

## Abschlussbericht

# Wasserstofftaugliche Drucksensoren aus keramischen Sensorkörpern mit hochempfindlichen Sensorschichten

Förderkennzeichen	03ETB029A
Vorhabensbezeichnung	Wasserstofftaugliche Drucksensoren aus keramischen Sensorkörpern mit hochempfindlichen Sensorschichten
Teilvorhaben	Konzeptionierung und Erforschung von keramikbasierten Drucksensoren mit hochempfindlichen Sensorschichten bei hohen Wasserstoffdrücken
Kennwort	H2-DruckSens
Zuwendungsempfänger	Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes
Projektleiter	Prof. Dr. Günter Schultes
Laufzeit des Vorhabens	01.07.2020 bis 31.12.2022

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Prof. Dr. Günter Schultes  
htw saar  
Goebenstr. 40  
66117 Saarbrücken

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

I.

1. Aufgabenstellung

In allen Prozessen von der Wasserstoff-Erzeugung über Lagerung, Transport und Verbrauch in Brennstoffzellen sowie anderen Energiewandlern ist es erforderlich, den Druck von komprimiertem Wasserstoffgas zu überwachen, ggf. zu steuern oder zu regeln. Die erforderlichen Druckbereiche bei Wasserstoffapplikationen lassen sich grob in folgende Bereiche nach Tab. 1 einteilen. Durch die durchaus hohen Wasserstoffdrücke wird deutlich, dass ein Ein- und Durchdringen von Wasserstoff durch die Wahl geeigneter Materialien von vorne herein verhindert werden muss.

Applikation	Hochdruck	
	Nenndruck	Überlast/Berstdruck
Drucktanks PKW	750 bar bis 900 bar	1200 bar bis 1800 bar
Drucktanks LKW	325 bar bis 375 bar	750 bar bis 1000 bar
Hochdruck-Elektrolyse	100 bar bis 175 bar	250 bar bis 400 bar
Niederdruck-Elektrolyse	bis 10 bar	20 bar bis 35 bar
Verrohrung/Verteilung	bis 25 bar	50 bar bis 100 bar

Tab. 1 Druckbereiche für verschiedene Wasserstoffapplikationen

Die Entwicklung von verlässlichen, ausfallsicheren und kostengünstigen wasserstofftauglichen Hochdrucksensoren ist für die breite Anwendung im Mobilitätssektor zwingend notwendig. Dies ist schwierig und nur unzureichend gelöst, da Wasserstoff die Eigenschaft hat, Metalle, insbesondere dünne Stahlmembranen von Drucksensoren zu verspröden (Wasserstoffversprödung) sowie zu durchdringen (Wasserstoffpermeation) und durch chemische Reaktionen die Widerstandsstrukturen der Messbrücke zu beeinflussen, sodass verfälschte Messsignale entstehen. Das zu verwirklichende Konzept eines Drucksensors beinhaltet einen Verformungskörper mit einer Membran aus hochfester Keramik, deren Permeationsrate für Wasserstoff um viele Größenordnungen geringer ist als in Stahl [Serra\_05] und keine Versprödung erleidet. Dafür eignen sich wahrscheinlich Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) mit sehr guter Korrosionsbeständigkeit, sehr geringer Wasserstoffpermeation und hohem Isolationswiderstand sowie mit Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid ( $Y:ZrO_2$ ), ausgezeichnet durch sehr gute mechanische Eigenschaften und kleine Kristallitgröße sowie Mischkeramiken mit kombinierbaren Eigenschaften. Ein wesentlicher Punkt des Konzepts ist der Einsatz einer neu entwickelten hochempfindlichen Sensorschicht auf der sich nur sehr minimal elastisch verformenden Membran, um trotzdem ein druckproportionales elektrisches Sensorsignal zu erzeugen. Die verschiedenen piezoresistiven Sensorschichten aus der Arbeit der Forschungsgruppe, dienen zur hochempfindlichen Umwandlung der mechanischen Größen Druck, Kraft, Gewicht und Drehmoment in eine elektrische Widerstandsänderung. Ein Auswahlkriterium der einzusetzenden Sensorschicht ist ihre elektrische Stabilität gegenüber Wasserstoff. Eine integrierte eigensichere Elektronik verarbeitet die Rohsignale und stellt standardisierte Signale zur Verfügung. Die Komponenten und der gesamte Sensoraufbau werden für den Betrieb mit Wasserstoff entwickelt und optimiert. Fig. 1 zeigt in einer Bildfolge den geplanten Aufbau des Drucksensors zu Beginn des Projektes (ohne elektronische Schaltung und Gehäuse).

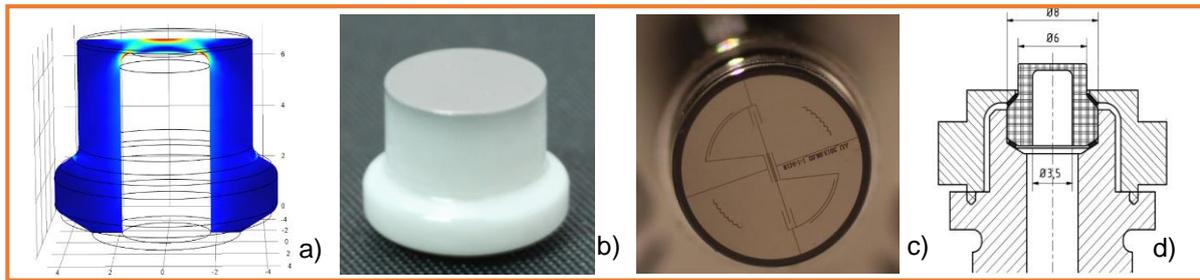


Fig. 1 Die Bildfolge zeigt die Konzeption des Drucksensors in verschiedenen Stadien.

- a) Finite-Elemente Modell des membranförmigen Sensors.
- b) Beschichteter Sensorkörper aus Hochleistungskeramik.
- c) Die per Laserstrukturierung erzeugte Wheatstone'sche Brückenschaltung in der Sensorschicht.
- d) Die Messzelle in einem Keramik-Stahl Verbund mit einem Grundkörper aus Stahl.

## 2. Voraussetzungen

Der Projektleiter und die Kooperationspartner sind mit der Drucksensorik sowie der Dünnschichttechnologie seit vielen Jahren vertraut und ausgewiesen.

## 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die drei Verbundpartner dieses Projektes können das Forschungs- und Entwicklungsziel mit der gesamten zu leistenden Arbeit und der späteren Wertschöpfungskette darstellen. Die Partner adressieren dabei folgende Schwerpunkte und Teilziele.

### MicroCeram

MicroCeram GmbH ist ein Hersteller anspruchsvoller Kleinteile aus technischen Keramikmaterialien. Die Firma wird die Keramik für die Sensorkörper entwickeln und die Sensorkörper fertigen. Die Entwicklungsziele der MicroCeram liegen einerseits in der Materialentwicklung einer hochfesten und wasserstoffdichten Keramik und andererseits in der Optimierung des Fertigungsverfahrens zur Herstellung der keramischen Drucksensorkörper. Beide Ziele sind sehr herausfordernd. Die Materialentwicklung bedeutet eine Steigerung der Biegespannungsfestigkeit auf den doppelten Wert – ausgehend von den Werten für  $Al_2O_3$ . Bei der Verfahrensentwicklung ist insbesondere die geringere Wandstärke der Druckmembran schwierig.

### JUMO GmbH & Co. KG

Die Firma JUMO ist einer der führenden Hersteller im Bereich der Temperatur- und Drucksensorik. Sie verfolgt mit diesem Projekt das Ziel, Sensorikprodukte für die Wasserstoffwirtschaft zu entwickeln, zu produzieren und zu vermarkten. Aktuell vorhandene Drucksensoren sind nach Kenntnisstand zu Beginn des Projektes nur bedingt für den Einsatz unter hohem Wasserstoffdruck geeignet. JUMO wird sich insbesondere mit der notwendigen Stahl-Keramik Verbindungstechnik, der Elektronik, dem Gesamtkonzept sowie der Gesamtbeurteilung auseinandersetzen.

#### htw saar

Für die Hochschul-Forschungsgruppe sind sehr interessante wissenschaftliche Fragestellungen zu bearbeiten. Sie behandeln die Umsetzung der in diesem Antrag skizzierten Ideen: (a) Einsatz von keramischen Werkstoffen als Material für Drucksensoren unter Wasserstoff-Hochdruck, (b) Verhalten verschiedener hochempfindlicher Schichtmaterialien bei Wasserstoff-Beaufschlagung, (c) Aufbau eines für Wasserstoffgas druckdichten Verbundes zwischen Keramik und Stahl. Diese Ideen und Vorarbeiten stammen im Wesentlichen aus der Forschungsgruppe; entsprechend ist das Ziel die Erforschung und Umsetzung dieser Konzepte. Das Projekt bedeutet für die Hochschule eine Kompetenzerweiterung auf dem Gebiet der erneuerbaren Energien, insbesondere für künftige Projekte der Wasserstoffnutzung.

#### **4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projektes**

Drucksensoren werden zur Messung des Drucks von Fluiden, also von Flüssigkeiten oder Gasen eingesetzt, meist als Elemente zur Regelung in technischen Anwendungen. Sie sind heute Standardkomponenten in der gesamten Industrie, beispielsweise in Einspritzanlagen für Verbrennungsmotoren, Klimaanlage, Industriesteuerungen sowie in Hydraulik- und Pneumatiksystemen. Das Spektrum der auf dem Markt angebotenen Drucksensoren ist sehr groß, einen Überblick gibt der AMA-Sensorik Fachverband [AMA\_14]. Zur Messung des Drucks wird eine Seite der Sensormembran dem Fluidruck ausgesetzt, während die andere Seite dem Atmosphärendruck (Relativdruck) oder einem Vakuum (Absolutdruck) ausgesetzt ist. Bei einer Druckdifferenz wird die Membran mechanisch ausgelenkt, was zur elektrischen Messung des Druckes genutzt werden kann. Weit verbreitet sind sowohl kapazitiv als auch resistiv arbeitende Messzellen. Man unterscheidet piezoresistive Si-MEMS-Drucksensoren mit Messbereichen bis zu einigen zehn bar für die Volumenmärkte von solchen für die allgemeine Industrie wie Maschinenbau, Verfahrenstechnik, Automatisierung und Medizintechnik. Drucksensoren für diese Industriezweige mit Endwerten von wenigen bar bis zu über tausend bar werden in drei Technologiearten produziert (siehe Fig. 2 a-c). Den Niederdruckbereich dominieren wiederum piezoresistive Si-Drucksensorchips mit einer Ölvorlage zur Übertragung des Drucks an den empfindlichen Chip. Für höhere Drücke nutzt man meist Stahlmembran-Drucksensorelemente. Diese werden mit Dünnschichtschaltungen versehen und zu robusten und korrosionsbeständigen Drucksensoren aufgebaut. Die dritte Art geht von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -keramischen Messzellen aus, welche mit Dickschichtschaltungen im vergleichsweise kostengünstigen Siebdruckverfahren beschichtet, bei hohen Temperaturen eingebrannt werden und bis etwa 100 bar Nenndruck (JUMO) eingesetzt werden. Fig. 2 a-c zeigt Abbildungen der drei Drucksensortechnologien. Beispiele für komplett gehauste Sensoren sind in Fig. 2 d - e wiedergegeben. Im Genauigkeits- und Zuverlässigkeitsniveau sind Dünnschicht- und piezoresistive Sensoren den Dickschichtsensoren überlegen. Bei den Drucksensorvarianten nach Fig. 2a und 2c sowie bei kapazitiv arbeitenden Sensoren werden die Messelemente mit Klebstoffen oder Dichtringen auf die Druckanschlüsse aus Stahl appliziert, wobei Leckagen - insbesondere für Wasserstoff - vor allem im Hochdruckbereich unvermeidbar sind. Diese Varianten sind daher ungeeignet für den allgemeinen Wasserstoffbetrieb. Keramische Messzellen aus Standard- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Material haben weitere Nachteile. Aufgrund des ho-

hen E-Modulwertes sind lediglich geringe Dehnungen möglich und dadurch nur äußerst geringe Signalspannungen. Weiterhin sind keine hohen Berstsicherheiten möglich, dadurch ist die Beanspruchung gegen Überlast sehr gering. Dies stellt bei Hochdruckanwendungen ein Sicherheitsrisiko dar. Besonders stark treffen diese Nachteile vor allem im Hochdruckbereich von 350 bar (LKW Drucktanks) oder 750 bar (PKW Drucktanks) zu. Die Standard  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -keramischen Messzellen werden üblicherweise mit Pasten durch Siebdrucktechnik beschichtet und eingebrannt. Sie weisen eine geringere Langzeitstabilität auf, verglichen mit anderen Technologien wie der Dünnschichttechnik.

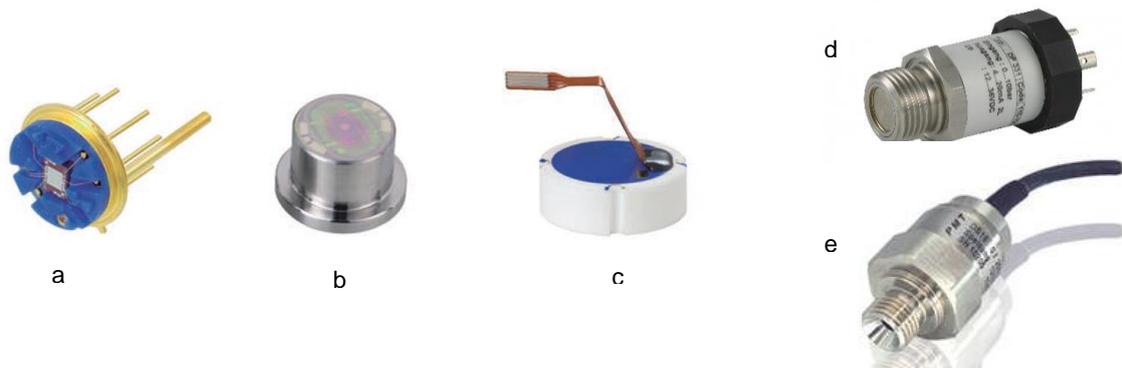


Fig. 2 Abbildungen der im Text vorgestellten Sensortechnologien.

a) Piezoresistiver Si-MEMS Druckmesschip auf Gehäuseträger, b) Stahlmembran-Druckmesszelle mit Dünnschicht-DMS, c) Keramikelement mit Siebdruck-Dickschicht DMS, d) Piezoresistiver Drucksensor mit frontbündiger Stahlmembran (Fa. Schmidt Messtechnik), e) Drucksensor mit Dünnschicht-Messzelle (Fa. PMT); Quelle für a,b,c: Wika, Elektronische Druckmesstechnik, Bibliothek der Technik, Band 323

Als noch am besten für Hochdruck-Wasserstoffanwendungen geeignet, gelten Messelemente aus Edelstahl (nach Fig. 2b), die mit dem Druckanschluss verschweißt sind. Üblicherweise wird für Druckmeselemente der Edelstahl 1.4542 bzw. 1.4548 (amerikanische Bezeichnung 17-4 PH) eingesetzt, da dieser Federstahl sehr gute messtechnische Eigenschaften wegen seiner hohen Festigkeit bis 1200 MPa aufweist. Bei Wasserstoffanwendungen neigt dieser martensitische Stahl mit tetragonal-raumzentrierter Gitterstruktur jedoch zum Ausfall durch Wasserstoffversprödung. Deswegen wird bei Wasserstoffanwendungen eine andere Edelstahlsorte genutzt, die als 1.4404 bzw. 1.4435 (amerikanische Bezeichnung 316L) bezeichnet wird [Schier\_14]. Dieser austenitische Stahl mit kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur gilt als resistent gegen Wasserstoffversprödung, hat jedoch geringere Festigkeiten von etwa 600 MPa und sehr geringe Dehngrenzen  $R_{P02}$  von 200 MPa, und zudem ähnlich hohe Permeationsraten für Wasserstoff. Die geringen Festigkeiten führen zu negativen Auswirkungen in der Druckhysterese. Bei den etablierten Federstählen liegen die Hysteresefehler bei 0,1 %. Bei den für Wasserstoff eingesetzten Stählen der 316L-Familie liegen diese weit darüber bei etwa 0,4%. Darüber hinaus zeigen sich Nachteile im Langzeitverhalten der Sensoren durch höhere zeitliche Driften. Daher kann der Einsatz von austenitischen Stählen nur als Zwischenlösung betrachtet werden. Allein unter messtechnischen Aspekten würde der Edelstahl 1.4404 bzw. 1.4435 niemals für Drucksensoren verwendet werden. Die für spezielle Drucksensorenanwendungen eingesetzten, als

Superlegierungen bezeichneten Nickel- bzw. Kobaltbasislegierungen mit außerordentlich hohen Festigkeiten bis 2300 MPa, haben dieses Hystereseproblem nicht, weisen jedoch ebenfalls hohe Permeationsraten für Wasserstoff auf [Michler\_16].

Wasserstoff kann also in Abhängigkeit von der Temperatur, dem anliegenden Wasserstoffdruck, der Membranstärke (üblicherweise zwischen 100 µm bis 1 mm) sowie der mechanischen und elektrischen Spannungen durch alle beschriebenen Stähle diffundieren und auf diese Weise die Sensorschichten des Drucksensors erreichen, chemisch verändern und die Widerstände beeinflussen. Dies macht sich unter anderem durch Signaldriften des Sensors bemerkbar, sie zeigen falsche Werte an und werden unbrauchbar.

Manche Hersteller empfehlen als Ausweg den regelmäßigen Austausch der Sensoren. Andere Hersteller beschichten die Membranen zusätzlich mit einer dünnen Goldschicht [STS\_22], weil die Permeation von Wasserstoff durch Gold sehr viel geringer ist. Dies wird sehr kritisch gesehen, da die Goldschicht auf der Medienseite fehlerfrei aufgetragen werden muss und nicht beschädigt werden darf. Alle Anbieter von Hochdrucksensoren für Wasserstoffapplikationen und einer EC79 Zulassung (Typgenehmigung für wasserstoffbetriebene Kraftfahrzeuge) setzen auf das Material 316L und nehmen die beschriebenen Nachteile, wie eingeschränkte Langzeitstabilität, geringe Festigkeiten und geringe Genauigkeitsklassen in Kauf. Für bisherige Nischenanwendungen ist die beschriebene Lösung akzeptabel. Sollen jedoch die Wasserstoffanwendungen von einer Nische zur breiten Anwendung entwickelt werden, ist eine grundsätzlich verbesserte Lösung für Drucksensoren notwendig. Wegen der um Größenordnungen geringeren Permeationsrate von Keramik [Serra\_05] verfolgen wir in diesem Projekt einen anderen Weg.

Das gesamte Gebiet der Drucksensorik zeichnet sich durch einen sehr hohen Stand der Technik aus, sowohl in der Patentliteratur als auch in der wissenschaftlichen Literatur. Die durchgeführte Patentrecherche ergab, dass keine relevanten Patent- und Schutzrechte existieren, die durch die Innovationen der Entwicklung verletzt werden könnten. Es sind verschiedene technische Umsetzungen bekannt und geschützt, welche den Einsatz von Aluminiumoxid-Keramiken und deren Herstellung beschreiben. So wird in der Offenlegungsschrift der Endress + Hauser GmbH mit der Schriftnummer DE 10 2008 064 654 A1 ein Verfahren zur Herstellung eines elastischen Körpers aus einer Aluminiumoxid-Keramik geschützt. Dieses Verfahren verwendet eine hochreine Tonerde zur Herstellung von elastischen Verformungskörpern, insbesondere Messmembranen. Die Patentschrift der Ceramtec AG mit der internationalen Veröffentlichungsnummer WO 2007/065914 A1 [Ceram\_07] beschreibt die Herstellung einer feinkristallinen Aluminiumoxid-Keramik zur vorrangigen Anwendung in der Prothetik und Dentaltechnik. Hierbei werden die Grünkörper durch ein spezielles Hochdruck-Spritzgießen hergestellt und dann durch heißisostatisches Pressen nachverdichtet. In der vorliegenden Vorhabensbeschreibung wird die Steigerung der mechanischen Eigenschaften von Aluminiumoxid durch die Anwendung der Ultraschalltechnologie zur optimalen Schichtung während des Ausgussprozesses erreicht. Durch die vorhandenen horizontalen Schwingungen am Extruder wird ein präzises Herabsinken der festen Bestandteile der Materialmischung bewirkt. Dadurch tritt die Flüssigkeit des Binders an die Oberfläche und es wird ein sehr homogener Schichtungsprozess der Keramik erzeugt. Der

anschließend optimierte Sinterprozess, sowie der heißisostatische Pressvorgang können die mechanischen Eigenschaften des Aluminiumoxids weiter positiv beeinflussen.

Die beiden genannten Dokumente der geschützten Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxid-Keramiken setzen als Grundlage andere Ausgangsmaterialien bzw. eine spezielle Formgebungstechnologie ein. Diese Beschreibungen können jedoch, aufgrund der Material-zusammensetzungen und technologischen Umsetzung nicht in einen direkten Vergleich mit der hier vorgestellten Entwicklung gebracht werden

#### **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Das Projekt wird in Zusammenarbeit mit folgenden Firmen und einer Hochschule durchgeführt.

- JUMO GmbH & Co. KG, Moritz-Juchheim Straße 1, 36039 Fulda
- MicroCeram GmbH, Ziegelstr. 9, 01662 Meißen
- Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes, htw saar, Sensorik und Dünnschichttechnik, Goebenstr. 40, 66117 Saarbrücken

## II.

### 1. Erzielte Ergebnisse des Projektpartners htw saar

Die Ergebnisdarstellung gliedert sich in folgende Abschnitte.

- 1.1 Langzeitversuche an kommerziell erhältlichen Drucksensoren
- 1.2 Verhalten verschiedener Sensor-Dünnschichten unter hohem Wasserstoffdruck und Temperatur
- 1.3 Konzept des Sensoraufbaus und Stahl-Keramik Verbindung, Dichtelemente
- 1.4 Sensorelemente aus keramischen Materialien und Berstversuche
- 1.5 Sensorschichten, Strukturierung und Optimierung der Wheatstone´schen Brückenschaltung
- 1.6 Integration einer Sensorsignal-Elektronik und Konstruktion des Komplettsensors
- 1.7 Drucksensoren aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grundkörpern und CrMn-Sensorschichten mit optimierten Eigenschaften. Aufbau und Test am Ende des Projektes.
- 1.8 Fazit

#### 1.1 Langzeitversuche an kommerziell erhältlichen Drucksensoren

Um die Signalstabilität von kommerziell erhältlichen Drucksensoren, die von den jeweiligen Herstellern für den Wasserstoffeinsatz ausgewiesen sind und entsprechend beworben werden, beurteilen zu können, wurden zu Beginn des Projekts zwei gleiche Dauerprüfstände aufgebaut und über die Dauer des Projektes betrieben (siehe Fig. 3). Während ein Prüfstand mit Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) als Referenz dient, wird der andere mit Wasserstoffgas ( $\text{H}_2$ ) betrieben. 7 verschiedene Drucksensortypen von 6 Herstellern mit Nenndrücken von 100 bar wurden erworben (je 2 Stück) und geprüft; jeweils ein Exemplar unter  $\text{N}_2$  und ein anderes Exemplar unter  $\text{H}_2$ .

Die Dauerprüfstände können jeweils 7 Sensoren an einem Druckrail aufnehmen, welches mittels Heizfolien temperiert werden kann. Zusätzliche Heizfolien an den einzelnen Sensoren gestatten eine individuelle Temperaturregelung auf die jeweils im Datenblatt der Sensoren angegebene zugelassene Höchsttemperatur. Die Speisespannung liegt dauerhaft an den Drucksensoren an.

Überprüft und notiert wird immer der Nullpunkt der Sensoren, jeweils nachdem Wasserstoffdruck aufgebracht und dann zur Datenaufnahme entspannt wurde. Die prozentualen Abweichungen der Nullpunktsignale von den Erstwerten sind über die Prüfdauer von etwa 2 Jahren in Fig. 4 aufgetragen, wobei die Beaufschlagung mit Wasserstoffdruck und Temperatur in unterschiedlichen Phasen erfolgt, die in Tab. 2 notiert sind. Von den Herstellern wird meist ein zulässiger Bereich der Nullpunktteranz von  $\pm 0,5\%$  angegeben. Die Bezeichnungen der Sensoren sind für diesen Bericht anonymisiert.

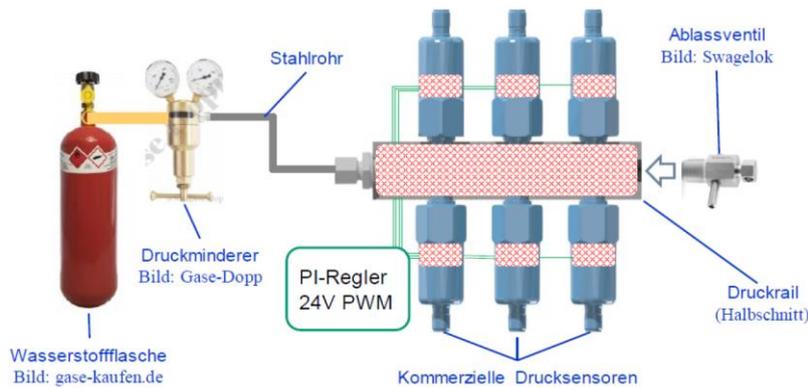
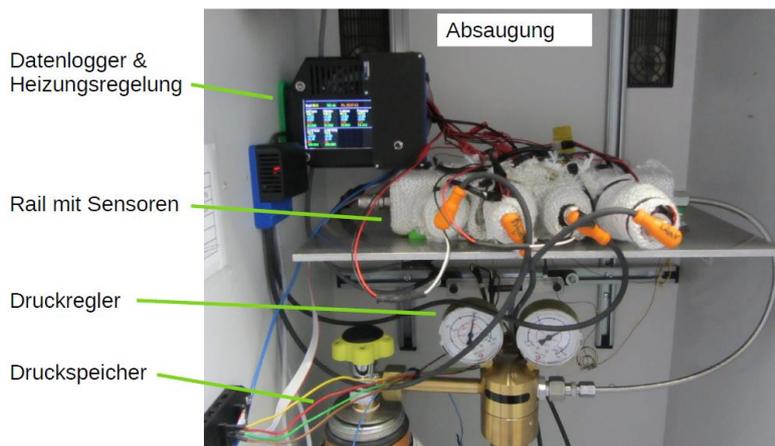


Fig. 3

a) Schematische Darstellung des Dauerprüfstandes. Die Drucksensoren werden mit 100 bar H<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> bei erhöhter Temperatur beaufschlagt. Die Temperatur der Sensoren kann über Heizfolien (rote Gitter) individuell geregelt werden.



b) Foto eines Dauerprüfstandes (Stickstoff) mit eingebauten Prüflingen. Zur thermischen Isolierung ist die Anordnung mit Isoliermatten umwickelt. Beim Wasserstoff-Prüfstand ist die Wasserstoff-Druckflasche außerhalb in einem benachbarten Gassicherheitsschrank untergebracht.

Phase	Startdatum	H <sub>2</sub> -Druck (bar)	statisch / dynamisch	Temperatur (°C)	Bemerkung
A	23.11.2020	100	statisch	RT	
B	24.04.2021	100	statisch	80	
C	02.06.2021	100	statisch	jeweils zul. max. Temp.	
D	22.09.2021	100	dynamisch	jeweils zul. max. Temp.	
E	27.01.2022	100	statisch	jeweils zul. max. Temp.	
F	11.07.2022	180 !	statisch Überlast	jeweils zul. max. Temp.	
G	05.02.2023	0	-	RT	

Tab. 2 Phasen der Wasserstoffbeaufschlagung. (RT = Raumtemperatur). Dynamisch bedeutet, dass etwa 4 mal pro Arbeitstag der Druck manuell abgelassen und wieder aufgebaut wurde. Die jeweils zulässige maximale Temperatur entspricht den Angaben auf den Datenblättern und reicht von 80°C bis 105°C.

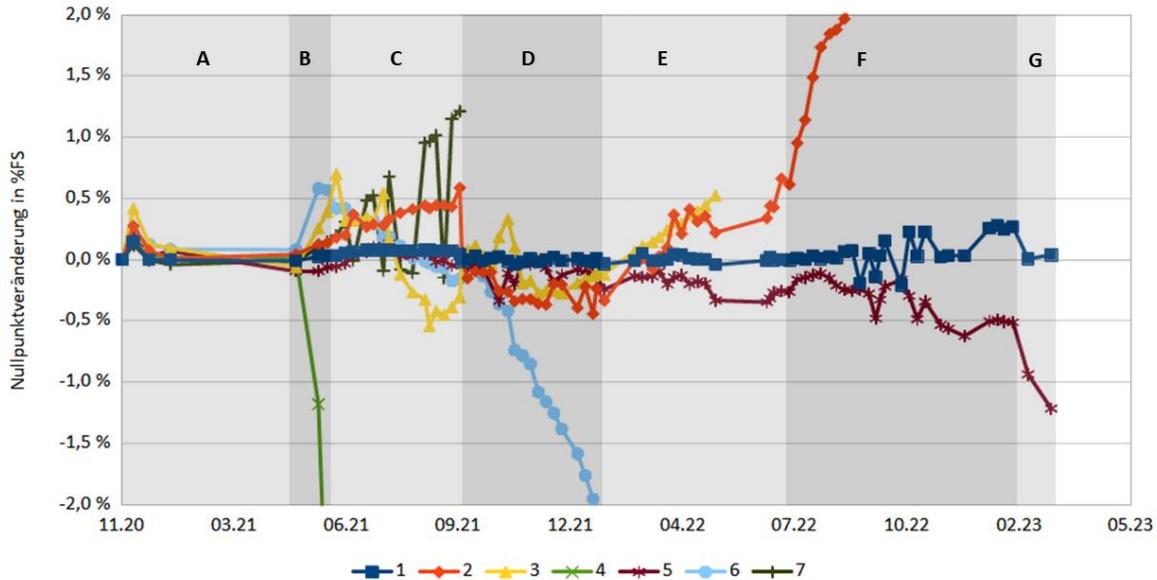


Fig. 4 Dauerversuch an kommerziellen Drucksensoren unter den Bedingungen (A – G) der Tab. 2. Jeder Datenpunkt repräsentiert eine Nullpunktmessung und deren Abweichung vom jeweiligen Erstwert. Die Sensoren (1 – 7) sind anonymisiert dargestellt.

Die Stabilität der Sensoren ist sehr unterschiedlich. Während in Phase A (100 bar statisch, RT) kein Sensor ausfällt, läuft der Nullpunkt eines Sensors gleich weg, nachdem Phase B (100 bar statisch, 80°C) begonnen wurde. Der Nullpunkt dieses Sensors läuft in der Folge an einen internen Anschlag von -25% und ist somit völlig unbrauchbar für Wasserstoffmessungen. Im Verlauf der nächsten Phasen versagen andere Sensoren. Lediglich ein einziger Sensor erfüllt auch noch nach Anlegen des laut Datenblatt erlaubten Überdrucks (Phase F) das Stabilitätskriterium für einen stabilen Nullpunkt. Die Referenzmessungen unter Stickstoff sind dagegen unauffällig, sodass die Instabilitäten und Ausfälle auf die Eigenschaften von Wasserstoff zurückzuführen sind.

## 1.2 Verhalten verschiedener Sensor-Dünnschichten unter hohem Wasserstoffdruck und Temperatur

In diesem Arbeitspaket wird das Verhalten verschiedener Sensor-Dünnschichten bei direkter Beaufschlagung mit hohem Wasserstoffdruck unter erhöhter Temperatur gemessen und verglichen. Auf dieses Weise möchten wir sicherstellen, dass eine möglichst Wasserstoff-unempfindliche Schicht eingesetzt wird. Zwar trennt die Membran des Drucksensors die Medienseite von den Dünnschichten, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass per Diffusion durch die Stahlmembran, durch Dichtungen oder von der anderen Seite Wasserstoff eindringt und möglicherweise den Schichten zusetzt.

Für diese Versuche steht ein Prüfstand für hohe Wasserstoffdrücke zur Verfügung. Wasserstoff aus einer Stahlflasche von 200 bar kann dazu mittels eines pneumatisch betriebenen Druckboosters auf max.

800 bar komprimiert werden. Für diesen Hochdruck wurde eine beheizbare kleine Probenkammer konstruiert, die einige Glasproben (fused silica) mit abgeschiedenen und strukturierten Dünnschichten aufnehmen kann (Fig. 5). Eine spezielle Glasdurchführung für diesen Druckbereich gestattet es, die Widerstandswerte der Proben auszuführen und zu messen. Auf diese Weise lassen sich Widerstandsänderungen von dehnungsempfindlichen Sensorschichten oder anderen Schichten aus verschiedenen Materialien über eine Zeitskala von Tagen testen. Es entstehen Messkurven wie beispielsweise solche der Fig. 6.

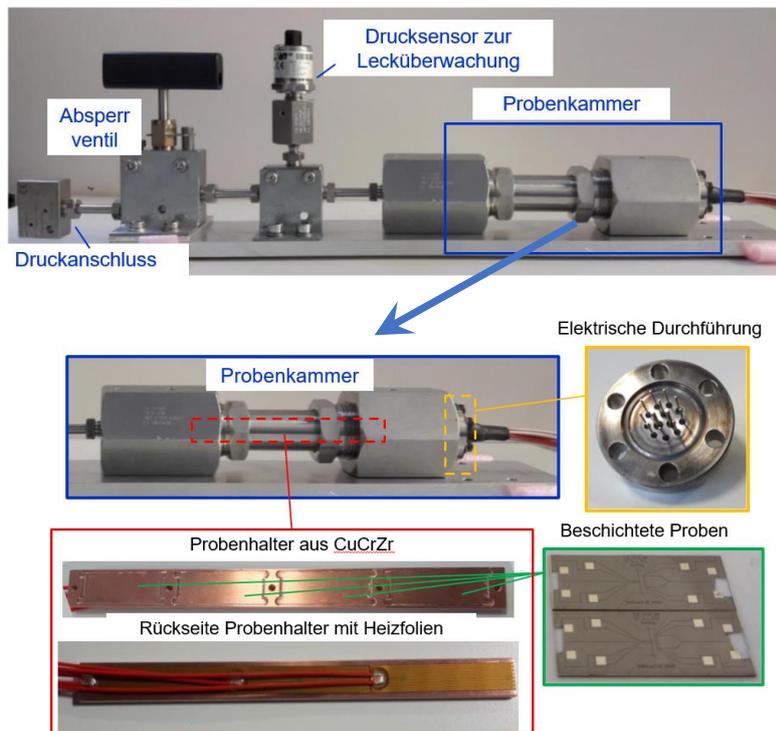


Fig. 5 Probenkammer mit Details für die Beaufschlagung mit Wasserstoffdruck bis 800 bar.

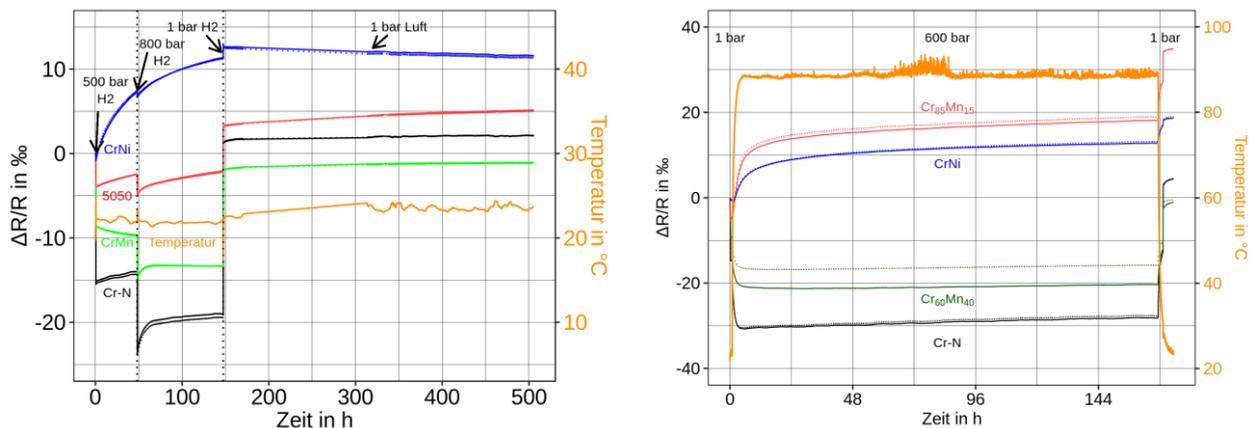


Fig. 6 Widerstandsänderungen (in Promille) bei Beaufschlagung mit Wasserstoffdruck.

Große Unterschiede im Stabilitätsverhalten unter Wasserstoff lassen sich feststellen. Folgende Dünnschichten wurden untersucht: CrNi, Cr-N, Cr<sub>85</sub>Mn<sub>15</sub>, Cr<sub>60</sub>Mn<sub>40</sub>, Ni<sub>50</sub>Cr<sub>50</sub>-C, Ni<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>-C und Ni<sub>90</sub>Cr<sub>10</sub>-C, Ni<sub>100</sub>-C und Cr. Eine sehr starke Widerstandsdrift ist bei der Ni<sub>100</sub>-C-Probe zu erkennen, die schnell mit einem Ausfall der Probe endet. Ursache für diesen Ausfall sind (geplatzte) Bläschen auf der Oberfläche der Dünnschicht, die auf den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM) der Fig. 7 zu sehen sind.

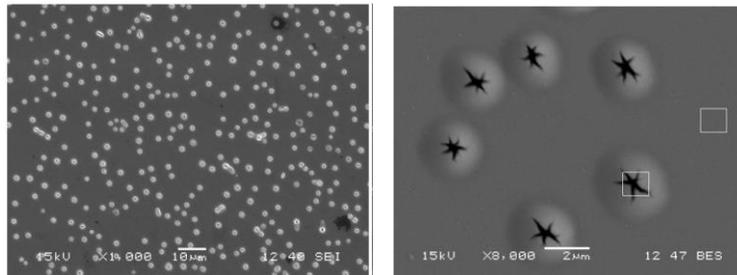


Fig. 7 Entstehung von Bläschen in einer Schicht aus Ni-C unter Wasserstoffdruck

Je geringer der Ni-Gehalt der Dünnschichten ist, desto kleiner sind die durch Wasserstoff induzierten Widerstandsdriften in den untersuchten Dünnschichten. Die bei kommerziellen Drucksensoren häufig eingesetzt Standardschicht aus CrNi weist eine höhere Widerstandsdrift auf als die Dünnschichten Cr-N und Cr<sub>60</sub>Mn<sub>40</sub> mit den besten Werten. Hier liegt der Nullrückkehrfehler nach 7 Tagen in 600 bar Wasserstoff bei knapp 0,5 % für Cr-N und ca. -0,1 % für Cr<sub>60</sub>Mn<sub>40</sub>. Diese beiden Schichten werden daher von uns präferiert und im weiteren Projektverlauf eingesetzt.

### 1.3 Konzept des Sensoraufbaus und Stahl-Keramik Verbindung, Dichtelemente

Das in Fig. 1 vorgestellte Grundkonzept eines Sensorkörpers aus geeignetem keramischen Material sowie dessen dichte Verbindung zu einem Stahl-Grundkörper wurde im Projektverlauf optimiert. Zunächst erfolgte eine FEM-Auslegung der Membrangeometrie für 250 bar Nenndruck, wobei die maximale Dehnung im Zentrum der Membran auf 0,04 % festgelegt wird (Fig. 8a) entsprechend einer Membrandicke von 0,45 mm bei einem angenommenen k-Faktor von 6. Verschiedene Varianten bezüglich der Sensorgröße sowie der Geometrie im Dichtbereich für die Anpressung eines Niederhalters durch Schweißung bzw. Verschraubung wurden erarbeitet. Auf Basis der gesammelten Erfahrungen ergab sich als Weiterentwicklung ein Keramik-Sensorkörper (Variante D), der sowohl für die Schweißvariante als auch für die Schraubvariante verwendet wird. Dazu wurde die Dichtungsseite und auch die seitliche Wandstärke angepasst (siehe Fig. 8b). Durch eine geringere Wandstärke im Schulterbereich kann die Einleitung der Anpresskraft weniger außer mittig und damit direkter zur Abdichtung erfolgen. Bei der Verwendung von Keramikelementen aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kam es teils zu Brüchen an der Schulter, die vermutlich durch Spannungsspitzen nach Temperaturwechseln mit und ohne Druckbelastung auftraten. Dagegen helfen dünne (25-50 μm) Ausgleichsscheiben aus Kunststoff (PTFE oder PI) zwischen den Kontaktflächen. Fig. 8c zeigt den schematischen Aufbau im Schnitt. Seit Verwendung der Ausgleichsscheiben kam es zu keinerlei Brüchen an den Wandungen mehr.

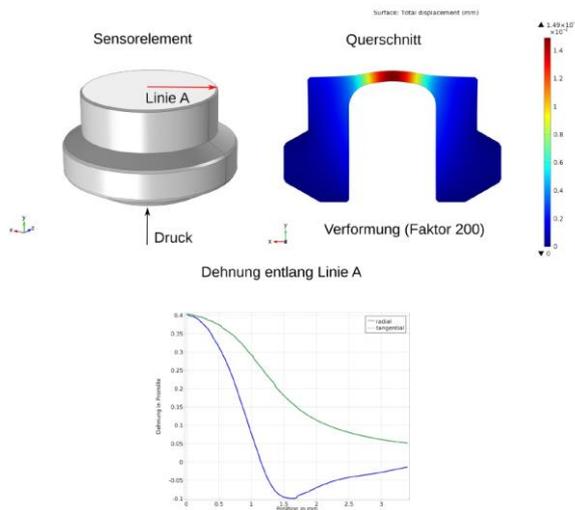


Fig. 8a FEM-Simulation des Sensorelements



Fig. 8b Verschiedene Geometrievarianten A, B, D

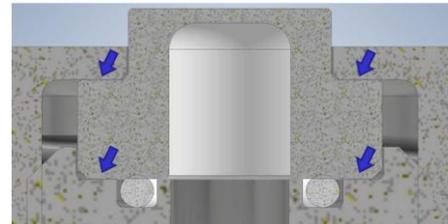


Fig. 8c Schnittdarstellung der zwischen dem Stahlgrundkörper fixierten Keramik mit PTFE-Dichtring in der Nut. Die blauen Pfeile kennzeichnen die eingebrachten Ausgleichsscheiben aus Kunststoff.

Eine weitere Reduktion der Spannungen gelingt durch einen schraubbaren Niederhalter aus einem Stahl mit geringerem thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Fig. 9). Der Ausdehnungskoeffizient liegt mit 11 ppm/k näher an dem Koeffizienten von ATZ (9 ppm/K) und  $Al_2O_3$  (7,5 ppm/K). Die Nut wurde weiter nach innen versetzt, um im Zusammenspiel mit einer Dichtung mit geringerem Innendurchmesser die druckbelastete Fläche und die hieraus resultierenden Kräfte zu verringern. Dies bedeutet ebenfalls eine verkleinerte, gegen Wasserstoff zu dichtende Fläche.

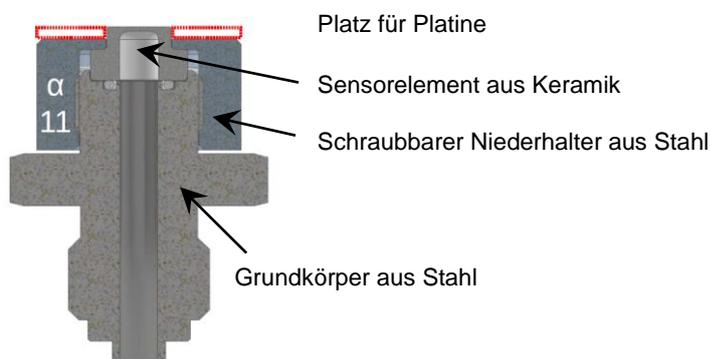


Fig. 9 Schnittdarstellung der Konstruktion mit Sensorelement, Niederhalter und Grundkörper.

Die Dichtigkeit des Verbunds wird über den Druckverlust mittels eines Druckcontrollers (Wika CPC 8000) mit Stickstoff als Medium bestimmt. Typischerweise ergeben sich Leckraten etwa  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar l/s. Um die Dichtigkeit der Sensoren zu verbessern, erfolgt zukünftig eine Nachbehandlung der Dichtflächen auf Seiten des Keramikelements, welche aufgrund von Riefen in Radialrichtung als Schwachstelle identifiziert wurde. In Versuchen mit verschiedenen Abdichtungen wurde eine Abdichtung mit einer minimalen druckbelasteten Fläche und damit minimalen Gegenkräften als besonders vorteilhaft ermittelt. Aufgrund der Rotationssym-

metrie fiel die Wahl daher auf einen O-Ring mit minimaler Schnurstärke, dessen minimaler Innendurchmesser durch die Bohrung auf der Unterseite der Druckmembraneometrie vorgegeben ist. Als Material wurde hinsichtlich Medienbeständigkeit und anderer Vorgaben zunächst PTFE oder FKM gewählt. Diese Abdichtung hat sich in Berstprüfungen bis 1200 bar sowie verschiedenen thermischen Belastungen während der Sensorprüfungen bisher im Einsatz bewährt. Das Anzugsdrehmoment zum Festschrauben des Niederhalters (Kappe) muss in einem gewissen Bereich gehalten werden. Zu kleine Werte führen zu erhöhten Leckraten, während bei zu hohen Momenten die Gefahr besteht, das Sensorelement zu beschädigen. Bewährt hat sich ein Anzugsmoment von etwa 7,5 Nm.

Bei der Messung mehrerer Sensoren mit eingebauten PTFE-Dichtringen wurden allerdings wiederholt Versätze und Sprünge des Sensornullpunktes gemessen. Diese Sprünge verschwinden auch nach thermischem und mechanischem Einfahren der Sensoren nicht und traten nahezu immer bei Temperaturwechseln von 15 °C bis 35 °C in Kombination mit Lastwechseln auf. Bei Sensoren mit eingebauten Dichtringen aus FKM oder metallischen C-Ringen konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden. In der Literatur ist bekannt [Blu\_18], dass PTFE eine Kristallitumwandlung (triklin zu partiell geordnet hexagonal) bei 19°C besitzt. Diese Umwandlung geht mit einer starken Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 150 ppm/K auf 1000 ppm/K einher. Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ist diese Umwandlung für die beobachteten Sprünge der Nullpunkte verantwortlich. Deshalb erweisen sich Dichtringe aus FKM als die bessere Lösung.

#### 1.4 Sensorelemente aus keramischen Materialien und Berstversuche

Mit dem Projektpartner Ceramaret konnten verschiedene Keramikwerkstoffe festgelegt werden aus denen Sensorkörper hergestellt und eingehend untersucht wurden. Die Darstellung der keramiktechnischen Details obliegt der Fa. Ceramaret. Tabelle 3 zeigt die eingesetzten Materialien und Ergebnisse bezüglich einer Oberflächenanalyse durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Bersttests, die an einem hydraulischen Druckprüfstand ermittelt wurden. Angegeben ist der Mittelwert aus Prüfungen von jeweils bis zu 10 Exemplaren.

Keramik	Typische Porengröße (µm)	Porosität	Berstdruck (bar)
AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99,94%	15	hoch	490
AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99,97%	3	gering	735
AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99,97% HIP	3	gering, längliche Poren	860
ZTA 80/20	10	sehr hoch	625
ZTA 80/20 HIP	10	hoch, längliche Poren	710
ATZ 85/15	/	keine	1100

Tab. 3 Eingesetzte Keramikwerkstoffe und Ergebnisse an Sensorelementen. Das bevorzugte Material ist eingerahmt.

Wie der Tab. 3 zu entnehmen ist, handelt es sich um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sorten mit unterschiedlicher Reinheit, sowie den Mischwerkstoffen ZTA (Zirconia Toughened Alumina) und ATZ (Alumina Toughened Zirconia). Aus vorgepresstem Material wurden Grünlinge durch spanenden Bearbeitung hergestellt. Nach dem Sinterprozess wurde bei den mit HIP (Heiisostatisches Pressen) gekennzeichneten Chargen eine Nachverdichtung durchgeführt.

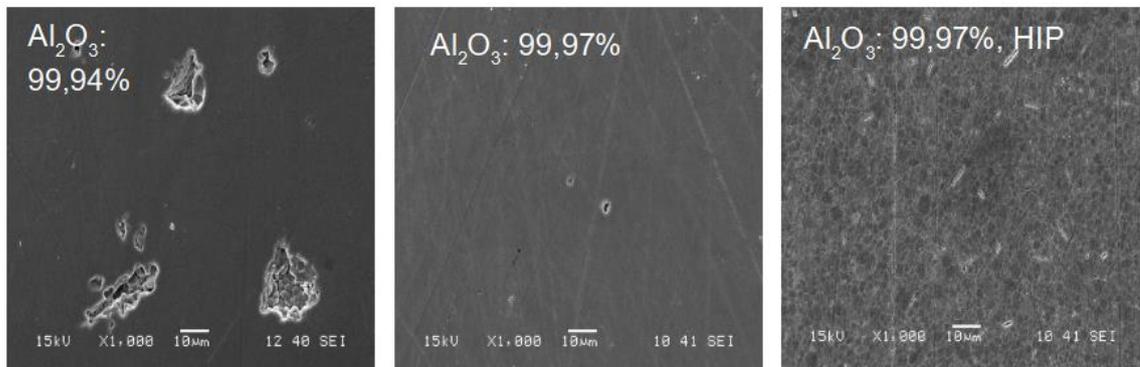


Fig. 10 Typische Oberflächenbeschaffenheiten von Sensormembranen aus den eingesetzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikwerkstoffen. Als Porengrößen können ermittelt werden: 15  $\mu\text{m}$  (linkes Bild), 3  $\mu\text{m}$  (Mitte).

Der Berstdruck soll nach Absprache der Projektpartner bei mindestens dem 3-fachen des Nenndruck liegen, also bei > 750 bar. Somit kommt laut Tab. 3 lediglich das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit sehr hoher Reinheit mit HIP-Nachverdichtung (eingerahmt) sowie das ATZ-Material in Frage. Eine Auslagerung in Wasserstoff unter 600 bar bei 80°C für 1 Woche ändert die Berstwerte im übrigen nicht.

Die Oberflächen der von Ceramaret gefertigten Keramikelemente wurden mittels REM und taktilem Profilometer untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Elemente aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 99,97% Reinheit und die Elemente aus ATZ 8515 Mittenrauwerte ( $R_a$ ) von weniger als 20 nm besitzen. Die gemittelte Rautiefe ( $R_z$ ) liegt zwischen 50 nm und 350 nm. Die Oberflächen zeigen zudem nur sehr wenige kleine Poren ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder keine Poren (ATZ) und sind daher gut für Dünnschichten von weniger als 200 nm Dicke geeignet. Um die Eignung der Materialien zu überprüfen, wurden einige Keramikzellen mit einer Dünnschicht aus Cr-N beschichtet, funktionsfähige Drucksensor-Prototypen aufgebaut und diese auch charakterisiert. Neben den typischen Sensorkennwerten wie Empfindlichkeit, Linearitätsfehler, Hysteresefehler und Kriechfehler wurde auch eine mögliche, durch die Keramik verursachte Sauerstoffionenleitfähigkeit, überprüft. Bezüglich der Kennwerte zeigte ATZ die höchste Empfindlichkeit (wegen des relativ geringen E-Moduls) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die geringsten Hysterese- und Kriechfehler. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Keramiken mit  $\text{ZrO}_2$ -Anteil, also ZTA 8020 und ATZ 8515 eine Sauerstoffionenleitfähigkeit aufweisen. Diese Sauerstoffionenleitfähigkeit führt dazu, dass die Sensoren beim Betrieb mit einer DC-Spannung in Abhängigkeit der Temperatur mehr oder weniger schnell zerstört werden. Beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist dies nicht der Fall. Um die Sensoren aus ZTA 8020 und ATZ 8515 betreiben zu können, ist es deshalb notwendig, eine isolierende Sperrschicht auf die Keramiken aufzubringen oder eine AC-Speisespannung [Mat\_19 und Mat\_19b] zu verwenden. Da Sensoren aus ATZ-Keramik außerdem um eine Größenordnung höhere Kriech- und Hysteresefehler zeigen als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wurde im Folgenden ausschließlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt, in Tab. 3 durch den Rahmen markiert.

Im weiteren Verlauf des Projektes, hat der Projektpartner Ceramaret ein Spritzguss-Werkzeug herstellen lassen und aus dem bevorzugten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoff eine Charge Sensorelemente hergestellt. Allerdings lagen die geprüften Berstwerte nach der HIP-Nachverdichtung nur bei etwa 400 bar, also nicht einmal der Hälfte der entsprechend als Grünling hergestellten Teile aus Tab. 3. Der Grund für diese verminderte Berstwerte ist unbekannt. Deshalb stammen die weiter unten dargestellten optimierten Sensoren aus der in Tab. 3 eingerahmten Charge des Werkstoffs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 99,97 % mit HIP-Nachverdichtung, also aus mechanisch bearbeiteten Grünlingen.

### 1.5 Sensorschichten, Strukturierung und Optimierung der Wheatstone'schen Brückenschaltung

Aufgrund der geschilderten Ergebnisse bezüglich der Stabilität verschiedener Sensorschichten im Kontakt mit Wasserstoff kommen für den weiteren Aufbau von Sensoren Dünnschichten aus Cr-N sowie  $\text{Cr}_{60}\text{Mn}_{40}$  zum Einsatz. Beide Schichtmaterialien zeigen höhere Dehnungsempfindlichkeiten für die ursächlich ein antiferromagnetischer Ordnungszustand der Leitungselektronen (eine Spindichtewelle) verantwortlich ist. Die Forschung und Entwicklung solcher Sensorschichten wird in einem parallel laufenden und von der DFG geförderten Projekt betrieben und veröffentlicht [Schw\_21, Schw\_22]. Im H2-DruckSens-Projekt werden diese Schichten angewandt und die Sensoreigenschaften charakterisiert. Die Dünnschichten werden mittels eines Ultrakurzzeitlasers nach einem vorgegebenen Layout strukturiert. Alsdann kann das Sensorelement gemäß Fig. 11 eingebaut und kontaktiert werden.

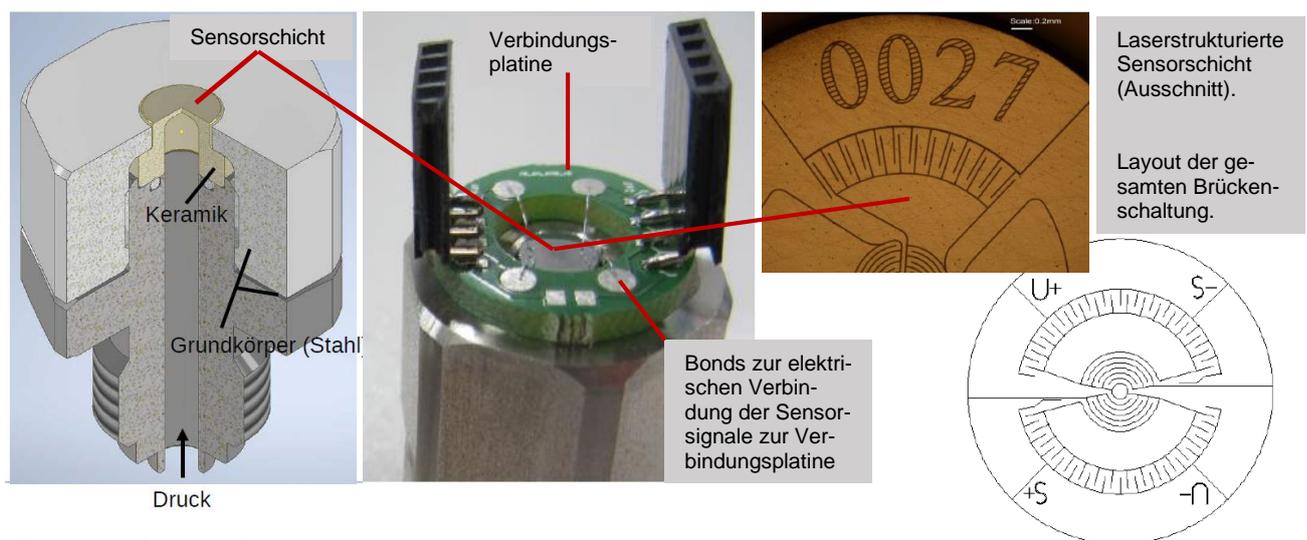


Fig. 11 Aufbau des Drucksensors. Auf der Membran des keramischen Sensorelements befindet sich die Dünnschicht, die entsprechend eines Brückenlayouts strukturiert ist. 4 Bondkontakte verbinden die Sensorebene mit einer Verbindungsplatte. Von dort werden die Signale weitergeführt.

In diesem Zustand werden die Rohsignale der Sensoren mittels eines Druckprüfstands (mit Stickstoffgas) charakterisiert, indem Werte wie Nullpunkt, Empfindlichkeit, Linearität, Hysterese, Kriech- und Driftverhalten bestimmt werden. Ein Häuserohr und eine Buchse zum Ausführen der Signale dient zum Schutz der Anordnung (siehe Fig. 12).



Fig. 12 Gekapselte Drucksensor-Prototypen ohne sensornahe Elektronikschaltung. In diesem Zustand können die Rohsignale charakterisiert werden.

Die Erzeugung der Dünnschichten hat leider unter einem schwerwiegenden Defekt der eingesetzten Sputteranlage gelitten, da eine zentrale Komponente der Anlage, die Substrateinheit über insgesamt ein Jahr nicht richtig einsetzbar war. Die Reparatur durch den Hersteller hat sich aufgrund diverser Schwierigkeiten, bedingt durch Verzögerungen in der Corona-Pandemie sehr hingezogen. Insofern konnten die Schichten nicht mit den richtigen Parametern hergestellt werden, da die Substrateheizung nicht funktionierte. Die ersatzweise hergestellten Schichten aus  $\text{Cr}_{60}\text{Mn}_{40}$  („kalter Sputterprozess“) weisen zum Teil hohe Streuungen des Nullpunktes und des  $\text{Tk}_0$ -Fehlers und auch ungünstigere Sensoreigenschaften. Allerdings konnte ein beträchtlicher Beitrag zu den Streuungen auch auf die verwendeten Layouts für die Messbrücken in Verbindung mit der Laserstrukturierung zurückgeführt werden. Die Messbrücken der Fig. 13 (siehe auch [Goe\_13 und Goe\_13b]) zeigen zwei Beispiele für Anordnungen der Messbrücke. Das linke Layout nutzt im Zentrum die tangentielle Dehnung und am Rand die negative radiale Stauchung zur Erzeugung des Sensorsignals, während das rechte Layout ausschließlich radiale Dehnungen und Stauchungen nutzt. Da nun der Laserspot des Ultrakurzzeitlasers zur Ablation der Schichten keine ideale Kreisform hat, sondern ellipsenförmig ist, hat dies zur Folge, dass im rechten Layout wesentlich weniger Streuungen auftreten, da hier die Laserbahnen ausschließlich in eine Richtung verlaufen. Dies wirkt sich auch auf den  $\text{Tk}_0$ -Fehler aus, der im Fall des rechten Layouts lediglich ein Zehntel ( $0,7 \mu\text{V}/\text{K}$ ) beträgt. Zum Teil werden folglich solche Streuungen durch ein Artefakt der Laserstrukturierung verursacht und würden bei der üblicherweise genutzten Strukturierung durch Fotolithographie nicht auftreten.

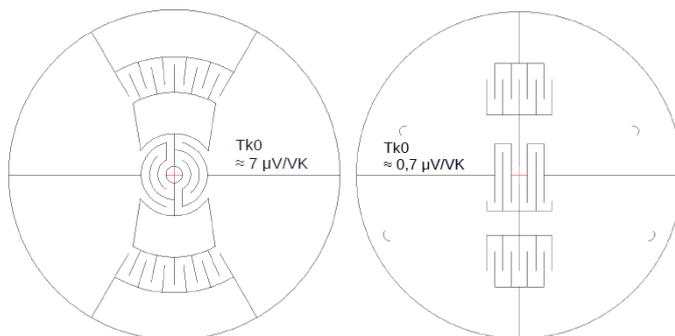


Fig. 13 Zwei Layouts der Wheatstone'schen Messbrücken für eine Drucksensormembran. Durch die Laserstrukturierung werden stark unterschiedliche Streuungen und  $\text{Tk}_0$ -Fehler gemessen.

### 1.6 Integration einer Sensorsignal-Elektronik und Konstruktion des Komplettsensors

Für die eigenen Sensoren wird der im Folgenden beschriebene und in Fig. 14 dargestellte Gesamtaufbau konstruiert. Auf die Schraubkappe der Sensoren wird ein 3D-gedruckter Platinenträger (türkis) geklebt, auf den wiederum Lötstützstellen geklebt sind. Die Kontaktierung der Dünnschicht von den Keramikelementen erfolgt durch Aluminium Dickdraht-Bonds zu Lötstützstellen auf einen Platinenträger. Hier werden isolierte Schaltdrähtchen angelötet und auf die von Jumo zur Verfügung gestellte Ceros-Platine (hellgrün) geführt und angelötet. Die Dünnschicht ist mit Silikon abgedeckt und durch Wärmeleitpaste bzw. Wärmeleitkleber thermisch an den Temperatursensor des ICs (schwarz) auf der Ceros-Platine gekoppelt. Das Sensorsignal-IC führt einen Nullpunktsabgleich, einen Linearitätsabgleich und eine Temperaturkompensation durch und gibt ein kompensiertes digitales Signal aus. Das digitale Ausgangssignal wird von dem weißen Stecker auf der Ceros-Platine über ein Kabel zur Glasdurchführung geleitet und kann hier abgegriffen werden. Die Glasdurchführung ist mit einem 3D-gedruckten Zwischenstück (blau) verklebt, das wiederum an das als Kapselung fungierende Stahlrohr geklebt ist. Am unteren Ende ist das Stahlrohr mit dem Grundkörper verschweißt.

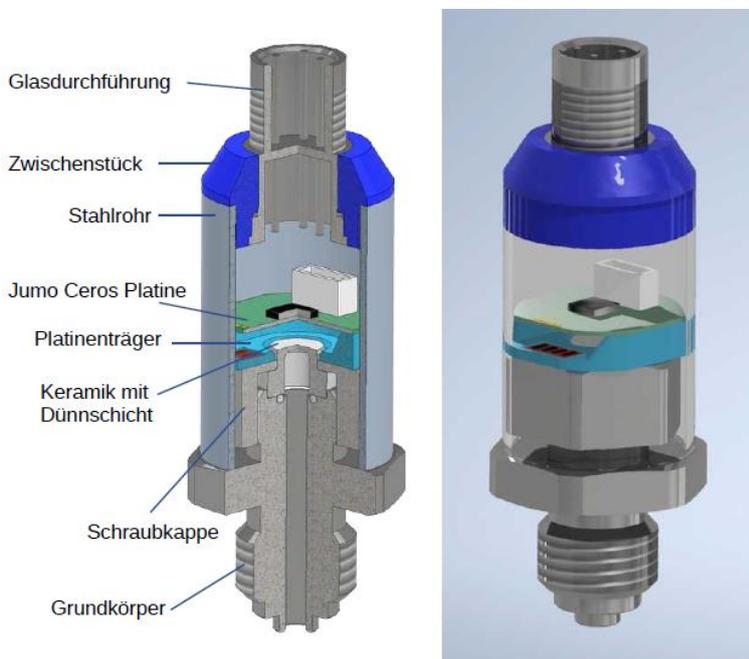


Fig. 14 Der Gesamtaufbau des Drucksensors. In der Schnittdarstellung ist das Sensorelement und die Platine für die sensornahere elektronische Kompensation und Signaldigitalisierung (Ceros-Platine) zu erkennen.

4 Prototypen gemäß Fig. 14 konnten mit Sensorschichten aus Cr-N aufgebaut und in den laufenden Dauerversuch eingebaut werden. Die Sensoren im Stickstoffaufbau (Nr.125, Nr.126) verhalten sich stabil. Bei den Sensoren im Wasserstoffaufbau (Nr.123, Nr.127, siehe Fig. 15) zeigte sich zu Beginn ein hoher Fehler der Nullpunkte von über 1 %FS. Dieser Fehler konnte auf Schwingungen der Temperaturregelung von bis zu 2 °C zurückgeführt werden, die die Kompensation der Temperaturfehler (TK0s) mittels der Ceros-Platine stark verfälschten. Nach Optimierung der Temperaturregelung (07.2022 in Fig. 15) sind die Nullpunkte der Sensoren stabil. Fig. 15 zeigt die Stabilität dieser zwei Sensoren im Wasserstoff-Dauerversuch; zur Erklärung der Phasen (E, F, G) dient wieder die Tab. 2.

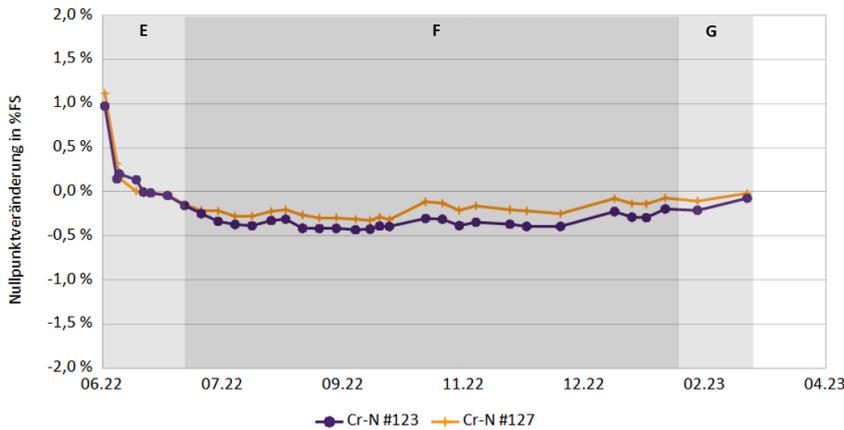


Fig. 15 Zwei komplett aufgebaute Drucksensoren mit integrierter Ceros-Elektronik. Die Sensoren bestehen aus Cr-N-Schichten, #123 mit FKM-Dichtung und #127 mit PTFE-Dichtung.

Die Ceros-Platine harmoniert gut mit den aufgebauten Sensoren. Es wird eine deutliche Verbesserung der Kennwerte erreicht. Wenn die Nullsignale der Sensoren allerdings zu hohe negative Werte besitzen funktioniert die Kompensation nur eingeschränkt, zeigt aber ebenfalls deutliche Verbesserungen. Als Beispiele für die Wirkung der Temperaturkompensation durch die Sensorelektronik sind in der Fig. 16 die TK-Nullpunkt (TK0) und die TK-Kennwert (TKC) die Fehler vor und nach der Korrektur gezeigt. Die Kompensation wirkt sehr deutlich und ist den getesteten kommerziellen Sensoren ebenbürtig.

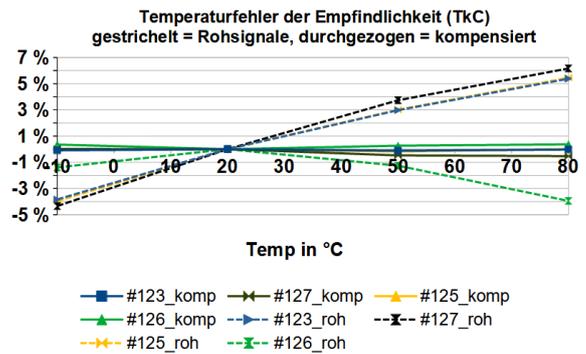
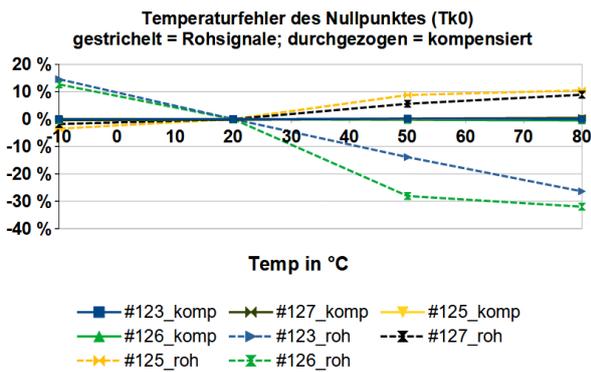


Fig. 16 Kompensation der temperaturbedingten Fehler durch die sensornaher Ceros-Elektronik. Sowohl der Fehler des Nullpunktes TK0 (linkes Diagramm) als auch der der Empfindlichkeit TKC (rechtes Diagramm) lassen sich gut kompensieren. Die durchgezogenen Linien nahe der Nulllinie repräsentieren die Werte nach der Korrektur.

### 1.7 Drucksensoren aus $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grundkörpern und CrMn-Sensorschichten mit optimierten Eigenschaften. Aufbau und Test am Ende des Projektes.

Erst kurz vor Ende des Projektes konnten die jeweils besten Lösungen aller oben geschilderten Teilaufgaben verwandt werden, um Drucksensoren aufzubauen und zumindest erste Test durchzuführen. Eine aufwendige Reparatur der Sputteranlage mit coronabedingten Lieferschwierigkeiten hat zu einer langen zeitlichen Verzögerung geführt. Für einen kompletten Aufbau inklusive Elektronik und Gehäusung reichte die Zeit nicht mehr. Deshalb konnten leider auch keine Dauertests an den finalen eigenen Sensoren durchgeführt werden.

Die optimierten Drucksensoren (ohne sensornahe Ceros-Elektronik) sind wie folgt aufgebaut: Sensorkörper aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die als Grünling mechanisch bearbeitet wurden, gesintert mit HIP-Behandlung (siehe Tab.3). Beschichtung mit etwa 240 nm  $\text{Cr}_{60}\text{Mn}_{40}$  Dünnschicht. Verwendung der Brückegeometrie (siehe Fig. 13, rechts). Verwendung von FKM-Dichtungen zwischen Stahlgrundkörper und Keramik. 5 Sensoren wurden nach dem Aufbau unter Druck und verschiedenen Temperaturen charakterisiert, wobei Rohdaten aufgenommen wurden. Die Sensoren zeigen exzellente Werte über den gesamten gemessenen Temperaturbereich von  $-10^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$ . Einige Linearitäts- und Hysteresemesskurven sowie Kriechmessungen sind in der Fig. 17 wiedergegeben. Während der Messung wird nach Stabilisierung auf die jeweilige Temperatur schrittweise der Druck bis 250 bar erhöht und wieder gesenkt; aus den Abweichungen von der idealen Geraden ergeben sich die Linearitäts- und Hysteresefehler. Alsdann bleibt der Druck für 30 min konstant (Kriechmessung) und dann nochmals bei 1 bar für 30 min (Entlastungskriechen), wobei sich der Nullrückkehrfehler ergibt. Die Sensoren haben Kennwerte von etwa 2,7 mV/V unter 250 bar, die mit steigender Temperatur leicht fallen, von z.B. 2,775 mV/V bei  $-10^\circ\text{C}$  bis 2,678 mV/V bei  $80^\circ\text{C}$ . Dies zeigt die Kompensationsfähigkeit der verwendeten Dünnschicht, deren abnehmende Empfindlichkeit (neg. TKk) die zunehmende Empfindlichkeit der Sensorkörper (geringer werdendes E-Modul) zu kompensieren vermag. Wir gehen davon aus, dass die hier vorhandene Überkompensation durch Parameteroptimierung des Beschichtungs- und Temperprozesses auf nahezu Null verbessert werden kann. Die gemessenen Fehler der Linearitäts-, Hysteres- und Kriechkurven sowie die Nullpunktrückkehrfehler liegen unter 0,05 %FS. Auch der Temperaturkoeffizient des Nullpunktes, TK0 ist mit etwa  $\pm 0,005$  %FS/K äußerst gering. Alle angegebenen Werte sind Rohdaten also nicht durch eine nachfolgende Elektronik korrigiert.

**Linearitäts- und Hysterese- Messungen  
von 0 bis 250 bar**

**Kriechmessungen bei 250 bar  
Entlastungskriechen bei 0 bar  
über 30 min**

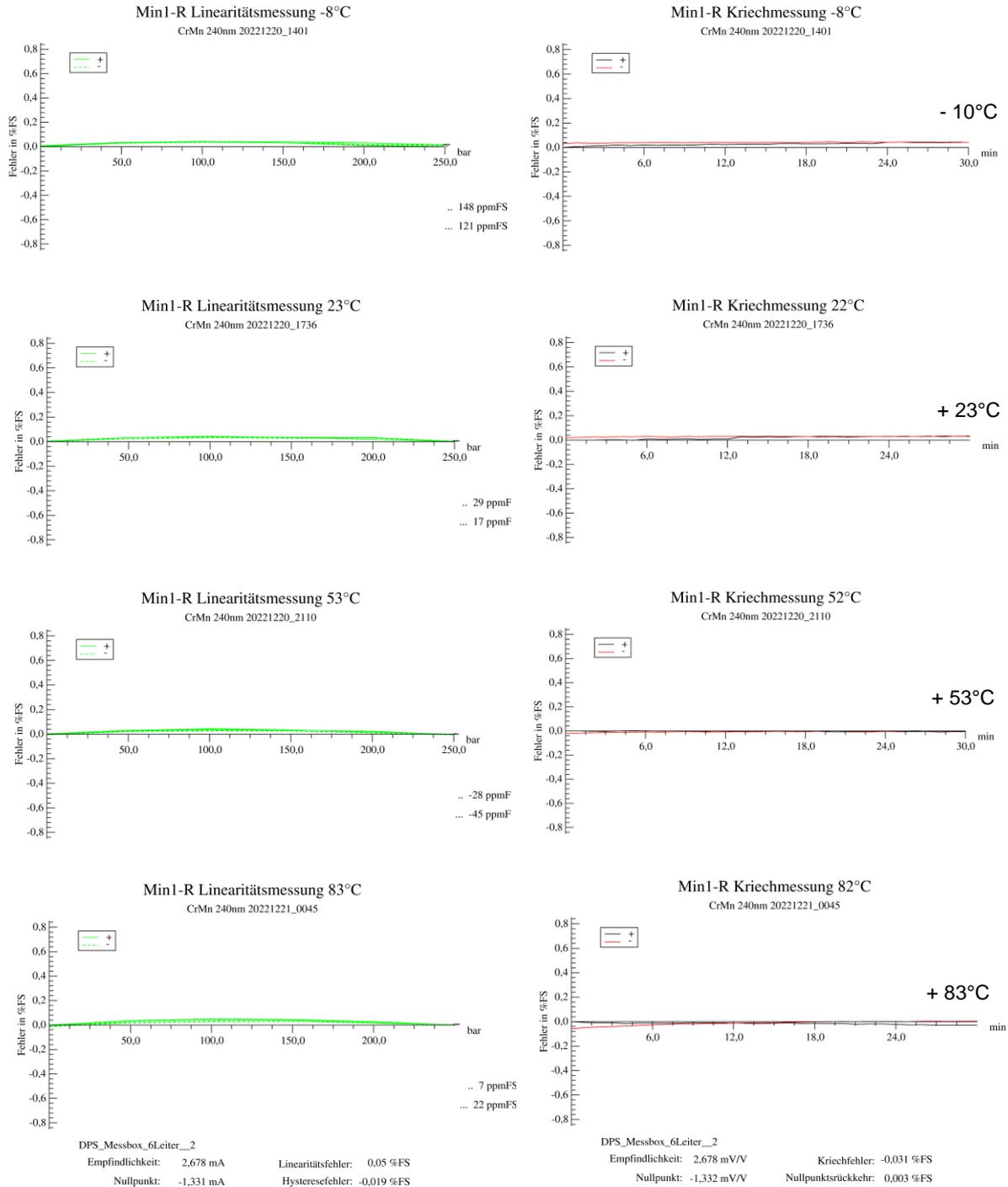


Fig. 17 Graphische Darstellung der Sensorcharakterisierung bei verschiedenen Temperaturen zwischen -10°C und +83°C. In der linken Spalte sind die Linearitäts- und Hysteresefehler als Abweichungen von der Ideallinie aufgetragen. In der rechten Spalte sind Kriechfehler bei Belastung unter 250 bar und bei Entlastung unter 0 bar aufgetragen. Alle Messungen zeigen nur äußerst geringe Fehlerwerte.

## 1.8 Fazit

Im Projekt H2-DruckSens konnten neuartige Drucksensoren für hohe Wasserstoffdrucke realisiert werden. Das Konzept basiert auf keramischen Verformungskörpern mit einer Membran, die durch den zu messenden Druck verwölbt wird. Als geeignetes keramisches Material hat sich ein hochreines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  herausgestellt, das keine Beeinträchtigung durch Wasserstoff und sehr geringe Linearitäts- und Hysteresefehler aufweist. Die ebenfalls untersuchten Mischkeramiken ATZ und ZTA sind nicht geeignet. Sie halten zwar höhere Berstdrucke aus (ATZ) zeigen aber eine Sauerstoffionenleitfähigkeit, die die Schichten bei DC-Betrieb schnell zerstören. Das recht steife Sensorelement aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erzeugt naturgemäß nur recht geringe Dehnungen, die allerdings über eine Messbrücke aus hochempfindlichen Sensor-Dünnschichten gut ausgewertet werden kann. Als besonders wasserstofftauglich haben sich Sensorschichten ohne Nickel erwiesen, insbesondere die antiferromagnetischen Schichten aus Cr-N und CrMn mit Empfindlichkeiten (k-Faktoren) von etwa 6 bis 10. Eine sichere Stahl-Keramik Verbindung wird realisiert, ebenso die Einbindung einer sensornahen elektronischen Schaltung zur Fehlerkompensation und Digitalisierung der Signale. Um eine Serienreife zu erreichen, müsste vor allem ein reproduzierbar hoher Berstdruck bei spritzgegossenen Sensorelementen erreicht werden. Die erstmals einzusetzenden Sensorschichten aus Cr-N bzw. CrMn müssten ebenfalls für diesen Einsatz ausentwickelt werden.

## 2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der zahlenmäßige Nachweis wird getrennt verschickt.

## 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Wie beschrieben ist das Projekt *Wasserstofftaugliche Drucksensoren aus keramischen Sensorkörpern mit hochempfindlichen Sensorschichten* erfolgreich verlaufen. Ohne staatliche Förderung hätte dieses Projekt nicht finanziert werden können. Angesichts der geschilderten Arbeiten, die erhebliche wissenschaftliche und technologische Anstrengungen erforderten, ist die Förderung als angemessen zu bewerten.

## 4. Verwertung

Die direkte Verwertung in Form von wasserstofftauglichen Drucksensoren wird durch die Tatsache erschwert, dass durch die erwähnten pandemiebedingten Schwierigkeiten (siehe 1.5) keine vollständigen Prototypen auf Basis der optimierten Sensorschichten erzeugt werden konnten. Insofern fehlen auch Langzeitmessungen an solchen Sensoren. Eine mögliche Verwertung betrifft nicht nur die beschriebenen Komplettsensoren. Es ist auch eine Verwertung der Sensorschichten auf Basis von CrMn auf anderen Trägern als Keramik, beispielsweise auf Stahldrucksensoren oder als Folien-DMS möglich.

Die kommerzielle Verwertung obliegt den Projektpartnern, denen alle Ergebnisse bekannt sind. Eine Verwertung der wissenschaftlichen Ergebnisse in Form von Veröffentlichungen ist seitens der htw saar in Vorbereitung.

## 5. Fortschritte bei anderen Stellen

Im Laufe des Projektes sind keine Erkenntnisse von anderen Stellen bekannt geworden, die den Verlauf des Projektes in Frage gestellt hätten oder eine Umplanung erfordert hätten.

## 6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Es erfolgte keine Patentierung. Eine Veröffentlichung der Ergebnisse ist noch nicht erfolgt.

### Literaturverzeichnis

- [AMA\_14] Sensor Trends 2014, AMA Fachverband für Sensorik e.V.  
[http://www.ama-sensorik.de/fileadmin/Publikationen/AMA\\_Trendbericht\\_Langfassung%5B1%5D.pdf](http://www.ama-sensorik.de/fileadmin/Publikationen/AMA_Trendbericht_Langfassung%5B1%5D.pdf)
- [Blu\_18] J. Blumm; A. Lindemann; M. Meyer; C. Strasser (2010). Characterization of PTFE using Advanced Thermal Analysis Techniques.31(10), 1919–1927. doi:10.1007/s10765-008-0512-z
- [Ceram\_07] V. Bräuer et al, Feinkristalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik, CeramTec Patentschrift WO 2007/065914 A1
- [Goe\_13] Göttel D, Cerino M, Bock J, Schultes G, Hochempfindliche Drucksensoren mit lasergerechter Messbrückenanordnung, MST-Kongress 2013 "Von Bauelementen zu Systemen"; Aachen, 14.-16. Oktober 2013
- [Goe\_13b] D. Göttel, M. Cerino, G. Schultes, Sensorelement mit in vier Segmente unterteilter Sensorschicht und Verfahren zu dessen Herstellung, DE 10 2013 011 157.9
- [Mat\_19] M. Mathis, D. Vollberg, G. Schultes, Einfluss von DC- und AC-Versorgungsspannungen auf Dünnschicht-Drucksensoren aus ZrO<sub>2</sub>, 20. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme 26.06.2019
- [Mat\_19b] M. Mathis, D. Vollberg, G. Schultes, Druck- und Kraftaufnehmer aus ionenleitenden Federwerkstoffen, Patentanmeldung 102019 001 875.3
- [Michler\_16] Michler, T. et al, Microstructure, deformation mechanisms and influence of hydrogen on tensile properties of the Co based super alloy DIN 2.4711/UNS N30003, Materials Science & Engineering A 662 (2016) 36–45
- [Schier\_14] Schier A., Patentanmeldung, Drucksensor für Wasserstoffanwendungen, DE 10 2014 104 113 A1
- [Serra\_05] E. Serra, A. Calza Bini, G. Cosoli, L. Piloni, Hydrogen Permeation Measurements on Alumina, J. Am. Ceram. Soc., 88 [1] 15–18 (2005), DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.00003.x
- [STS\_22] <https://www.stssensors.com/de/industrie/wasserstoff/>
- [Schw\_21] Silvan Schwebke, Nanocermets und antiferromagnetisches Chrom als piezoresistive und temperaturbeständige Dünnschichten für Drucksensoren, Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt, 2021
- [Schw\_22] S. Schwebke, G. Schultes, Antiferromagnetic chromium thin films as piezoresistive sensor materials, Journal of Applied Physics 132.18 (2022): 185303