigenumfang: 5 1/2 Stellen

Messbereich	Auflösung	Genauigkeit	RMS Noise
2 nA	10 fA	0,4 % + 400 fA	20 fA
20 nA	100 fA	0,4 % + 1 pA	100 fA
200 nA	1 pA	0,2 % + 10 pA	1 pA
2 μA	10 pA	0,15 % + 100 pA	10 pA
20 μA	100 pA	0,1 % + 1 nA	100 pA
200 μA	1 nA	0,1 % + 10 nA	1 nA
2 mA	10 nA	0,1 % + 100 nA	10 nA
20 mA	100 nA	0,1 % + 1 μA	10 pA

PT-100 Temperatursensor:

Messbereich −100 °C bis +200 °C
Genauigkeit: 1/3 DIN $\pm 0{,}1°\mathrm{C} + \vartheta \cdot 0{,}002$
4-Leiter Sonde

Taupunktspiegel Michell S8000s Integrale

Messbereich −75 °C FP bis 40 °C FP
Genauigkeit: ±0,2 °C FP
Stabilität: ±0,2 °C FP
Wiederholbarkeit: < 0,05 °C FP
Ansprechzeit: 2 °C s^{-1} + Einschwingzeit

Absolutdrucktransmitter Pfeiffer Vakuum CMR-361

Messbereich	10 Pa bis 110000 Pa
Genauigkeit:	0,2 % of reading
Auflösung:	0,003 % full scale
Messprinzip:	Al_2O_3 Membran, kapazitiv

Absolutdrucktransmitter Vacuubrand VSK 3000

Messbereich	10 Pa bis 108000 Pa
Genauigkeit:	$\pm$100 Pa
Auflösung:	0.003 % full scale
Messprinzip:	Al_2O_3 Membran, kapazitiv

ALEXANDER KONCZ

PERSÖNLICHE DATEN

Geboren am 10. Dezember 1979
in Karl-Marx-Stadt

Nationalität Deutsch

Familienstand Ledig

BERUFLICHE STATIONEN

seit 2011 **Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Berlin**

Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Systemingenieur MASCOT-CAM
Systemingenieur AsteroidFinder (Fokalplatteneinheit)

2007–2011 **Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Berlin**

Dissertation
Dissertation mit dem Thema: *Entwicklung und Schaffung eines in-situ Feuchtemessgerätes für den Mars im Zusammenhang mit der ESA Mission ExoMars*

STIPENDIEN UND PRAKTIKA

12/2009–05/2010 **University of Alberta, Edmonton**

Stipendium Kanada
Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD).
Erstellung eines numerischen Computermodells eines in-situ Feuchtemessgerätes mittels CFD

05/2003–09/2003 **Andøya Rocket Range, Andøya**

Fachpraktikum
3D Visualisierung der sounding rocket "Hotel Payload" im Rahmen des gleichnamigen Projektes. Mitarbeit bei der Qualifizierung der Rakete.

STUDIUM

10/2000–12/2006 **Universität Stuttgart**

Diplom Ingenieur für Luft- und Raumfahrttechnik
Studium der Luft- und Raumfahrttechnik *Note: 1,9* ·
Hauptfächer: Raumfahrtsysteme, Thermodynamik der LRT ·
Diplomarbeit: *Grundlagen und Entwicklung eines auf dem coulometrischen Messprinzip basierenden miniaturisierten in-situ Feuchtemessgerätes für die Marsoberfläche*

SCHULE UND WEHRDIENST

09/1999–09/2000 **Gebirgsjägerbataillon 4./571**

Wehrdienst
Wehrdienst als Gebirgsjäger beim Gebirgsjägerbataillon 4./571 in Schneeberg

09/1994–07/1999 **Europäisches Gymnasium**

Abitur
Ablegen der allgemeinen Hochschulreife am Europäischen Gymnasium in Waldenburg

Schindler et al. 2012 Schindler, K.; Tschentscher, M.; Koncz, A.; Solbrig, M.; Michaelis, H.: An innovative concept for the AsteroidFinder/SSB focal plane assembly. In: Acta Astronautica 75 (2012), Seiten 51-62.

Koncz et al. 2010 Koncz, A.; Lorek, A.; Wernecke, R.: Characterisation of capacitive humidity sensors under Martian pressure and temperatures down to −120 °C. In: Proceedings Aquametry 2010, Seiten 289-296. MFPA Weimar. Aquametry 2010, 5.-7. Okt. 2010,Weimar, Deutschland.

Lorek et al. 2010 Lorek, A.; Koncz, A.; Wernecke, R.: Development of a gas flow independent coulometric trace humidity sensor for aerospace and industry In: Proceedings Aquametry 2010, Seiten 248-254. MFPA Weimar. Aquametry 2010, 5.-7. Okt. 2010, Weimar, Deutschland.

de Vera et al. 2010 de Vera, J. P. P.; Leya, T.; Lorek, A.; Koncz, A.; De La Torre Noetzel, R.; Kozyrovska, N.; Burlak, O.; Foing, B.: Photosynthesis and Its Implications for Space Research. In: LPI Contributions 1538 (2010), Apr., http://adsabs.harvard.edu/abs/2010LPICo1538.5139D

Koncz et al. 2009 Koncz, A.; Lorek, A.; Wernecke, R.; Schwanke, V.: Coulometrischer Sensor mit Wechselspannungsquelle / DLR. 2009. - Deutsche Patentanmeldung

Koncz et al. 2009 Koncz, A.; Lorek, A.; Wernecke, R.; Schwanke, V.; Möhlmann, D. T. F.: The ExoMars Experiment MiniHUM, 2007 (European Mars Science and Exploration Conference: Mars Express & ExoMars).-Poster

Berlin, den 12. Mai 2012

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, abgesehen von den in der Disseration ausdrücklich bezeichneten Hilfsmitteln und den Ratschlägen meines Betreuers Herrn Prof. Dr. Hans-Peter Röser. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungskommission vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Ich versichere, dass die eingereichte schriftliche Fassung der auf dem beigefügten Medium gespeicherten bzw. der elektronisch eingereichten Fassung entspricht.

Berlin 17.07.12

Ort/Datum

Alexander Koncz

Alexander Koncz