



Sicherheit in Technik und Chemie

Eva Schlick-Hasper

**Analyse, Charakterisierung und Modellierung
der Gasleckageraten repräsentativer Bauarten
von Gefahrgutverpackungen**

BAM-Dissertationsreihe | Band 161

Dipl.-Ing. Eva Schlick-Hasper

**Analyse, Charakterisierung und Modellierung
der Gasleckgeräten repräsentativer Bauarten
von Gefahrgutverpackungen**

Die vorliegende Arbeit entstand an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Impressum

**Analyse, Charakterisierung und Modellierung
der Gasleckgeräten repräsentativer Bauarten
von Gefahrgutverpackungen**

2018

Herausgeber:
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8104-72222
E-Mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de
Layout: BAM-Referat Z.8
ISSN 1613-4249

Die BAM ist eine Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich
des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie.

Analyse, Charakterisierung und Modellierung der Gasleckageraten repräsentativer Bauarten von Gefahrgutverpackungen

vorgelegt von

Dipl.-Ing.

Eva Schlick-Hasper

geb. in Berlin

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Harald Kruggel-Emden

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume

Gutachter: Dr.-Ing. Thomas Goedecke

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12. Juli 2018

Berlin 2018

Kurzfassung

Derzeit existieren für Gefahrgutverpackungen in den internationalen Gefahrgutvorschriften keine Festlegungen für quantitative Grenzleckageraten, die sich an Sicherheitsbetrachtungen während der Beförderung orientieren. Für die Dichtheitsprüfung im Rahmen der Bauartzulassung von Gefahrgutverpackungen für flüssige Füllgüter ist das Standardprüfverfahren das Eintauchverfahren in Wasser („Bubble Test“). Hierbei handelt es sich um ein lokalisierendes Prüfverfahren. Seine Anwendung lässt keine quantitative Aussage darüber zu, ob unter Beförderungsbedingungen aufgrund von strömungsbedingter Stofffreisetzung durch Leckstellen der Gefahrgutverpackungen die Gefahr der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre besteht. Zentrales Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher, zunächst quantitative Dichtheitsanforderungen an Gefahrgutverpackungen im Hinblick auf die Entstehung explosionsfähiger Dampf-Luft-Gemische während des Transports zu entwickeln. Im Anschluss werden strömungsbedingte Leckageraten der Verschlüsse verschiedener Bauarten von Gefahrgutverpackungen gemessen. Der Vergleich der Messwerte mit den berechneten Grenzwerten ermöglicht die Einschätzung hinsichtlich der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre. Dieser quantitative Ansatz zur Beurteilung der Dichtheit ist für Gefahrgutverpackungen derzeit noch nicht etabliert.

Die Grenzleckageraten werden für das Szenario des interkontinentalen Transports von Gefahrgutverpackungen in einem 20-Fuß-Frachtcontainer im Hinblick auf die untere Explosionsgrenze abgeleitet. Dies geschieht unter Annahme einer Worst-Case-Betrachtung für Beförderungsdauer, Beladung und Luftwechselrate. Als mittlere Beförderungstemperatur wird 30 °C angesetzt. Eine vollständige Durchmischung im freien Luftraum des Containers wird angenommen. Es werden drei repräsentative Baugrößen von Gefahrgutverpackungen gewählt, mit einem Volumen von ca. 6 L, ca. 60 L und ca. 220 L. Als Füllgüter werden die 23 meistbeförderten flüssigen Gefahrgüter betrachtet. Die treibende Kraft für die Strömung durch Leckstellen ist der sich in der Verpackung ausbildende Überdruck. Die Berechnung des Überdrucks erfolgt durch analytische Modellgleichungen in Abhängigkeit der spezifischen Stoffdaten, Füllgrad, Befülltemperatur, Transporttemperatur und Nachgiebigkeit der Verpackungsbauart.

Die quantitative Leckageratenmessung der Gefahrgutverpackungen wird mit dem Überdruckverfahren mit Ansammlung (Akkumulationsverfahren) unter Verwendung von Helium als Prüfgas vorgenommen. Zusätzlich erfolgt die Detektion weiterer potentieller Leckstellen außerhalb des Verschlussbereiches mit dem Schnüffelverfahren. Bei allen untersuchten Bauarten, mit Ausnahme des 6 L-Feinstblechkanisters, ist der Verschluss die einzige systematische Leckstelle der Verpackung. Die Messung der Helium-Leckageraten und der anschließende Vergleich mit den berechneten Helium-Grenzleckageraten zeigt, dass folgende Bauarten hinsichtlich des Erreichens der unteren Explosionsgrenze (UEG) durch eine Leckageströmung als kritisch einzuschätzen sind: Kunststoffverpackungen mit Schraubverschlüssen mit Flachdichtung, wenn bei diesen bestimmte Schädigungsmuster im Verschlussbereich vorliegen; Feinstblechkanister, da bei ihnen nicht nur der Verschlussbereich eine Leckstelle darstellt; Kunststoffverpackungen mit Schraubverschlüssen mit Flachdichtung, wenn diese auch für Füllgüter der Verpackungsgruppe I zugelassen sind. Als Konsequenz sollten bei diesen kritischen Bauarten entweder Modifikationen in Bezug auf die Verpackung selbst oder auf die Transportbedingungen im Frachtcontainer vorgenommen werden. Bei Kunststoffverpackungen ist auch die Füllgutpermeation als Freisetzungsmechanismus relevant. Es wird der prinzipielle Rechenweg zur Berücksichtigung dieses Quellterms exemplarisch gezeigt.

Diese Arbeit leistet einen grundlegenden Beitrag für die Etablierung einer systematischen quantitativen Dichtheitsbetrachtung von Gefahrgutverpackungen mit dem Ziel der Verbesserung der Sicherheit beim interkontinentalen Gefahrguttransport im Frachtcontainer.

Abstract

No determinations for quantitative limit leakage rates based on safety considerations during transport currently exist for dangerous goods packagings in the international dangerous goods regulations. The standard test procedure for the leakproofness of dangerous goods packagings for liquid filling substances in the context of design type approval is the immersion test in water ("bubble test"). This test method is primarily suitable for leak detection. Its application does not allow any quantitative statement whether there is a risk of the formation of an explosive atmosphere under conditions of carriage caused by a gaseous leakage flow through leaks in dangerous goods packagings. The main objective of the present work is therefore first to develop quantitative leakproofness requirements for dangerous goods packagings relating to the formation of explosive vapor-air-mixtures during transport. Subsequently, leakage rates caused by gaseous leakage flow through closures of different types of dangerous goods packagings are measured. The comparison of the measured leakage rates with the calculated limit leakage rates allows the assessment of the formation of an explosive atmosphere. This quantitative approach for assessing the leakproofness has not yet been established for dangerous goods packagings.

The limit leakage rates are derived for the scenario of the intercontinental transport of dangerous goods packagings in a 20 ft. freight container in relation to the lower explosion limit. This is done assuming a worst-case-scenario for the duration of carriage, loading condition and air exchange rate. The average transport temperature is 30 °C. A complete mixing of the air inside the free container volume is assumed. Three representative sizes of dangerous goods packagings are considered with a volume of approximately 6 L, 60 L and 220 L. The 23 quantitatively most important liquid hazardous substances are selected as representative liquids. The driving force for the gaseous leakage flow is the gauge pressure in the free vapor space inside the packaging caused by high temperatures during transport. The gauge pressure is calculated by means of analytical model equations dependent on the specific material data, degree of filling, filling temperature, transport temperature and expansion behaviour of the packaging type.

The quantitative leakage rate measurement of the dangerous goods packagings is carried out with the pressure technique by accumulation (accumulation method) using helium as the test gas. In addition, the detection of further potential leaks outside the closure area is performed using the sniffing test. For all tested packaging design types, with the exception of the 6 L light gauge steel jerrican, the closure is the only systematic leak in the packaging. The measurement of the helium leakage rates and subsequent comparison with the calculated helium limit leakage rates show that the following design types are critical in terms of reaching the lower explosion limit (LEL) by the gaseous leakage flow: plastic packagings with screw caps having flat gaskets, if certain damage patterns are present in the sealing area; light gauge steel jerricans, since not only the closure area is a leak, and plastic packagings with screw caps having flat gaskets, if they are also approved for liquid filling substances of packaging group I. As a consequence, in the case of these critical design types modifications should be made with respect to either the packaging itself or the transport conditions in the freight container. In the case of plastic packagings, the permeation of the individual filling substance is also relevant as a release mechanism. The basic calculation steps for consideration of this source term are shown exemplarily.

This work provides a fundamental contribution to the establishment of a systematic quantitative leakage assessment for dangerous goods packagings with the aim of improving the safety of the intercontinental transport of dangerous goods in freight containers.

Veröffentlichungen

Diese Arbeit beruht unter anderem auf Ergebnissen, die in den folgenden Publikationen veröffentlicht und auf folgenden nationalen und internationalen Fachtagungen vorgestellt wurden.

Artikel in Zeitschriften (peer review)

Schlick-Hasper, E., Jahnke, W., Drousch, B., Goedecke, T., Kraume, M. (2014). Experimental Investigations Concerning the Sensitivity of the Leakproofness Test for Dangerous Goods Packagings Relating to the Leak Diameter. *Packaging Technology And Science* **27**(4), 327-339. DOI: 10.1002/pts.2029.

Schlick-Hasper, E., Bethke, J., Jahnke, W., Drousch, B., Goedecke, T., Kraume, M. (2015). Maximum Gauge Pressure in Dangerous Goods Packagings Under Normal Conditions of Carriage – Comparison of Direct Measurement And Calculation. *Packaging Technology And Science* **28**(5), 437-460. DOI: 10.1002/pts.2111.

Schlick-Hasper, E., Seidler, O., Goedecke, T., Kraume, M. (2015). Measurement of Helium Leakage Rates of Dangerous Goods Packagings For The Assessment of Potentially Explosive Mixtures in Freight Containers. *Packaging Technology And Science* **28**(11), 959-985. DOI: 10.1002/pts.2151.

Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2017). Investigations Concerning the Maximum Filling Degree of Dangerous Goods Packagings for Hazardous Liquids. *Packaging Technology And Science* **30**(8), 461-475. DOI: 10.1002/pts.2209.

Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2018). Sift-Proofness of Dangerous Goods Packagings - An Incompletely Defined Requirement. *Packaging Technology And Science* **31**(5), 235-245. DOI: 10.1002/pts.2307.

Artikel in Zeitschriften

Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2014). Dichtheitsprüfung von Gefahrgutverpackungen unter Verwendung von Prüfschäumen. *Technische Sicherheit* **4** (5), 47-50. ISSN: 2191-0073.

Vorträge und Poster mit Veröffentlichung im Tagungsband

(* präsentierender Autor)

*Schlick-Hasper, E., Bethke, J., Jahnke, W., Goedecke, T., Kraume, M. (2015). Normale Beförderungsbedingungen beim Gefahrguttransport im Frachtcontainer und ihr Einfluss auf den inneren Überdruck in Gefahrgutverpackungen. *44. Jahrestagung der GUS 2015*. 25.-27.03.2015. Stutensee-Blankenloch, Deutschland. 179-193. ISBN: 978-3-9816286-4-7. (Vortrag)

*Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2015). Überdruck in Gefahrgutverpackungen unter normalen Beförderungsbedingungen. *DACH-Jahrestagung 2015*. 11.-13.05.2015. Salzburg, Österreich. BB 152, Di.3.B.1. ISBN: 978-3-940283-68-9. (Vortrag)

*Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2016). Dichtheitsprüfung unter Verwendung von Prüfgasen. *45. Jahrestagung der GUS 2016*. 16.-18.03.2016. Stutensee-Blankenloch, Deutschland. 223-237. ISBN: 978-3-9816286-7-8. (Vortrag)

Schlick-Hasper, E., *Seidler, O., Goedecke, T., Kraume, M. (2016). Helium Leak Testing of Dangerous Goods Packagings. *19th World Conference on Non-Destructive Testing 2016*. 13.-17.06.2016. München, Deutschland. BB 158, p175. ISBN: 978-3-940283. (Poster)

*Schlick-Hasper, E., Schneider, U., Goedecke, T., Kraume, M. (2016). Durchströmung von Glaskapillaren mit Lachgas und Helium. *7. DGZfP Fachseminar Dichtheitsprüfung und Lecksuche*. 20.-21.09.2016. Dortmund, Deutschland. ndt.net issue **22**(4) (April 2017). ISSN: 1435-4934. (Vortrag)

Vorträge

(* präsentierender Autor)

*Schlick-Hasper, E. (2012). Schutzziel Dichtheit für Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter. *6. DGZfP Fachseminar Dichtheitsprüfung und Lecksuche*. 07.03.2012. Dortmund, Deutschland.

*Schlick-Hasper, E., Jahnke, W., Drousch, B., Goedecke, T., Kraume, M. (2013). Experimental Investigations Concerning the Sensitivity of the Leakproofness Test for Dangerous Goods Packagings Relating to the Leak Diameter. *26th IAPRI Symposium on Packaging*. 10.-13.06.2013. Helsinki, Finnland.

*Schlick-Hasper, E., Bethke, J., Jahnke, W., Drousch, B., Goedecke, T., Kraume, M. (2014). Maximum Gauge Pressure in Dangerous Goods Packagings Under Normal Conditions of Carriage – Comparison of Direct Measurement And Calculation. *19th IAPRI World Conference on Packaging*. 15.-18.06.2014. Melbourne, Australien.

*Schlick-Hasper, E., Seidler, O., Goedecke, T., Kraume, M. (2015). Measurement of Helium Leakage Rates of Dangerous Goods Packagings For The Assessment of Potentially Explosive Mixtures in Freight Containers. *27th IAPRI Symposium on Packaging*. 08.-11.06.2015. Valencia, Spanien.

*Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2016). Investigations Concerning the Maximum Filling Degree of Dangerous Goods Packagings for Hazardous Liquids. *20th IAPRI World Conference on Packaging*. 12.-15.06.2016. Campinas, Brasilien.

*Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2017). Sift-Proofness of Dangerous Goods Packagings - An Incompletely Defined Requirement. *28th IAPRI World Conference on Packaging*. 9.-12.5.2017. Lausanne, Schweiz.

Betreute studentische Arbeiten

Im Rahmen des Gesamtkonzepts dieser Dissertation wurde der Themenkomplex der Helium-basierten Vorversuche und der Helium-Leckageratenmessungen an Gefahrgutverpackungen der Baugröße 6 L in folgender Masterarbeit bearbeitet. Die in den Abschnitten 5.2 bis 5.9 gezeigten Untersuchungen, soweit sie sich auf die Baugröße 6 L beziehen, sowie die Messungen in den Abschnitten 6.1.1, 6.2.1 und 6.3 sind auch Bestandteil dieser Masterarbeit.

Seidler, O. (2014). Leckageratenmessung von kleinkalibrigen Gefahrgutverpackungen verschiedener Bauarten mittels Schnüffellecktest und Akkumulationsverfahren. Masterarbeit. TU Berlin, Fachgebiet Verfahrenstechnik.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Kurzfassung | V |
| Abstract | VII |
| Veröffentlichungen | IX |
| Inhaltsverzeichnis | XI |
| Symbolverzeichnis | XV |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Motivation und Zielsetzung | 1 |
| 1.2 Gliederung | 2 |
| 2 Grundlagen und Stand des Wissens | 3 |
| 2.1 Bedeutung der Dichtheit in der Technik | 3 |
| 2.2 Definitionen | 6 |
| 2.2.1 Dichtheit | 6 |
| 2.2.2 Leckagerate | 6 |
| 2.2.3 Zulässige Leckagerate | 7 |
| 2.2.4 Leck | 7 |
| 2.3 Strömung durch Lecks | 9 |
| 2.3.1 Überblick über die Strömungsregime bei der Strömung von Gasen | 9 |
| 2.3.2 Turbulent-viskose Gasströmung | 12 |
| 2.3.3 Laminar-viskose Gasströmung | 12 |
| 2.3.4 Molekularströmung | 13 |
| 2.3.5 Übergangsströmung | 13 |
| 2.3.6 Flüssigkeitsströmung | 14 |
| 2.3.7 Umrechnung von Gasleckageraten | 15 |
| 2.4 Stofftransport durch Permeation | 17 |
| 2.5 Dichtheitsprüfverfahren | 19 |
| 2.5.1 Kriterien für die Auswahl eines geeigneten Dichtheitsprüfverfahrens | 19 |
| 2.5.2 Überblick über Dichtheitsprüfverfahren | 22 |
| 2.5.3 Anforderungen an Prüfgase für Prüfgasverfahren | 25 |
| 2.6 Dichtheit von Gefahrgutverpackungen | 26 |
| 2.6.1 Gefahrgutvorschriften | 26 |
| 2.6.2 Gefährliche Güter | 27 |
| 2.6.3 Gefahrgutverpackungen | 27 |
| 2.6.4 Dichtheit in den Gefahrgutvorschriften | 28 |
| 2.6.5 Stand der Forschung | 29 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3 | Berechnung von Grenzleckageraten | 39 |
| 3.1 | Auswahl repräsentativer Gefahrgüter | 39 |
| 3.2 | Maximale Anzahl von Verpackungen im Frachtcontainer | 40 |
| 3.3 | Freies Luftvolumen im Frachtcontainer | 41 |
| 3.4 | Luftwechselrate des Frachtcontainers | 41 |
| 3.5 | Beförderungsdauer | 41 |
| 3.6 | Mittlere Beförderungstemperatur | 42 |
| 3.7 | Berechnung von Helium-Grenzleckageraten | 42 |
| 3.8 | Diskussion | 51 |
| 3.9 | Fazit der Berechnung von Grenzleckageraten | 52 |
| 4 | Materialien und Methoden | 55 |
| 4.1 | Verpackungen | 55 |
| 4.2 | Auswahl eines quantitativen Dichtheitsprüfverfahrens und eines Prüfgases | 59 |
| 4.3 | Überdruckverfahren mit Ansammlung (Akkumulationsverfahren) | 60 |
| 4.4 | Schnüffelprüfung | 61 |
| 4.5 | Versuchsaufbau der Befüllung der Prüfmuster mit Helium | 64 |
| 4.6 | Versuchsaufbau der Messung von Leckageraten im Akkumulationsverfahren | 66 |
| 4.6.1 | 3 L-Akkumulationskammer | 66 |
| 4.6.2 | 40 L-Akkumulationskammer | 68 |
| 4.6.3 | 1 L-Akkumulationskammer | 69 |
| 4.6.4 | 16 L-Akkumulationskammer | 70 |
| 4.7 | Versuchsaufbau für die Messung der Expansionsfunktion einer Verpackung | 71 |
| 4.8 | Versuchsaufbau für die Druckmessung in einem befüllten Prüfmuster | 73 |
| 5 | Vorversuche | 75 |
| 5.1 | Bestimmung des Überdrucks in der Verpackung unter Beförderungsbedingungen | 75 |
| 5.1.1 | Messungen mit Dichlormethan | 78 |
| 5.1.2 | Messungen mit 25 % Ammoniaklösung | 83 |
| 5.1.3 | Messungen mit Wasser | 87 |
| 5.1.4 | Fazit der Überdruckmessungen | 92 |
| 5.2 | Bestimmung des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster | 93 |
| 5.2.1 | Berechnung des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster auf Grundlage der hinzudosierten Heliummasse (Weg A) | 93 |
| 5.2.2 | Berechnung des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster auf Grundlage des Partialdrucks von Helium im expandierten Prüfmuster (Weg B) | 94 |
| 5.2.3 | Vergleich der beiden Berechnungsmethoden | 94 |
| 5.3 | Druckhalteprüfung | 95 |
| 5.4 | Bestimmung der Verlustrate der Akkumulationskammer | 96 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.4.1 | 3 L-Akkumulationskammer | 98 |
| 5.4.2 | 40 L-Akkumulationskammer | 98 |
| 5.4.3 | 1 L-Akkumulationskammer | 100 |
| 5.4.4 | 16 L-Akkumulationskammer | 101 |
| 5.5 | Maßnahmen zur Abdichtung der Befüllventile | 102 |
| 5.5.1 | Einsatz einer Plexiglashaube | 102 |
| 5.5.2 | Einsatz von Flachbeuteln aus Aluminiumverbundfolie | 102 |
| 5.6 | Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster | 103 |
| 5.6.1 | Probenahme aus dem befüllten Prüfmuster und Analyse durch den Heliumdetektor | 103 |
| 5.6.2 | Leckageratenmessung an einem Testleck | 112 |
| 5.7 | Berechnung der Induktionszeiten und der stationären Permeationsleckageraten von Helium | 115 |
| 5.8 | Berechnung der Messunsicherheiten | 120 |
| 5.8.1 | Messunsicherheiten des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster auf Basis der Probenahme | 120 |
| 5.8.2 | Messunsicherheiten der Leckageraten | 121 |
| 5.9 | Fazit der Vorversuche | 122 |
| 6 | Ergebnisse und Diskussion der Leckageratenmessung | 125 |
| 6.1 | Quantitative Leckageratenmessung der Deckel | 125 |
| 6.1.1 | Bauarten mit ca. 6 L Volumen | 129 |
| 6.1.2 | Bauarten mit ca. 60 L Volumen | 141 |
| 6.1.3 | Bauarten mit ca. 220 L Volumen | 148 |
| 6.1.4 | Fazit der quantitativen Leckageratenmessung der Deckel | 152 |
| 6.2 | Detektion weiterer leckverdächtiger Stellen | 153 |
| 6.2.1 | Bauarten mit ca. 6 L Volumen | 154 |
| 6.2.2 | Bauarten mit ca. 60 L Volumen | 159 |
| 6.2.3 | Bauarten mit ca. 220 L Volumen | 159 |
| 6.2.4 | Fazit der Detektion weiterer leckverdächtiger Stellen | 160 |
| 6.3 | Quantitative Leckageratenmessung der gesamten Verpackung | 161 |
| 6.4 | Gesamtfazit der Leckageratenmessung | 162 |
| 7 | Vergleich der gemessenen Leckageraten mit den Grenzleckageraten | 163 |
| 7.1 | Bauarten mit ca. 6 L Volumen | 163 |
| 7.2 | Bauarten mit ca. 60 L Volumen | 166 |
| 7.3 | Bauarten mit ca. 220 L Volumen | 167 |
| 7.4 | Exemplarischer Vergleich mit Permeationsleckageraten des Füllguts | 168 |
| 7.5 | Fazit des Leckageratenvergleichs und Konsequenzen für den Gefahrguttransport im Frachtcontainer | 170 |

| | |
|---------------------------------------|------------|
| 8 Zusammenfassung und Ausblick | 173 |
| Abbildungsverzeichnis | 179 |
| Tabellenverzeichnis | 185 |
| Literaturverzeichnis | 191 |
| Danksagung | 199 |
| Anhang | 201 |

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|----------------------|--|-----------|
| A | Fläche | m^2 |
| B | Breite | m |
| b_0, \dots, b_3 | Koeffizienten eines Polynoms 3. Ordnung | - |
| C | Konstante | - |
| C, C_{He} | Stoffmengenkonzentration (von Helium) | mol/m^3 |
| c, c_{He} | Volumenkonzentration (von Helium) | -; ppm |
| $c_{He,0}, c_{He,1}$ | Volumenkonzentration von Helium zu Beginn und Ende der Messung | -; ppm |
| D, D_{He} | Diffusionskoeffizient (von Helium) | m^2/s |
| d | Durchmesser; Dicke des Bauteils; Länge des Permeationswegs | m |
| d_{bl} | Blasendurchmesser | m |
| d_i | Innendurchmesser der Flachdichtung | m |
| F_A | Auftriebskraft | N |
| F_σ | Grenzflächenspannungskraft | N |
| f | Blasenfrequenz | s^{-1} |
| f | Relative Abweichung | % |
| f | Widerstandsbeiwert | - |
| g | Erdbeschleunigung | m^2/s |
| H | Höhe | m |
| K | Verhältnis zwischen den ermittelten Überdrücken nach Methode 1 und Methode 2 | - |
| K_p, K_η | Druckumrechnungsfaktor, Viskositätsumrechnungsfaktor | - |
| k | Boltzmann-Konstante | J/K |
| k | Relative Volumenzunahme (Expansion) der Verpackung | % |
| L | Länge | m |
| l | Laufänge | m |
| \bar{l} | Mittlere freie Weglänge | m |
| M | Mischungsgrad | - |
| M | Masse | kg |
| M_A, M_{ges} | Masse der Komponente A, Gesamtmasse des Gemischs | kg |
| \dot{M} | Massenstrom | kg/s |
| $\dot{M}_{A,aus}$ | Ausgetragener Massenstrom der Komponente A | kg/s |

| | | |
|--------------------------------|--|-------------------|
| $\dot{M}_{A,max}$ | Maximal zulässiger Massenstrom der Komponente A, bezogen auf Einzelverpackung | kg/s |
| $\dot{M}_{A,max,ges}$ | Maximal zulässiger Massenstrom der Komponente A, bezogen auf Gesamtzahl N_{verp} der Verpackungen pro Container | kg/s |
| \dot{M}_{max} | Maximal zulässiger Massenstrom des Dampf-Luft-Gemischs, bezogen auf Einzelverpackung | kg/s |
| \dot{M}_{soll} | Soll-Massenstrom | kg/s |
| \tilde{M} | Molmasse | kg/kmol |
| $\tilde{M}_A, \tilde{M}_{ges}$ | Molmasse der Komponente A, Gesamtmolmasse des Gemischs | kg/kmol |
| $\tilde{M}_I, \tilde{M}_{II}$ | Molmassen bei den Zuständen I, II | kg/kmol |
| N_{ges} | Gesamtstoffmenge des Gemischs | mol |
| $N_{He}, N_{He,Spritze}$ | Stoffmenge der Komponente Helium (in der Probenahmespritze) | mol |
| $\dot{N}_{He,ab}$ | Aus der Kammer abgeführter Stoffmengenstrom von Helium | mol/s |
| $\dot{N}_{He,zu}$ | Der Kammer zugeführter Stoffmengenstrom von Helium | mol/s |
| N_{verp} | Anzahl der Verpackungen pro Container | - |
| n | Luftwechselrate; Heliumverlustrate | s ⁻¹ |
| P_A | Permeationskoeffizient (der Komponente A) | m ² /h |
| p | Druck | Pa |
| \bar{p} | Mittlerer Druck | Pa |
| p_{atm} | Atmosphärischer Luftdruck | Pa |
| p_{bl} | Druck im Innern einer Gasblase | Pa |
| $p_{Dampf,1}$ | Partialdruck des Dampfes im Zustand 1 | Pa |
| $p_{ges,I}, p_{ges,II}$ | Gesamtdruck des Gemischs im Zustand I, II | Pa |
| $p_{He,I}, p_{He,II}$ | Partialdruck von Helium im Zustand I, II | Pa |
| $p_k, p_{k,max}$ | Kapillardruck, Maximaler Kapillardruck | Pa |
| $p_{Luft,1}$ | Partialdruck der Luft im Zustand 1 | Pa |
| $p_{Luft,I}, p_{Luft,II}$ | Partialdruck der Luft im Zustand I, II | Pa |
| p_{transp} | Gesamtdruck in der Dampfphase | Pa |
| $p_{verp,max}$ | Maximaler Druck in der Verpackung | Pa |
| p^{lv}, p_A^{lv} | Sättigungsdampfdruck (der Komponente A) | Pa |
| p_0 | Atmosphärischer Luftdruck | Pa |
| p_1, p_2 | Druck an der Leckeintrittsseite / im Prüfmuster; Druck an der Leckaustrittsseite / außerhalb des Prüfmusters | Pa |
| $p_{1,A}, p_{2,A}$ | Partialdruck der Komponente A an der Leckeintrittsseite / der Hochdruckseite; Partialdruck der Komponente A an der Leckaustrittsseite / der Niederdruckseite | Pa |

| | | |
|--------------------------|---|----------------------|
| $p_{1,He}, p_{2,He}$ | Partialdruck von Helium im Prüfmuster und außerhalb des Prüfmusters | Pa |
| $p_{1,std.}, p_{2,std.}$ | Standardisierter Druck im Prüfmuster und außerhalb des Prüfmusters | Pa |
| q | Leckagerate | Pa m ³ /s |
| q_A | Leckagerate der Komponente A pro Einzelverpackung | Pa m ³ /s |
| $q_{A,leak}$ | Strömungsbedingte Leckagerate der Komponente A | Pa m ³ /s |
| $q_{A,max}$ | Maximal zulässige Leckagerate der Komponente A pro Einzelverpackung | Pa m ³ /s |
| $q_{A,perm}$ | Permeationsleckagerate der Komponente A | Pa m ³ /s |
| q_{Deckel} | Leckagerate des Deckels | Pa m ³ /s |
| q_{He} | Gemessene Helium-Leckagerate (ohne Normierung auf 100 % Helium) | Pa m ³ /s |
| $q_{He,100\%}$ | 100 % Helium-Leckagerate (normiert auf 100 % Helium) | Pa m ³ /s |
| $q_{He,100\%,std.}$ | Standardisierte 100 % Helium-Leckagerate (umgerechnet auf einheitliches Druckniveau) | Pa m ³ /s |
| q_{lokal} | Lokale Leckagerate | Pa m ³ /s |
| q_{max} | Maximal zulässige Leckagerate des Dampf-Luft-Gemischs pro Einzelverpackung | Pa m ³ /s |
| $q_{max,He,100\%}$ | Maximal zulässige Leckagerate von 100 % Helium pro Einzelverpackung (Helium-Grenzleckagerate) | Pa m ³ /s |
| q_{NWG} | Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus | Pa m ³ /s |
| $q_{stör}$ | Störleckagerate | Pa m ³ /s |
| q_I, q_{II} | Leckagerate im Zustand I, II | Pa m ³ /s |
| R | Allgemeine Gaskonstante | J/(kmol K) |
| T | Temperatur | K |
| T | Tiefe | m |
| T_{He} | Temperatur von Helium unter Prüfbedingungen | K |
| T_{transp} | Beförderungstemperatur | K |
| T_1, T_2 | Befülltemperatur, Betriebstemperatur | K |
| T_I, T_{II} | Temperatur im Zustand I, II | K |
| t | Zeit | s |
| t_{ind} | Induktionszeit | s |
| t_{transp} | Beförderungsdauer | s |
| t_0, t_1 | Zeitpunkte zu Beginn und Ende der Messung | s |
| u_{x_i} | Messunsicherheit der Eingangsgröße x_i | variabel |

| | | |
|-----------------------|---|-----------|
| u_y | Messunsicherheit der Ergebnisgröße y | variabel |
| V | Volumen; Freies Volumen in der Prüfkammer | m^3 |
| V_{bl} | Blasenvolumen | m^3 |
| V_{cont} | Containervolumen (Rauminhalt) | m^3 |
| V_{fl} | Endvolumen der Flüssigphase | m^3 |
| $V_{fl,0}$ | Anfangsvolumen der Flüssigphase | m^3 |
| V_{frei} | Freies Luftvolumen im Container | m^3 |
| V_{Kammer} | Kammervolumen | m^3 |
| $V_{spritze}$ | Probevolumen in der Probenahmespritze | m^3 |
| V_{verp} | Verpackungsvolumen (Einzelverpackung) | m^3 |
| $V_{verp,ges}$ | Gesamtvolumen der Verpackungen im Container | m^3 |
| $V_{verp,0}$ | Anfangsvolumen der Verpackung (vor Expansion) | m^3 |
| V_0 | Freies Luftvolumen in der Verpackung zum Zeitpunkt der Befüllung | m^3 |
| V_I, V_{II} | Volumen der Verpackung im Zustand I, II | m^3 |
| \dot{V} | Volumenstrom | m^3/s |
| \dot{V}_{aus} | Austretender Volumenstrom | m^3/s |
| \dot{V}_{max} | Maximaler Volumenstrom des Lüfters | m^3/s |
| v | Geschwindigkeit | m/s |
| x_i | Eingangsgröße | variabel |
| y | Ergebnisgröße | variabel |
| y_A | Stoffmengenanteil der Komponente A | mol/mol |
| $y_{He,A}, y_{He,B}$ | Stoffmengenanteil von Helium im Prüfmuster, ermittelt nach Weg A, Weg B | mol/mol |
| $y_{He,I}, y_{He,II}$ | Stoffmengenanteil von Helium im Zustand I, II | mol/mol |

Griechische Buchstaben

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|-------------------|---|----------|
| α | Kontaktwinkel | $^\circ$ |
| β | Kontaktwinkel | $^\circ$ |
| γ_{fl} | Kubischer Expansionskoeffizient der Flüssigkeit | - |
| Δc_{He} | Differenz der Helium-Volumenkonzentration | -; ppm |
| Δp | Überdruck; Druckstufe | Pa |
| Δp_{max} | Maximaler Überdruck | Pa |
| Δp_{test} | Prüfüberdruck | Pa |
| $\Delta \rho$ | Dichtedifferenz | kg/m^3 |

| | | |
|----------------------|--|-------------------|
| ΔT | Temperaturdifferenz | K |
| Δt | Zeitdifferenz | s |
| δ | Relative Abweichung | - |
| δ | Dicke einer Flachdichtung | m |
| η | Füllgrad der Verpackung | - |
| η | Dynamische Viskosität | Pa s |
| η_A, η_{mix} | Dynamische Viskosität der Komponente A, des Gemischs | Pa s |
| η_I, η_{II} | Dynamische Viskosität im Zustand I, II | Pa s |
| θ | Mischzeit | s |
| ξ_A | Massenanteil der Komponente A | kg/kg |
| ϱ | Dichte | kg/m ³ |
| $\varrho_{A,v}$ | Partialdichte der dampfförmigen Komponente A | kg/m ³ |
| $\varrho_{A,v,max}$ | Maximal zulässige Partialdichte der dampfförmigen Komponente A | kg/m ³ |
| ρ_g | Gasdichte | kg/m ³ |
| ρ_l | Flüssigkeitsdichte | kg/m ³ |
| σ | Oberflächenspannung | N/m |
| σ | Teilchendurchmesser | m |

Dimensionslose Kennzahlen

| Symbol | Bedeutung | Definition |
|--------|--------------|--|
| Kn | Knudsenzahl | $Kn = \frac{\bar{l}}{d}$ |
| Re | Reynoldszahl | $Re = \frac{\rho}{\eta} \cdot v \cdot d$ |

Abkürzungen

| Abkürzung | Bedeutung |
|-----------|---|
| ADR | Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route |
| BAM | Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung |
| CAS | Chemical Abstracts Service |
| DGZfP | Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung |
| DIN | Deutsches Institut für Normung |
| EPDM | Ethylen-Propylen-Dien-Monomer /-Kautschuk |
| EVOH | Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer |
| FKM | Fluorkautschuk |
| HDPE | High-density polyethylene (Polyethylen hoher Dichte) |

| | |
|-------|---|
| LDPE | Low-density polyethylene (Polyethylen geringer Dichte) |
| NBR | Nitrile Butadiene Rubber (Acrylnitril-Butadien-Kautschuk) |
| N. N. | Nomen nominandum |
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| SMP | Surface Modified Plastics |
| UEG | Untere Explosionsgrenze |
| UN | United Nations |
| VDI | Verein Deutscher Ingenieure |
| VG | Verpackungsgruppe |

1 Einleitung

1.1 Motivation und Zielsetzung

Die Aufgabe einer Gefahrgutverpackung ist es, im Hinblick auf die öffentlich technische Sicherheit Menschen, Tiere, Umwelt und Wirtschaftsgüter vor der Freisetzung von Gefahrgütern zu schützen. Der Durchführung einer Dichtheitsprüfung zur Leckdetektion kommt daher eine hohe Bedeutung zu. [1]

Die weltweit gültigen Modellregelungen für Gefahrgutvorschriften, die UN Model Regulations [2], geben das Eintauchverfahren in Wasser („Bubble Test“) als Standardprüfverfahren für die Dichtheitsprüfung von Gefahrgutverpackungen vor. Dieses ist den lokalisierenden Prüfverfahren zuzuordnen [3] und wird nicht vorrangig zur quantitativen Leckageratenmessung eingesetzt. In den Gefahrgutvorschriften existieren derzeit keine quantitativen Grenzleckageraten für Gefahrgutverpackungen.

Der heutige globale Welthandel basiert in hohem Maße auf der Containerschifffahrt. Etwa 60 % des jährlich international zur See transportierten Warenwertes werden dabei von Linienschiffen befördert, von denen die meisten Containerschiffe sind [4]. Der interkontinentale Transport in Frachtcontainern gehört auch zu den normalen Beförderungsbedingungen von befüllten Gefahrgutverpackungen [5] [6] [7].

Für die Stofffreisetzung aus Gefahrgutverpackungen kommen generell zwei Transportmechanismen in Frage: Permeation und Leckageströmung [6]. Die Permeation aus Gefahrgutverpackungen wurde bereits im Rahmen eines Forschungsvorhabens an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) untersucht. Für das Transportszenario der Beförderung in Frachtcontainern kann die Bildung explosionsfähiger Gemische durch Permeation nicht ausgeschlossen werden [8] [9] [10].

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Stofffreisetzung aufgrund der gasförmigen Strömung durch Leckstellen im Bereich der Verschlüsse. Diese wird dadurch hervorgerufen, dass die Verpackung durch erhöhte Temperaturen während der Beförderung unter einem inneren Überdruck steht [6]. Es wird die Freisetzung von Gefahrgut aus einer intakten Verpackung unter normalen Beförderungsbedingungen betrachtet. Davon abgrenzen lassen sich Unfall- oder Störfallbedingungen, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sind. Die Permeation von Füllgut ist ebenfalls kein Untersuchungsgegenstand, wird jedoch für einen exemplarischen Vergleich herangezogen.

Die Hauptfragestellung dieser Arbeit ist, ob sich während des interkontinentalen Transports von befüllten Gefahrgutverpackungen im freien Volumen eines 20-Fuß-Frachtcontainers, hervorgerufen durch eine Leckageströmung aus dem Verschlussbereich der Verpackungen, ein explosionsfähiges Dampf-Luft-Gemisch bilden kann. Zentrales Ziel dieser Arbeit stellt zunächst die Berechnung quantitativer Dichtheitsanforderungen an Gefahrgutverpackungen auf Grundlage dieses Transportszenarios dar. Für die maßgeblichen Einflussgrößen zur Berechnung der Grenzleckageraten werden Worst-Case-Annahmen getroffen. Das zweite Hauptziel ist die Messung quantitativer Leckageraten der Verschlüsse repräsentativer Gefahrgutverpackungen. Durch Vergleich der gemessenen Leckageraten mit den Grenzleckageraten kann im Anschluss die Beurteilung hinsichtlich der Bildung explosionsfähiger Gemische erfolgen. Ergänzend soll die Detektion weiterer leckverdächtiger Stellen für die verschiedenen Verpackungsbauarten vorgenommen werden.

Zur Beantwortung dieser Fragestellung sind folgende Zwischenziele erforderlich:

- Identifizierung der Haupteinflussfaktoren für die Berechnung der Grenzleckageraten und Treffen von Worst-Case-Annahmen

- Ermittlung repräsentativer Substanzen, für welche die Grenzwerte bestimmt werden
- Berechnung des Überdrucks für diese Substanzen in ausgewählten Verpackungsbauarten beim betrachteten Transportszenario
- Berechnung quantitativer Grenzleckageraten hinsichtlich des Erreichens der unteren Explosionsgrenze (UEG) im freien Luftvolumen für den interkontinentalen Transport von Gefahrgutverpackungen im 20-Fuß-Frachtcontainer
- Auswahl eines für Gefahrgutverpackungen geeigneten quantitativen Dichtheitsprüfverfahrens und Auswahl eines Prüfgases
- Überprüfung hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse durch Vorversuche
- Messung quantitativer Leckageraten der Verschlüsse repräsentativer Verpackungsbauarten bei verschiedenen Druckstufen, die sich am Niveau des Betriebsdrucks orientieren
- Detektion kritischer Stellen pro Bauart außerhalb des Verschlussbereichs mit einem geeigneten lokalen Dichtheitsprüfverfahren
- Vergleich der gemessenen Leckageraten mit den berechneten Grenzwerten zur Einschätzung der Bildung explosionsfähiger Dampf-Luft-Gemische beim Gefahrguttransport im Frachtcontainer

Eine derartige quantitative Herangehensweise für die Dichtheitsprüfung ist derzeit für Gefahrgutverpackungen noch nicht etabliert [11]. Eine wichtige Rolle spielt der unter Betriebsbedingungen herrschende Überdruck in der jeweiligen Verpackungsbauart.

1.2 Gliederung

In Kapitel 2 werden die theoretischen und praktischen Grundlagen dargestellt, welche die Basis dieser Arbeit bilden. Nach relevanten Definitionen werden insbesondere die für die Praxis der Dichtheitsprüfung wichtigen Strömungsgleichungen und Vorgehensweisen zur Leckageratenumrechnung aufgezeigt. Ein besonderes Augenmerk wird auf die grundlegenden Kriterien zur Auswahl von Dichtheitsprüfverfahren und Prüfgasen gerichtet. Die derzeitigen Regelungen zur Dichtheitsprüfung von Gefahrgutverpackungen werden erläutert und es erfolgt die Darstellung des Forschungsstandes. In Kapitel 3 wird die Berechnung von quantitativen Dichtheitsanforderungen an Gefahrgutverpackungen vorgenommen. Diese werden als 100 % Helium-Grenzleckageraten ausgedrückt. Die Berechnung wird auf Grundlage eines Worst-Case-Szenarios für den interkontinentalen Transport von Gefahrgutverpackungen im Frachtcontainer durchgeführt. Im Anschluss werden in Kapitel 4 die verwendeten Materialien und Methoden vorgestellt. Die im Kapitel 5 aufgeführten Vorversuche bilden eine elementare Grundlage für die Festlegung des Prüfüberdrucks und für die reproduzierbare Leckageratenmessung an Gefahrgutverpackungen. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Leckageratenmessungen an ausgewählten Bauarten von Gefahrgutverpackungen dargestellt und diskutiert. Diese experimentell ermittelten Leckageraten werden im Kapitel 7 mit den berechneten Grenzwerten verglichen. Es erfolgt eine Bewertung hinsichtlich der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre beim Gefahrguttransport im Frachtcontainer und das Aufzeigen von Konsequenzen. Abschließend wird in Kapitel 8 eine Zusammenfassung und ein Ausblick auf mögliche zukünftige Forschungsarbeiten gegeben.

2 Grundlagen und Stand des Wissens

2.1 Bedeutung der Dichtheit in der Technik

In nahezu allen Bereichen der Technik spielt der Grad der Dichtheit der relevanten Komponenten eine wichtige Rolle. Auf der Ebene des Stofftransports werden hierbei Transportprozesse durch Lecks betrachtet. Es kann sich entweder um konvektiven Stofftransport handeln in Form einer Leckströmung aufgrund eines Absolutdruckunterschiedes (viskose Strömung) oder Partialdruckunterschiedes (molekulare Strömung), oder um Stofftransport durch Diffusion, bedingt durch einen Partialdruckunterschied. Davon abgrenzen lässt sich die Permeation eines Fluids durch eine nichtporöse Wand, bei der die Durchlässigkeit des Werkstoffes maßgeblich ist. [12] [13] [14]

Eine systematische Einordnung der Stofftransportphänomene durch Verpackungen am Beispiel von Gasen und Dämpfen in Anlehnung an [13] ist in Tabelle 2.1 aufgeführt. Hierbei wird unterschieden, ob ein Absolut- oder Partialdruckgradient zwischen dem Kopfraum der Verpackung und der Atmosphäre vorliegt oder nicht. Ergänzt wurde die Übersicht um die Molekularströmung. Diese ist gemäß [15] und [16] nicht vom Absolutdruckgradienten, sondern nur vom Partialdruckgradienten der jeweiligen Komponente abhängig. Im Gegensatz zur Diffusion, die bei hohen Drücken (im viskosen Bereich) stattfindet, tritt die molekulare Strömung im Bereich kleiner Drücke (im molekularen Bereich) auf [17].

Tab. 2.1: Stofftransportmechanismen von Gasen und Dämpfen durch Verpackungen (in Anlehnung an [13])

| Treibende Kraft für Stofftransport | Verpackungswerkstoff | In der Verpackung existieren | Stofftransportmechanismus |
|--|-----------------------------------|------------------------------|--|
| Absolutdruckgradient, verbunden mit Partialdruckgradient | Undurchlässig für Gase und Dämpfe | Keine Leckkanäle | Kein Stofftransport |
| | | Leckkanäle | Konvektion (Gasströmung): Viskose Strömung ¹ / Molekularströmung ² |
| | Durchlässig für Gase und Dämpfe | Keine Leckkanäle | Permeation |
| | | Leckkanäle | Konvektion und Permeation |
| Kein Absolutdruckgradient, aber Partialdruckgradient | Undurchlässig für Gase und Dämpfe | Keine Leckkanäle | Kein Stofftransport |
| | | Leckkanäle | Diffusion ¹ / Molekularströmung ² |
| | Durchlässig für Gase und Dämpfe | Keine Leckkanäle | Permeation |
| | | Leckkanäle | Permeation und Diffusion ¹ / Molekularströmung ² |

¹: Bei hohen Drücken (im viskosen Bereich); ²: Bei niedrigen Drücken (im molekularen Bereich)

Je nach technischem Anwendungsbereich kann das Schutzziel unterschiedlich sein. Es lassen sich zwei Zielsetzungen unterscheiden: Dichtheit in Bezug auf Stofftransport von außen ins Innere einer Komponente oder vom Inneren einer Komponente nach außen. In Tabelle 2.2 sind die Schutzziele spezifischer Komponenten dargestellt, die sich aus den aufgeführten Quellen

herleiten lassen. Aufgrund der Breite des Spektrums der praktischen Anwendungen, in denen Dichtheit eine wichtige Anforderung ist, kann die Übersicht in Tabelle 2.2 allerdings nur einen exemplarischen Ausschnitt darstellen.

Tab. 2.2: Übersicht über Anwendungsbereiche

| Anwendungsbereich | Schutzziel | Richtung des Stofftransports | Komponente |
|---|---|-------------------------------------|--|
| Vakuumtechnik | Sicherstellung der Funktionstüchtigkeit [18] | Außen → Innen | Bauteile für die Vakuumtechnik [18] |
| Chemische Verfahrenstechnik, Anlagen- und Apparatebau | Verhinderung von Emissionen organischer Gase und Dämpfe [19]; Schutz vor Einatmen/ Kontakt gesundheitsgefährlicher Stoffe, primärer Explosionsschutz [20] | Innen → Außen | Flanschverbindungen [19] [20] |
| | Sichere Umschließung der bei chemischen Prozessen eingesetzten Substanzen und Energieträger [21] | Innen → Außen | Schweißnähte und Dichtelemente an Wärmetauschern, Lagertanks, Reaktionskesseln, Rohrleitungen [21] |
| Kerntechnik | Verhinderung der Spaltprodukt-emission in die Atmosphäre [22] | Innen → Außen | Reaktorsicherheitsbehälter (Containment) [22] |
| Transport- und Lagerbehälter für radioaktive Stoffe | Verhinderung der Freisetzung von Radioaktivität in die Umwelt [23] | Innen → Außen | Elastomerdichtungen für Transport- und Lagerbehälter [24] |
| Automobilindustrie | Sicherheitsaspekte und Umweltschutz [25] | Innen → Außen | Kraftstoffsysteme [25] |
| Lebensmittelindustrie | Verhinderung von mikrobieller Kontamination [26] [27] [28] [29] [14] und Oxidation von Lebensmitteln [28] [14] | Außen → Innen | Aseptische und sterilisierte Verpackungen [28] [26] [27] [29] [14] |
| | Verhinderung von Wasseraufnahme [30] | Außen → Innen | Dauerverpackte Lebensmittel in Beuteln [30] |
| | Verhinderung von Wasserverlust [30] | Innen → Außen | |
| Pharmazeutische Industrie | Schutz vor Umwelteinflüssen (Wasserdampf, Sauerstoff) [31] | Außen → Innen | Blisterverpackungen für Tabletten/ Kapseln [31] |
| Kosmetikindustrie | Verhinderung des Verlusts von Füllgut (flüssig oder pulverförmig) | Innen → Außen | Einzelhandelsverpackungen [32] |
| Elektronische Bauelemente | Schutz vor Feuchtigkeit und Verunreinigungen [33] | Außen → Innen | Transistoren, integrierte Schaltkreise, Dioden [33] |
| Medizintechnik | Sicherstellung der Vakuumdichtheit [34] | Außen → Innen | Bauteile von Herzschrittmachern [34] |

Es wird deutlich, dass in der Technik aus unterschiedlichen Gründen verschiedenartige Stoffe dicht umschlossen werden müssen [35]. Aus den aufgeführten konkreten Schutzzielen leiten sich die Gründe für eine Dichtheitsprüfung ab. Die häufigsten Motive sind:

- Realisierung der grundsätzlichen Funktion eines Bauteils [24]
- Sicherstellung einer langen Lebensdauer [33] und der Komponenten- oder Baugruppenzuverlässigkeit [36] [37] [15] [38]
- Verhinderung des Verlusts von teurem Füllgut und von Energieverlusten (Wirtschaftlichkeit) [21] [36] [37] [39] [40] [41] [42]
- Sicherstellung der Erzeugung sauberer, hochwertiger Produkte (Qualitätssicherung) [21] [43] [40] und eines ansprechenden Erscheinungsbildes [38]
- Vermeidung der unerwünschten Berührung oder Vermischung verschiedener Produktströme (technische Betriebssicherheit) [21] [24]
- Verhinderung der Freisetzung von gefährlichen (z. B. brennbaren oder giftigen) Stoffen (technische Betriebssicherheit; Anlagensicherheit) [24] [36] [39] [44] [41] [15]
- Verhinderung der Freisetzung von gesundheits- oder umweltschädigenden Stoffen (z. B. zur Erfüllung von behördlichen Vorschriften); Zielgruppen: innerbetrieblich (Arbeitssicherheit) und außerbetrieblich (Umweltschutz) [21] [36] [37] [39] [43] [44] [41] [42] [45]

Im Bereich der technischen Betriebssicherheit geht es insbesondere um die Verhinderung von Korrosion, spontanen Reaktionen zwischen Betriebsstoffen, der Selbstentzündung beim Zutreten von Luft und der Bildung explosiver Gemische [21].

Ziel einer Dichtheitsprüfung ist es entweder, mit einem quantitativen Prüfverfahren integrale Leckageraten zu messen, oder mit einem lokalisierenden Verfahren den genauen Leckageort aufzuspüren [36]. So vielfältig wie die praktischen Anwendungsbereiche sind auch die existierenden Dichtheitsprüfverfahren. Insbesondere die Forschung im Bereich der Vakuumtechnik ist eng mit der Entwicklung verschiedener Dichtheitsprüfverfahren verknüpft [46]. Grund hierfür ist, dass bereits geringe Leckageraten die Funktionsfähigkeit, also das Erreichen eines bestimmten Vakuums, massiv beeinträchtigen [47]. Ein Überblick über die Dichtheitsprüfverfahren ist in Abschnitt 2.5.2 gegeben.

Bei Gefahrgutverpackungen liegt das Schutzziel in einer Verhinderung des Stofftransports von innen nach außen. Auf die Grenzwertberechnung wird in Kapitel 3 eingegangen.

2.2 Definitionen

2.2.1 Dichtheit

„Dicht“ bzw. „Dichtheit“ sind keine absoluten Eigenschaften, sondern relative Begriffe [21] [35] [38] [15]. Absolute Dichtheit gibt es nicht [13] [17]. Eine Definition lautet [48]: „Das Prüfobjekt gilt als dicht, wenn mit dem gewählten Prüfverfahren und der erforderlichen Prüfeempfindlichkeit bzw. der dem Verfahren entsprechenden Nachweisempfindlichkeit das Durchtreten des Prüfmediums von einem Raum in den anderen oder nach außen nicht nachgewiesen werden kann.“ In diesem Sinne bedeutet „dicht“: „Frei von Lecks entsprechend einer gegebenen Spezifikation [49].“ Der Grad der Dichtheit wird folglich in Bezug auf die einzuhaltende maximal zulässige Leckagerate (Grenzleckagerate [17]) definiert.

2.2.2 Leckagerate

Zur Quantifizierung der Dichtheit wird die Leckagerate verwendet. Die Leckagerate q ist der pV-Durchfluss eines bestimmten Fluids, das unter festgelegten Bedingungen (Druck, Temperatur) durch ein Leck strömt [49] [3]. Der pV-Durchfluss ist die „Rate, mit der ein Gasvolumen bei festgelegtem Druck einen gegebenen Querschnitt eines Systems passiert [49].“ Als Maß dient neben der in [49] und [3] angegebenen Einheit [Pa m³/s] auch die Einheit [mbar L/s] (1 mbar L/s = 0,1 Pa m³/s). 1 mbar L/s entspricht einem Gasfluss von 0,001 L pro Sekunde bei einem Gasdruck von 1000 mbar oder einer Druckänderung von 1 mbar pro Sekunde in einem Behälter von 1 Liter Volumen [50]. Physikalisch gesehen handelt es sich dabei um die Einheit einer „Leckageleistung“ [22] [51], die bei einem Gas bei Volumen- bzw. Druckänderung anfällt [17].

Die Ideale Gasgleichung lautet:

$$p \cdot V = M \cdot \frac{R}{M} \cdot T \quad (1)$$

Die Umrechnung zwischen Leckagerate q und Massenstrom \dot{M} einer Komponente ergibt sich zu [17] [52] [53]

$$q = \dot{M} \cdot \frac{R}{M} \cdot T \quad (2)$$

Die Umrechnung zwischen Leckagerate q und dem Volumenstrom \dot{V} einer Komponente lautet [17] [52]:

$$q = p \cdot \dot{V} \quad (3)$$

Zur vollständigen Spezifizierung einer Leckagerate gehören in jedem Fall die Angabe der Randbedingungen, also Gasart, Temperatur, Innen- und Außendruck [54].

Leckageraten für flüssige Medien werden als Volumen- bzw. Massenströme ausgedrückt und z. B. in den Einheiten cm³/s bzw. g/s angegeben [48] [52].

Bei der Angabe einer Leckagerate muss unterschieden werden zwischen der Gesamtleckagerate und der Einzelleckagerate. Die Gesamtleckagerate ist die gesamte Gasmenge, die durch eine oder mehrere Leckstellen aus oder in einen Prüfling strömt; die Einzelleckagerate ist die Gasmenge, die durch ein einzelnes Leck strömt. [46]

In der Terminologie der DIN EN 1330-8 [49] bezeichnet die Gesamtleckagerate („integrale Leckagerate“) die „Summe der Leckageraten aus allen Lecks in einem Objekt.“

Die Leckagerate durch ein Leck hängt ab von [15] [22]

- der Geometrie des Lecks
- den physikalischen Eigenschaften des strömenden Fluids

- den herrschenden Druck-, Temperatur- und Strömungsbedingungen

Auf die Umrechnung von Gasleckgeräten wird in Abschnitt 2.3.7 eingegangen.

2.2.3 Zulässige Leckgerate

„Die Leckgerate Null darf nicht spezifiziert werden [3].“ Stattdessen ist es notwendig, eine überprüfbare Spezifikation festzulegen, die den jeweiligen Anforderungen der Komponente genügt [50] [55] [15] [13]. Dies kann z. B. mit Bezug auf die Lebensdauer der Komponente oder den zulässigen Produktverlust geschehen [17]. Eine maximal zulässige Leckgerate (Grenzleckgerate) ist der Wert, der im spezifischen Anwendungsfall die Grenze zwischen „dicht“ und „undicht“ darstellt [56] [55]:

- Dicht: Leckgerate \leq zulässige Leckgerate
- Undicht: Leckgerate $>$ zulässige Leckgerate

Nach Festlegung dieser maximal zulässigen Leckgerate werden alle kleineren Undichtheiten vernachlässigt; nur mit dieser Einschränkung ist eine technische Anlage praktisch dicht zu bekommen [57]. Eine Grenzwertberechnung kann auf Basis der in Abschnitt 2.1 dargelegten Gründe für eine Dichtheitsprüfung erfolgen. Die Berechnung der maximal zulässigen Leckgerate stellt den ersten Schritt bei der Auswahl eines Prüfverfahrens dar [46]. Die genaue Beschreibung des Dichtheitskriteriums sollte einer der Hauptausgangspunkte einer jeden Forschungsarbeit in Bezug auf Dichtungen sein [47].

In der Praxis wird folgende Übersicht für typische Grenzleckgeraten verwendet [50] [58] (Tabelle 2.3). Die Angabe erfolgt als Standard-Luftleckgerate mit einem Druck auf der Hochdruckseite $p_1 = 101.300 \text{ Pa}$, Druck auf der Niederdruckseite $p_2 \approx 0 \text{ Pa}$. Hierbei handelt es sich um umgangssprachliche Begriffe, die aus Abschätzungen oder Messungen der Größe von Atomen, Molekülen, Viren und Bakterien gewonnen werden [58].

Tab. 2.3: Übersicht über in der Praxis gängige Größenordnungen von Grenzleckgeraten [50] [58]

| Anforderung | Leckgerate [Pa m³/s] |
|--|----------------------|
| Wasserdicht („Tropfen“) | 10^{-3} |
| Dampfdicht („Schwitzen“) | 10^{-4} |
| Bakteriendicht (Kokken, Stäbchen) | 10^{-5} |
| Benzin- und öldicht | 10^{-6} |
| Virendicht (Vakzine, z. B. Pocken) | 10^{-7} |
| Gasdicht | 10^{-8} |
| Virendicht (kleinste Viren, Bakteriophagen) | 10^{-9} |
| Virendicht (Viroide, Ribonukleinsäure (RNA)) | 10^{-11} |
| „Absolut“ dicht; technisch dicht | 10^{-11} |

2.2.4 Leck

Für eine Undichtheit benutzt man einen Terminus aus der Schifffahrt, nämlich „Leck“ [21].

„In der zerstörungsfreien Prüftechnik ist ein Leck ein (physikalisches [15]) Loch, ein poröser Bereich, ein gasdurchlässiger Bereich oder eine andere Struktur in der Wand eines Prüfobjek-

tes, durch welche aufgrund einer Druck- oder Konzentrationsdifferenz Gas von einer Seite der Wand auf die andere gelangen kann.“ [49]

Im Rahmen dieser Arbeit werden Transportphänomene aufgrund der Durchlässigkeit einer intakten Wand nicht betrachtet. Somit werden nur sogenannte „Strömungslecks“ untersucht; „Permeationslecks“ werden nicht betrachtet. Zu den Strömungslecks zählen Poren, Risse, undichte Verbindungen und schadhafte Dichtungen [52] [59]. Ein Permeationsleck ist ein „Leck, bei dem Gas durch eine nichtporöse Wand strömt [49].“ Hierbei tritt Gas in einem Lösungs-Diffusionsprozess durch intaktes Material; im Rahmen einer Dichtheitsprüfung stellt dies meist eine Störquelle dar [59].

In der DIN EN 1330-8 [49] werden zusätzlich folgende Lecks unterschieden:

„Viskoses Leck: Ein Leck von solcher Geometrie und unter solchen Druckbedingungen, dass die Gasströmung durch das Leck laminar-viskos oder turbulent-viskos ist.“

„Molekulares Leck: Ein Leck von solcher Geometrie und unter solchen Druckbedingungen, dass das durchströmende Gas den Gesetzen der molekularen Strömung gehorcht.“

„Lecks sind Löcher, Risse oder andere durchgehende, unbeabsichtigte Öffnungen in den Wandungen eines Behälters oder an Verbindungsstellen, z. B. hervorgerufen durch Material- oder Bearbeitungsfehler oder falsche Handhabung der Dichtelemente.“ [54]

Lecks sind folglich Fehlstellen, die sowohl innerhalb eines Werkstoffs als auch an der Kontaktfläche zwischen zwei Werkstoffen auftreten können [12] [13].

Es lässt sich folgende Systematik ableiten:

- Lecks bedingt durch Fehler im Material selbst [46]:
Hierzu zählen z. B. Porositäten im Werkstoff [40] bzw. Dichtungsmaterial [19]. Bei flexiblen Verpackungen aus Kunststofffolien können Poren („pinholes“) auftreten [12].
- Lecks an permanenten Verbindungsstellen (nicht lösbaren Verbindungen [58]):
Bei Schweißnähten oder bei Gussmaterial können Lecks in Form von durchgehenden Poren vorhanden sein oder sie können durch Korrosion entstehen [46] [21] [22]. Auch Lötnähte und Klebestellen fallen unter diese Art von Verbindungen [58].
- Lecks an temporären Verbindungsstellen (lösbaren Verbindungen [58]):
In Chemieanlagen versteht man hierunter Dichtelemente, wie z. B. Flanschverbindungen, Schieber und Wellenabdichtungen von Pumpen oder Rührwerken. Diese sind im allgemeinen montierbar und einem Verschleiß unterworfen [21]. Ein Leck kann dabei an der Trennstelle zwischen Dichtfläche und Dichtungsmaterial auftreten [19]. Leckstellen an Dichtungen werden oft durch unsachgemäße Montage oder schlechte Bearbeitung, Beschädigung der Dichtfläche oder Fremdkörper auf dem Dichtmaterial hervorgerufen [46] [40]. Auch Schliffe in Glasapparaturen fallen unter diese Art von Verbindungen [58] [17]. Bei starren Verpackungen treten Lecks besonders häufig im Bereich der Dichtflächen von Verschlüssen auf [12].

In der Praxis auftretende Lecks können sehr unregelmäßige Formen aufweisen, etwa die von gewundenen „Wurmlöchern“ [13] [60]. Daher werden für die theoretische Darstellung vereinfachte Geometrien verwendet. Das einfachste Modell für die Geometrie eines Lecks ist das einzelne, gerade, lange kreiszylindrische Rohr (Kapillare [16]). Weitere Leckmodelle mit einfachen Geometrien sind Spaltlecks oder Blenden [17]. Die Leckageratengleichungen in Abschnitt 2.3 beziehen sich stets auf das lange, kreiszylindrische Rohr, wenn Einlauffeffekte keine Rolle mehr spielen. In der Praxis wird ein Rohr als lang angesehen, wenn für die Länge L und den Durchmesser d des Rohres gilt: $L \geq 20 \cdot d$ [61].

2.3 Strömung durch Lecks

Für den Stofftransport durch Verpackungen spielen folgende Mechanismen eine Rolle (siehe auch Tabelle 2.1) [12] [13]:

- Strömung durch Lecks
- Diffusion durch Lecks
- Permeation durch das Verpackungsmaterial

Da bei Gefahrgutverpackungen unter den in dieser Arbeit genannten Transportbedingungen ein Absolutdruckgradient zwischen dem Inneren der Verpackung und der Atmosphäre besteht, ist der Stofftransport aufgrund einer Leckströmung maßgeblich [13]. Auf Diffusion durch Lecks wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen, da deren Größenordnung bei Vorliegen eines Absolutdruckgradienten vernachlässigbar ist [13]. Ausführungen zu diesem Thema können [19] (dort Kapitel 4.3.1.3) entnommen werden. Bei der Permeation spielt die Durchlässigkeit des Verpackungsmaterials eine Rolle. Hierauf wird in Abschnitt 2.4 eingegangen.

2.3.1 Überblick über die Strömungsregime bei der Strömung von Gasen

Bei der Strömung von Gasen durch Lecks lassen sich vier grundlegende Strömungsregime unterscheiden: Turbulent-viskose Strömung, laminar-viskose Strömung, Übergangsströmung und Molekularströmung [13] [27]. Das Auftreten dieser Strömungsformen und die resultierende Leckagerate durch ein konkretes Leck hängen von den individuellen Prüfbedingungen (Druck, Temperatur), den spezifischen Stoffeigenschaften des Prüfmediums und den geometrischen Abmessungen des Leckkanals ab [62] [48] [17]. Die Grenzen zwischen diesen Bereichen sind nicht genau festgelegt [3]. Dennoch existieren zahlreiche Veröffentlichungen, die gängige Leckageratenbereiche aus der Praxis für die verschiedenen Strömungsregime angeben. Zwischen den einzelnen Strömungsregimen gibt es hierbei Überschneidungen und je nach Quelle Unterschiede von einigen Zehnerpotenzen. Auch ist oftmals nicht genannt, bei welchen Bedingungen die Leckagerate gilt. Es ist davon auszugehen, dass es sich jeweils um die Angaben für ein Einzelleck handelt [3] [52] [16] [17] [54] [62]. Als Orientierungswerte für die Größenordnung der Leckageratenbereiche können die Angaben in Tabelle 2.4 dienen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in dieser zusammenfassenden Darstellung jeweils nur die Literaturwerte für die Leckageratenbereiche der einzelnen Strömungsregime explizit aufgeführt, die die größtmögliche Spanne dieses Regimes markieren. Bei den in Klammern angegebenen Quellenangaben handelt es sich um solche, bei denen der Leckageratenbereich durch die Angabe dieses Wertes bereits mit abgedeckt ist.

Tab. 2.4: Übersicht über die Größenordnungen der Leckageratenbereiche der Strömungsregime

| Strömungsregime | Leckageratenbereich [Pa m ³ /s] |
|--|--|
| Turbulent-viskose Gasströmung | $q > 10^{-3}$ [13] [15] [16] [17] [38] ([54]) |
| Laminar-viskose Gasströmung | $10^{-7} < q < 10^{-2}$ [13] [15] [16] [38] ([17] [3] [62] [54] [52]) |
| Übergangsströmung (Übergang von laminarer zu molekularer Strömung) | $10^{-8} < q < 10^{-5}$ [13] |
| Molekularströmung | $q < 10^{-6}$ [13] [15] [16] [38] ([3] [17] [52] [62] [54]) |

Je höher der Druck und je größer der Durchmesser des Leckkanals, desto eher ist die Strömung viskos, d. h. ähnlich einer zähen Flüssigkeit; je niedriger der Druck oder je enger der

Leckkanal, desto eher ist die Strömung molekular, d. h. die Gasteilchen bewegen sich unabhängig voneinander durch das Leck [62] [17].

Dieser Zusammenhang wird charakterisiert durch die dimensionslose Knudsenzahl Kn . Sie ist definiert als das Verhältnis aus der mittleren freien Weglänge \bar{l} der Gasteilchen zwischen zwei Teilchen-Teilchen-Stößen und der charakteristischen geometrischen Ausdehnung des Leckquerschnitts (Durchmesser d bei Kreisrohr) [17] [15] [38]:

$$Kn = \frac{\bar{l}}{d} \quad (4)$$

Die mittlere freie Weglänge \bar{l} lässt sich abhängig vom Gesamtdruck p , der Temperatur T , dem Teilchendurchmesser σ und der Boltzmann-Konstante k ausdrücken als [17] [63]

$$\bar{l} = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot p} \quad (5)$$

Bei ausreichend kleinem Druck p ist die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen \bar{l} sehr groß gegenüber der Querausdehnung des Lecks d [52] [17] [15] [16] [38] [64]. Gegenseitige Teilchenstöße kommen fast nicht mehr vor. Jedes Gasteilchen fliegt infolge seiner thermischen Bewegung unabhängig von den anderen Teilchen durch das Leck [15] [38]. Häufige Stöße mit der Wand ergeben einen Zickzackkurs. Durch Mittelung der Bahnen vieler einzelner Teilchen ergibt sich das makroskopische Strömungsverhalten. Der Nettostrom ist vom Bereich hoher Konzentration zum Bereich niedriger Konzentration gerichtet (von hoher zu niedriger Teilchendichte [46]) [15] [38]. Dies ist der Bereich der molekularen Strömung (Einzelteilchen-Strömung). [17]

Bei der Molekularströmung ist die Zahl der Stöße, die die Gasteilchen untereinander ausführen, vernachlässigbar gering gegen die Zahl der Stöße mit der Wand. Sie tritt also bei extrem verdünnten Gasen wie im Hochvakuum oder bei Atmosphärendruck bei sehr kleinen Querschnitten auf, wie sie in feinen Poren oder Rissen zu finden sind. [52] [59]

Bei ausreichend hohem Druck p ist die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen \bar{l} viel kleiner als der Leckquerschnitt d [16] [64]. Die Teilchen vollführen sehr viele gegenseitige Stöße, so dass man das Gas als Kontinuum behandeln kann. Eine Strömung entsteht durch einen lokalen Druckunterschied. Das ist der Bereich der viskosen Strömung (Kontinuumsströmung). [17]

Bei einem mittleren Druck p befindet man sich im Übergangsbereich zwischen molekularer und viskoser Strömung. Die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen ist etwa gleich groß wie der Leckquerschnitt [15]. In diesem Bereich kommen Stöße der Gasteilchen mit der Wand etwa gleich häufig vor wie gegenseitige Stöße der Gasteilchen. Man spricht von der Übergangsströmung. [17]

Wie aus den Gleichungen (4) und (5) hervorgeht, ist die Knudsenzahl umgekehrt proportional zum Druck. Bei einem kleinen Druck liegt eine große Knudsenzahl und damit molekulare Strömung vor, bei kleiner Knudsenzahl eine viskose Strömung. Der Übergang zwischen diesen Strömungsarten ist fließend [17]. Tabelle 2.5 zeigt die Größenordnung der Knudsenzahl für die verschiedenen Strömungsregime.

Tab. 2.5: Übersicht über die Knudsenzahlen der verschiedenen Strömungsregime

| Strömungsregime | Knudsenzahl Kn [-] |
|--|---|
| Viskose Gasströmung | $Kn < 0,01$ [17] [15] [38] [22] $Kn \ll 1$ [57] [64] |
| Übergangsströmung (Übergang von laminarer zu molekularer Strömung) | $0,01 < Kn < 0,5$ [17] [22] $0,01 < Kn < 1$ [15] [38] $Kn \approx 1$ [57] [64] [12] |
| Molekularströmung | $Kn > 0,5$ [17] [52] [22] $Kn > 1$ [13] [15] [38] [57] [64] |

Die mittlere freie Weglänge \bar{l} hängt von Druck, Temperatur und Gasart ab (Gleichung (5)) [27]. Sie beträgt für Helium bei 1000 mbar und 0 °C 0,18 μm , für Schwefelhexafluorid dagegen nur 0,02 μm [59]. Da für den Bereich der Molekularströmung $Kn > 1$ gilt, lässt sich bei bekannter mittlerer freier Weglänge aus Gleichung (4) der Leckquerschnitt d berechnen, unterhalb dessen Molekularströmung auftritt. Molekularströmung tritt unter atmosphärischen Bedingungen nur bei sehr kleinen charakteristischen Querschnitten (Leck- bzw. Porendurchmessern) auf [59] [52].

Ein weiteres Kriterium zur Ausbildung einer bestimmten Strömungsform ist die Strömungsgeschwindigkeit bei vorgegebener Querausdehnung der Leitung und innerer Reibung des Gases. Das Einsetzen von Turbulenzen wird charakterisiert durch das Verhältnis von Trägheitskräften (proportional zur Dichte ρ des Gases) zu Reibungskräften (proportional zur dynamischen Viskosität η des Gases) bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit v (Mittelwert über den Leitungsquerschnitt d) und einer charakteristischen geometrischen Ausdehnung d des Leitungsquerschnitts (Durchmesser bei Kreisrohr). Dieses Kriterium wird durch die dimensionslose Reynoldszahl Re beschrieben: [17]

$$Re = \frac{\rho}{\eta} \cdot v \cdot d \quad (6)$$

Eine laminar-viskose Strömung liegt vor, solange die kritische Reynoldszahl, die von der Geometrie abhängig ist, nicht überschritten wird [65]. Bei der Rohrströmung liegt die kritische Reynoldszahl, die den Umschlag von der laminar-viskosen zur turbulent-viskosen Strömung beschreibt, bei $Re_{crit} = 2300$. Durch Störungen erzeugte Geschwindigkeitsschwankungen können dann nicht mehr abgebaut werden, die laminare Strömung wird instabil. [66]

Laminar-viskose Strömung und molekulare Strömung sind die dominanten Strömungsregime für die meisten Dichtheitsprüfanwendungen [15]. Bei Überdruckverfahren ist die Strömung meist laminar-viskos, während sie bei Vakuumverfahren zumindest teilweise molekular ist [53]. Auch Marr [38] gibt an, dass bei einer Strömung von einem höheren Druckniveau zu einem niedrigeren, welches jedoch kein Vakuum ist, das Auftreten von molekularer Strömung eher unwahrscheinlich ist. Turbulente Strömung wird in der Praxis der Dichtheitsprüfung nur selten angetroffen, insbesondere bei sehr großen Lecks. [15] [38] [57] [67]

Es finden sich oft unterschiedliche Terminologien für die einzelnen Strömungsregime. Der Begriff „Knudsenströmung“ („Knudsendiffusion“ [63]) ist in [12] [13] [27] äquivalent zur molekularer Strömung, in [17] [54] [22] gleichbedeutend mit der Übergangsströmung.

In [57] wird der Begriff „Slip-Flow-Gebiet“ für den Bereich der Überlagerung von viskoser und molekularer Strömung angegeben, also für die Übergangsströmung. In [64] wird dieser Bereich „Haftströmung“ genannt: „Der viskosen Strömung ist eine an den Rohrwänden entlang gleitende ... Strömung überlagert“. Die Strömungsgleichung für den „slip flow“ [12] („viscous slip“ [68],

„surface slip“ [69] [70]) erfolgt in der Darstellung einer modifizierten Form der Hagen-Poiseuille-Gleichung. Hierin wird berücksichtigt, dass die Gasgeschwindigkeit unmittelbar an der Wand ungleich null ist. Denn im Gegensatz zur laminaren Strömung, bei der die Geschwindigkeit an der Wand gleich null ist, tritt im Übergangsbereich ein Gleiten („slipping“) der Gasteilchen an der Wand auf. Dies muss bei Drücken unterhalb des viskosen Strömungsbereiches in Form eines Korrekturfaktors („slip correction“) berücksichtigt werden [38] [15].

Knudsen spricht in diesem Zusammenhang von „Gleitungskorrektur“ (Knudsen [71], dort S. 77, 117).

In den folgenden Abschnitten sind stets nur die Gleichungen für die Leckagerate für ein langes, kreiszylindrisches Rohr (Kapillare) angegeben. Gleichungen für andere Geometrien, z. B. Lecks mit rechteckigem Querschnitt, können [17] [54] entnommen werden. Der Idealfall einer Kapillare stellt eine konservative Abschätzung von Leckageraten dar [54]. Für den Vergleich von Kapillarleck und Rechteckspalt bei gleicher Querschnittsfläche und Länge zeigt sich, dass die laminar-viskose Leckagerate für das Kapillarleck größer ist [54].

2.3.2 Turbulent-viskose Gasströmung

Treibende Kraft für die turbulent-viskose Gasströmung ist ein Absolutdruckgradient [16] [27]. Turbulente Strömung tritt nur auf bei großen Lecks mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten [13] [38]. Für die Leckagerate bei turbulent-viskoser Gasströmung durch ein langes, kreiszylindrisches Rohr mit dem Durchmesser d und der Länge L gilt Gleichung (7) [15] [38]. Hierbei ist p_1 der Absolutdruck an der Leckeintrittsseite und p_2 der Absolutdruck an der Leckaustrittsseite. f ist der dimensionslose Widerstandsbeiwert [66].

$$q = \pi \cdot \sqrt{\frac{d^5 \cdot R \cdot T \cdot (p_1^2 - p_2^2)}{16 \cdot f \cdot \bar{M} \cdot L}} \quad (7)$$

Eine andere Darstellungsweise ergibt sich, wenn für den Widerstandsbeiwert f das Gesetz von Blasius eingesetzt wird. Entsprechende Gleichungen sind in [17] [54] [72] gegeben.

2.3.3 Laminar-viskose Gasströmung

Treibende Kraft für die laminar-viskose Gasströmung ist ein Absolutdruckgradient [16] [27]. Die Gleichung für die Leckagerate lässt sich aus der Gleichung von Hagen-Poiseuille herleiten. Der Volumenstrom durch ein langes, kreiszylindrisches Rohr mit dem Durchmesser d und der Lauflänge l ist gegeben durch Gleichung (8). Hierbei wird angenommen, dass es sich um ein Stück weit hinter dem Einlaufbereich handelt. [17]

$$\dot{V} = \frac{\pi}{128} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \left(-\frac{dp}{dl}\right) \cdot d^4 \quad (8)$$

Um die Leckagerate q zu erhalten, werden beide Seiten der Gleichung (8) mit dem Druck p multipliziert. Anschließend erfolgt die Integration bis zur konkreten Länge L des Rohres:

$$q \int_0^L dl = \frac{\pi}{128} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot d^4 \cdot \int_{p_2}^{p_1} p dp \quad (9)$$

Für die Leckagerate folgt [17] [38] [52] [15]

$$q = \frac{\pi}{256} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d^4}{L} \cdot (p_1^2 - p_2^2) = \frac{\pi}{128} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d^4}{L} \cdot \frac{(p_1 + p_2)}{2} \cdot (p_1 - p_2) = \frac{\pi}{128} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d^4}{L} \cdot \bar{p} \cdot (p_1 - p_2) \quad (10)$$

Die Leckagerate ist proportional zur Differenz der Quadrate der Absolutdrücke und somit zum mittleren Druck \bar{p} .

2.3.4 Molekularströmung

Die Molekularströmung hängt nicht vom Absolutdruckgradienten, sondern nur von den jeweiligen Partialdruckgradienten der Komponenten eines Gas- oder Dampfgemischs ab [16] [15] [54]. Kleine Atome oder Moleküle bewegen sich schneller durch ein Leck als große Moleküle [16]. Die Herleitungen für die molekulare Strömung gehen auf Knudsen [71] zurück. Für die Leckagerate der Komponente A in einem langen kreiszylindrischen Rohr gilt das Knudsensche Strömungsgesetz für die Molekularströmung [71] (dort S. 87, S. 108) [38] [64] [15]

$$q_A = \frac{\sqrt{2\pi}}{6} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{\bar{M}_A}} \cdot \frac{d^3}{L} \cdot (p_{1,A} - p_{2,A}) \quad (11)$$

Der in der originalen Gleichung von Knudsen für die Molekularströmung im Nenner angegebene Ausdruck „ Q_1 “ steht für den Term Q/p (Knudsen [71], dort S. 107, S. 108) und entspricht somit von der Dimension her dem Ausdruck $\bar{M}/(R \cdot T)$ in Gleichung (11).

2.3.5 Übergangsströmung

Der komplette Übergang von laminarer zu molekularer Strömung geschieht allmählich über mehrere Größenordnungen der Druckänderung. Die mathematische Beschreibung dieses Übergangsbereichs ist schwierig [38] [15]. Knudsen [71] (dort S. 78) entwickelte eine semiempirische Gleichung für die Strömung von Gasen durch lange kreiszylindrische Rohre im Bereich der Übergangsströmung zur Beschreibung seiner experimentellen Daten [15]. Diese auch als Knudsen-Gleichung [16] [54] bekannte Näherung für den gesamten Strömungsbereich lautet [16] [38] [71] [52] [15]:

$$q = \frac{\pi}{256} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d^4}{L} \cdot (p_1^2 - p_2^2) + \frac{1 + \sqrt{\frac{\bar{M}}{R \cdot T}} \cdot \frac{(p_1 + p_2) \cdot d}{2 \cdot \eta}}{1 + 1,24 \cdot \sqrt{\frac{\bar{M}}{R \cdot T}} \cdot \frac{(p_1 + p_2) \cdot d}{2 \cdot \eta}} \cdot \frac{\sqrt{2\pi}}{6} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{\bar{M}}} \cdot \frac{d^3}{L} \cdot (p_1 - p_2) \quad (12)$$

Die Formulierung dieser Gleichung ist gültig für ein reines Gas, weil dann die Partialdrücke der Komponente an der Leckein- und Austrittsseite den Absolutdrücken entsprechen [16]. Sie gilt unter den Voraussetzungen, dass die Strömung in keinem Bereich des Rohres turbulent ist und dass der Druckunterschied zwischen den beiden Enden nicht so groß ist, dass das Strömungsregime sich ändert. Während die erste Bedingung in der Regel erfüllt ist, gilt die zweite Bedingung für die Strömung von atmosphärischen Bedingungen gegen Vakuum nicht. [38] [54] [15]

In Gleichung (12) werden folgende Effekte addiert: Der erste Teil der Gleichung repräsentiert den laminar-viskosen Strömungsanteil, der zweite Teil die molekulare Strömungskomponente, die von Knudsen [71] für die freie Molekularströmung entwickelt wurde [15] [38]. Die Gleichung kann angewandt werden für laminar-viskose Strömung, molekulare Strömung und ist eine Näherung für den Bereich der Übergangsströmung [17]. Sie spiegelt nicht die tatsächlichen Strömungsverhältnisse wider, sondern basiert auf der Modellvorstellung einer Parallelschaltung beider Strömungsformen [17]. Für vorherrschende laminare Strömung (für hohe Drücke) wird der molekulare Teil vernachlässigbar, für vorherrschende molekulare Strömung (für niedrige Drücke) der laminare Teil [38] [15] [17] [52].

Gleichung (12) kann gemäß Burrows [73] vereinfacht werden, indem der auch als Korrekturfaktor ([17]) bekannte erste Faktor des molekularen Strömungsterms weggelassen wird [16] [38] [73] [15]. Dieser Korrekturfaktor variiert zwischen dem Wert 1 im molekularen Bereich und dem Wert 0,81 im viskosen Bereich [17]. Formuliert man die Gleichung anschließend explizit für die Komponente A eines Gasgemischs, so folgt [54]

$$q_A = \frac{\pi}{256} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d^4}{L} \cdot y_A \cdot (p_1^2 - p_2^2) + \frac{\sqrt{2\pi}}{6} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{M_A}} \cdot \frac{d^3}{L} \cdot (p_{1,A} - p_{2,A}) \quad (13)$$

Diese vereinfachte Knudsen-Gleichung ([16]) ist anwendbar für Kapillarradien größer als 0,01 μm ; bei kleineren Radien können Oberflächeneffekte wie etwa Adsorption nicht vernachlässigt werden [73]. Es ist zu beachten, dass im ersten Teil der Gleichung (13) Absolutdrücke, im zweiten Teil der Gleichung Partialdrücke einzusetzen sind [16] [15]. Für ein Gasgemisch ist die Gleichung zu modifizieren. Der Ansatz hierfür ist in [16] (Teil B.5) zu finden.

2.3.6 Flüssigkeitsströmung

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem Bereich der Gasströmung. Aber auch die Dichte gegenüber flüssigen Medien kann eine Rolle spielen [74]. Bei flüssigkeitsgefüllten Verpackungen ist daher von Interesse, ob durch einen Leckkanal mit einem bestimmten Durchmesser, der mit Flüssigkeit gefüllt ist, Flüssigkeit nach außen tritt.

Für den Fall eines kapillarförmigen Lecks mit dem Durchmesser d , welches bis zur äußeren Oberfläche mit Flüssigkeit der Oberflächenspannung σ gefüllt ist, gilt folgender Zusammenhang für den maximalen Kapillardruck, der den sich an der Stirnseite der Kapillare bildenden Flüssigkeitstropfen wieder in die Kapillare zurücktreiben will: [75] [76] [74]

$$p_{k,max} = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \sin \alpha}{d} \quad (14)$$

Der Winkel α ist hierbei der Kontaktwinkel der Flüssigkeit in Bezug auf die Außenfläche an der Stirnseite der Kapillare. Dieser Kapillardruck muss also durch einen Prüfüberdruck überwunden werden, um Flüssigkeit durch die Kapillare nach außen zu drücken. [75] [74]

Der Kontaktwinkel α (auch Rand- oder Benetzungswinkel) ist ein Maß für den Grad der Benetzung des Feststoffs durch die Flüssigkeit und spiegelt die Relation zwischen der Anziehungskraft, welche die Feststoffwand auf die Flüssigkeitsmoleküle ausübt, und den Anziehungskräften zwischen den Flüssigkeitsmolekülen wider. Für eine gute Benetzung gilt $\alpha = 0$ [73]. Für einen kleinen Kontaktwinkel folgt, dass der zum Flüssigkeitsaustritt zu überwindende Druck theoretisch bereits durch die hydrostatische Flüssigkeitssäule innerhalb der Verpackung selbst aufgebracht werden kann. [75] [76] [30]

Der maximale Kapillardruck wird umso höher, je größer die Oberflächenspannung der austretenden Flüssigkeit ist, je schlechter diese die Fläche an der Stirnseite der Kapillare benetzt und je enger die Kapillare ist. [75] [74]

Für den Fall, dass sich nach Austritt der Flüssigkeit aus dem Leck eine stationäre Flüssigkeitsströmung einstellt, gilt die Gleichung für den Volumenstrom einer laminaren Flüssigkeitsströmung durch ein kreiszylindrisches Rohr nach Hagen-Poiseuille [38] [52] [73] [54]

$$\dot{V} = \frac{\pi}{128} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d^4}{L} \cdot (p_1 - p_2) \quad (15)$$

Turbulente Flüssigkeitsströmung durch ein Leck kommt nur vor, wenn relativ große Leckdurchmesser involviert sind. Die maßgebliche Gleichung kann [38] entnommen werden.

Auch die Verdunstung aus einer mit Flüssigkeit gefüllten Pore innerhalb der Verpackungswandung ist theoretisch denkbar. Die späteren Untersuchungen im Rahmen der Schnüffelprüfung mit Helium (Abschnitt 6.2) zeigen, dass sich bei keiner Bauart Lecks im Seiten- und Bodenbereich nachweisen lassen, der während des Transports mit Flüssigkeit bedeckt ist. Die Verwendung von Helium als Prüfgas führt zu einer sicherheitstechnisch konservativen Abschätzung, da die beteiligten Molekülgrößen von Flüssigkeiten größer als die Teilchengröße von Helium sind. Stofftransportvorgänge wie eine makroskopische Flüssigkeitsströmung aus einer groben Leckstelle der Verpackung („Auslaufen“) mit anschließender Lachenbildung sowie Verdunstung aus einem flüssigkeitsgefüllten Leck sind somit für die Betrachtungen in dieser Arbeit nicht relevant. Daher wird auf weitere theoretische Grundlagen an dieser Stelle nicht eingegangen. Auch wenn es sich um keine klar definierten Dichtheitsanforderungen handelt, sei an dieser Stelle auf Tabelle 2.3 verwiesen. Hieraus ist ersichtlich, dass der Unterschied der Größenordnung zwischen Gasdichtheit und Wasser- bzw. Dampfdichtheit mindestens vier Zehnerpotenzen beträgt.

2.3.7 Umrechnung von Gasleckageraten

Für die Interpretation von quantitativen Messergebnissen ist es notwendig, die Ist-Leckagerate mit einer zuvor berechneten Grenzleckagerate (maximal zulässige Leckagerate) zu vergleichen [36]. In der Praxis sind meist Prüfgas und Prozessgas nicht identisch. Der tatsächliche Gasstrom durch Lecks in einem Prüfobjekt unter Prüfbedingungen muss in die Leckagerate unter Betriebsbedingungen umgerechnet werden [3] [59] [36]. Auch die umgekehrte Vorgehensweise ist möglich, die Umrechnung von Betriebs- auf Prüfbedingungen [46] [38].

Der allgemeine Grundsatz für eine Leckageratenumrechnung ist, das vorherrschende Strömungsregime vorherzusagen und die damit verbundene Änderung der Leckagerate in Abhängigkeit der Einflussfaktoren unter vereinfachenden Annahmen abzuschätzen [38] [51]. Hierbei ist zu beachten, dass Messwerte, die in einem begrenzten Druckbereich aufgenommen wurden, keine ausreichende Ausgangsbasis für eine Extrapolation in einen anderen Druckbereich darstellen. Denn in diesem Fall kann es zu einem stark druckabhängigen Leckageverhalten kommen, das sowohl auf eine Änderung des Strömungsregimes als auch auf eine druckabhängige Veränderung des Leckquerschnitts zurückzuführen sein kann [22]. Bei Drucksteigerungen kann sich die Dichtwirkung verbessern oder verschlechtern [77].

Bei der quantitativen Lecksuche werden aufgrund der geringen Leckquerschnitte üblicherweise zwei verschiedene Arten der Strömung in Betracht gezogen: Viskos-laminare oder molekulare Strömung [57] [3] [15] [36]. Für diese Strömungsregime ist die Abhängigkeit der Leckagerate von Druck, Temperatur und Gasart unterschiedlich [3]:

Druckabhängigkeit

In einem vorgegebenen Leck, dessen geometrische Abmessungen durch den aufgebrauchten Druck unverändert bleiben, lassen sich folgende Gleichungen anwenden, um die Auswirkungen von Druckänderungen auf die Leckagerate zu bestimmen [3] [17] [52] [46] [36].

Laminar-viskose Strömung:

$$q_{II} = q_I \cdot \frac{(p_1^2 - p_2^2)_{II}}{(p_1^2 - p_2^2)_I} \quad (16)$$

Hierbei ist p_1 der Gesamtdruck an der Leckeintrittsseite (absolut) und p_2 der Gesamtdruck an der Leckaustrittsseite (absolut), jeweils in den Zuständen I und II. Die Leckagerate ist abhängig von der Differenz der Quadrate der Gesamtdrucke. [36]

Molekulare Strömung:

Die Leckagerate wächst linear mit der Differenz der Partialdrücke. Die Formulierung in Gleichung (17) gilt für ein reines Gas, wenn die Partialdrücke der strömenden Substanz den Absolutdrücken p_1 und p_2 entsprechen [15] [16]. [36]

$$q_{II} = q_I \cdot \frac{(p_1 - p_2)_{II}}{(p_1 - p_2)_I} \quad (17)$$

Temperaturabhängigkeit

In einem vorgegebenen Leck, dessen geometrische Abmessungen bei einer Temperaturänderung unverändert bleiben, geben folgende Gleichungen die Auswirkung der Temperatur auf die Leckagerate an [3] [36].

Laminar-viskose Strömung:

$$q_{II} = q_I \cdot \frac{\eta_I}{\eta_{II}} \quad (18)$$

Molekulare Strömung:

$$q_{II} = q_I \cdot \sqrt{\frac{T_{II}}{T_I}} \quad (19)$$

Hierbei sind η_I und η_{II} die unterschiedlichen dynamischen Viskositäten und T_I und T_{II} die unterschiedlichen absoluten Temperaturen. [36]

Gasartabhängigkeit

Bei einem gegebenen Leck ist die Leckagerate für zwei verschiedene Gase durch folgende Gleichungen gegeben [3] [15] [17] [59] [52] [46]. Hierbei sind η_I und η_{II} die unterschiedlichen dynamischen Viskositäten und \tilde{M}_I und \tilde{M}_{II} die unterschiedlichen Molmassen. [36]

Laminar-viskose Strömung:

$$q_{II} = q_I \cdot \frac{\eta_I}{\eta_{II}} \quad (20)$$

Für zwei Gase verhalten sich die Leckageraten umgekehrt proportional zu deren dynamischen Viskositäten [59] [52]. Für Helium ist für relativ große Lecks die Leckagerate praktisch gleich groß wie für Luft, da deren dynamische Viskositäten sich nur um knapp 10 % unterscheiden [62] [59] [52] [36].

Molekulare Strömung:

$$q_{II} = q_I \cdot \sqrt{\frac{\tilde{M}_I}{\tilde{M}_{II}}} \quad (21)$$

Für zwei Gase verhalten sich die Leckageraten umgekehrt proportional zur Wurzel ihrer Molmassen [59] [52]. Mit $\tilde{M}_{Luft} \approx 28$ kg/kmol und $\tilde{M}_{He} \approx 4$ kg/kmol folgt, dass im molekularen Strömungsbereich die Leckagerate für Helium ca. um den Faktor $\sqrt{7} \approx 2,7$ höher ist als für Luft [36].

2.4 Stofftransport durch Permeation

Permeation ist der Durchgang eines Fluids durch einen Feststoff, der keine Lecks aufweist, bedingt durch einen Adsorptions-Diffusions-Desorptionsmechanismus. Treibende Kraft ist ein Partialdruckgradient. [16] [38] [78]

Der Mechanismus der Permeation kann in drei Schritten zusammengefasst werden: Zunächst erfolgt die Adsorption an der Oberfläche des Feststoffs und die Lösung der permeierenden Substanz (Permeat). Anschließend folgt die Diffusion des Permeats durch den Feststoff. Der letzte Schritt ist die Desorption und Verdampfung des Permeats von der anderen Oberfläche des Feststoffs. [12] [14] [79]

Wenn während einer Dichtheitsprüfung Werkstoffe des Prüflings durchlässig gegenüber dem Prüfgas sind, so stellt die Permeation einen Störeinfluss für die Messung der Leckagerate dar [59] [27]. Zwei Parameter können berechnet werden, um diesen abzuschätzen: [6] [11]

Die allgemeine Gleichung für die stationäre Permeationsleckagerate $q_{A,perm}$ lautet [52] [17] [59] [15] [54]

$$q_{A,perm} = P_A \cdot A \cdot \frac{(p_{1,A} - p_{2,A})}{d} \quad (22)$$

Hierbei ist P_A der Permeationskoeffizient, A die Querschnittsfläche des Permeationsweges und d die Dicke des Bauteils (Länge des Permeationsweges). Die beiden Drücke sind die Partialdrücke des Permeats. Die SI-Einheit für den Permeationskoeffizienten ist $[m^2/s]$ [59]. In der Fachliteratur wird jedoch eine Vielzahl unterschiedlicher Dimensionen und Einheiten genannt [80]. In dieser Arbeit wird für den Permeationskoeffizienten von Helium P_{He} die in [59] aufgeführte Einheit $[mbar \cdot L \cdot cm / (s \cdot cm^2 \cdot bar)]$ verwendet (Abschnitt 5.7), für den Permeationskoeffizienten P_A verschiedener flüssiger Füllgüter die in [80] aufgeführte Einheit $[g \cdot mm / (m^2 \cdot h)]$ (Abschnitt 7.4).

Die Strömung durch ein Permeationsleck unterscheidet sich vom Strömungsleck durch eine Verzögerungszeit im Minutenbereich vom Beginn der Permeation bis zur Gleichgewichtspermeationsleckagerate [59]. Es ist die Abschätzung der Zeit von Interesse, wie lange das Prüfgas für die Permeation durch ein Bauteil mit einer bestimmten Dicke benötigt.

Durch Betrachtung der permeierten Gasmenge als Funktion der Zeit kann gezeigt werden, dass für die Induktionszeit t_{ind} [78] [81] („time lag“ [12] [82] [79]) des Permeats mit dem Diffusionskoeffizienten D durch einen Feststoff der Dicke d gilt:

$$t_{ind} = \frac{d^2}{6 \cdot D} \quad (23)$$

Dieser Ausdruck ist eine Näherung für die Durchbruchzeit des Permeats durch den Werkstoff der Dicke d [83]. Die Zeit, die für die Erreichung des stationären Zustand nötig ist, beträgt gewöhnlich das Zwei- bis Fünffache des time lag-Wertes [12].

Um den Störeinfluss durch Permeation auszuschließen bzw. abzuschätzen, können drei verschiedene Maßnahmen ergriffen werden: [38]

- Schnelle Durchführung der Dichtheitsprüfung, so dass permeationsbedingter Stofftransport durch den Werkstoff noch nicht eingesetzt hat. Diese Unterscheidung ist nur möglich bei einem relativ dicken Werkstoff. Strömungsbedingte Lecks dagegen sprechen sofort an. [17] [59] [16]
- Berechnung der maximalen Permeationsleckagerate im stationären Zustand. Ist diese bekannt, kann sie vom Gesamt-Messergebnis abgezogen werden. Nur der Betrag oberhalb dieses Wertes wird dann als Strömungsleckagerate interpretiert [16].

Die aufwändigste Methode ist, die Dichtheitsprüfung bei verschiedenen Druckniveaus durchzuführen. Handelt es sich um ein Strömungsleck und ist das Strömungsregime laminar-viskos, so ist die Leckagerate proportional der Differenz der Quadrate der Drücke an der Ein- und Ausgangsseite. Wenn es sich um ein reines Permeationsleck handelt, so ist die Leckagerate proportional der Differenz der Partialdrücke. Auf diese Weise kann es möglich sein, Strömungslecks von Permeationslecks zu unterscheiden.

2.5 Dichtheitsprüfverfahren

2.5.1 Kriterien für die Auswahl eines geeigneten Dichtheitsprüfverfahrens

Dichtheitsprüfverfahren lassen sich hinsichtlich einer Vielzahl von Parametern unterscheiden [36]. Die Verfahren verfügen über unterschiedliche Anwendbarkeit und Aussagefähigkeit [48]. Es gibt kein Dichtheitsprüfverfahren, welches für alle Medien, Bedingungen und Dichtheitsanforderungen gleichermaßen geeignet ist [84] [36].

Bei der Auswahl eines geeigneten Dichtheitsprüfverfahrens für den jeweiligen Anwendungsfall müssen im Vorfeld unterschiedliche Aspekte berücksichtigt werden [3] [59]. Die folgende Aufstellung der Punkte a) bis f) ist [36] [11] entnommen.

a) Empfindlichkeit der Prüfmethode und Leckageratenbereich

Die maximal zulässige Leckagerate des Prüfobjektes bestimmt die Auswahl des Verfahrens [3] [46]. Die kleinste nachweisbare Leckagerate (Empfindlichkeit [16] [53] [15]) und der Messbereich des Prüfverfahrens sind die wichtigsten Parameter zur Wahl eines geeigneten Verfahrens [84]. Die Anforderung an eine Prüfmethode beträgt typischerweise eine um den Faktor 10 höhere Empfindlichkeit als die zulässige Leckagerate des Prüfobjektes [50] [85] (Faktor 5 [17]). Auf der anderen Seite können sehr empfindliche Verfahren unbrauchbar für den Nachweis großer Leckageraten sein [3]. Die Empfindlichkeit unter Industriebedingungen ist im Allgemeinen um eine Zehnerpotenz niedriger als unter Laborbedingungen [51] [46]. Eine Übersicht über die Empfindlichkeit gängiger Verfahren unter Industriebedingungen ist in Abschnitt 2.5.2 enthalten.

b) Ziel und Umfang der Prüfung

Das Ziel der Untersuchung sowie die Lokalisation der Prüfung in Bezug auf das Prüfobjekt bestimmen maßgeblich die Auswahl eines geeigneten Dichtheitsprüfverfahrens. Es lassen sich drei Kategorien für das Prüfziel unterscheiden.

Ziel der Prüfung [3] [59] [15]

- Lokalisierende Verfahren (*Auffinden der Leckstelle*)
Wenn der Ort der Leckage bekannt ist, können am Prüfobjekt Nacharbeiten durchgeführt und Optimierungen der vorhergehenden Fertigungsschritte eingeleitet werden [3] [56]. Solche Verfahren ermöglichen nur eine ungefähre Angabe der Leckagerate [3]. Nachteil der reinen Lecklokalisierung ist, dass die Gesamtleckagerate eines Objektes nicht bestimmt werden kann. Denn es besteht nicht die vollständige Gewissheit, dass nach Abschluss der Lecksuche alle diskreten Einzellecks aufgespürt wurden [51] [86]. Diese Verfahren werden auch als qualitative Verfahren bezeichnet, da sie eine Ja/Nein-Aussage innerhalb der untersuchten Region erlauben [22].
- Quantitative Verfahren (*Messung der gesamten (integralen) Leckagerate*)
Diese bewerten die Gesamtheit aller Lecks. Da dabei die Wirkung der einzelnen Leckstellen über die Gesamtfläche des Prüflings zu einer Gesamtleckagerate aufsummiert wird, bezeichnet man dies auch als integrale Messung [51] [48]. Die gemessene integrale Leckagerate kann mit der zulässigen Leckagerate des Gesamtobjekts verglichen werden. Es ist aber auch die quantitative Messung der Leckagerate eines Teilbereichs des Prüflings möglich (partielle Prüfung) [59].

Bei der Dichtheitsprüfung sollte zunächst mit einer integralen Methode quantitativ die Leckagerate gemessen werden. Daran anschließend kann, wenn sinnvoll, eine lokale Lecksuche durchgeführt werden [15] [62] [38]. Denn bei der lokalen Lecksuche besteht die Gefahr, ein Leck zu übersehen und den falschen Schluss zu ziehen, der Prüfling sei dicht [43] [38].

Als dritte Kategorie wird in [15] [38] die Lecküberwachung („leakage monitoring“) genannt. Dies ist die kontinuierliche Überwachung eines Systems in Bezug auf ein- oder austretende Schadstoffe. Im Unterschied zu den anderen beiden Kategorien wird die Lecküberwachung meist über einen sehr langen Zeitraum durchgeführt und erfordert eine andere Ausrüstung [15] [38].

Umfang der Prüfung [3] [59]

In Bezug auf ein Prüfobjekt kann folgender Prüfumfang von Interesse sein:

- Gesamtes Objekt (integrale quantitative Prüfung)
- Teilbereich (partielle quantitative Prüfung)
- Teilbereich (lokalisierende Prüfung)

Zeitpunkt der Prüfung [48]

Hinsichtlich des Zeitpunkts der Prüfung lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

- Während der Fertigung
- Während der Betriebszeit

An Prüfverfahren im Bereich der industriellen Serienfertigung wird gegenüber Laborverfahren eine Reihe zusätzlicher Anforderungen gestellt, z. B. Automatisierbarkeit. Eine Übersicht über Anforderungen in der industriellen Dichtheitsprüftechnik ist in [87] [88] gegeben.

c) Betriebs- und Prüfbedingungen

Prüfmedium

„Prüfmedien sind flüssige oder gasförmige Stoffe, die nach dem Durchtreten durch eine Leckstelle spezifisch nachweisbar sein müssen. Die Eigenschaften des gewählten Prüfmediums (z. B. Molekülgröße, Oberflächenspannung, Viskosität usw.) haben einen entscheidenden Einfluss auf die Empfindlichkeit der Dichtheitsprüfung.“ [48] [35]

Es gibt verschiedene Möglichkeiten:

- *Betriebsmedium*
Als Prüfmedium kann das Betriebsmedium eingesetzt werden, welches im Prüfobjekt bereits enthalten ist. Dies ist z. B. der Fall bei Schwefelhexafluorid (SF₆)-isolierten Anlagen und Geräten. Dieses Vorgehen ermöglicht eine quantitative Messung und Leckortung unter Betriebsbedingungen. Ein Evakuieren und Befüllen mit Prüfgas entfällt [51].
- *Anderes Medium, z. B. spezifisches Prüfgas*
Um die Prüfempfindlichkeit zu erhöhen oder um eine bessere Handhabung zu gewährleisten, wird üblicherweise für die Dichtheitsprüfung ein anderes Medium benutzt als für den Betrieb. In diesem Fall müssen die unterschiedlichen Stoffeigenschaften zwischen beiden Medien berücksichtigt werden, um falsche Rückschlüsse aufgrund von physikalischen oder chemischen Phänomenen zu vermeiden, und um die Leckgerate unter Betriebsbedingungen zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.3.7). [3]

Prüftemperatur

Eine Dichtheitsprüfung wird üblicherweise bei Umgebungstemperatur durchgeführt. Starke Temperaturänderungen können Spannungen im Prüfobjekt hervorrufen und somit die Geometrie eines Lecks ändern. Auch der Gasstrom selbst ist temperaturabhängig, da die Eigenschaften des Gases temperaturabhängig sind (Abschnitt 2.3.7). [3]

Druckdifferenz (treibende Kraft)

Hinsichtlich der treibenden Kraft bei der Dichtheitsprüfung, der Prüfdruckdifferenz, lassen sich folgende Unterscheidungen hinsichtlich Größe und Richtung tätigen:

- *Druckniveau im Prüfling*
 - Überdruckverfahren [51] [46]
 - Unterdruckverfahren [51] (Vakuumverfahren [46])
- *Prüfrichtung (Strömungsrichtung)* [3]
 - Gasstrom aus dem Objekt
 - Gasstrom in das Objekt

Lecks sollten nach Möglichkeit während der Prüfung in derselben Strömungsrichtung beansprucht werden wie unter Betriebsbedingungen [3] [51] [17] [46]. Denn „Lecks können sich bei umgekehrter Strömungsrichtung ... anders verhalten, insbesondere wenn elastische oder Kunststoffkomponenten (Federn, Membranen, Dichtungen) Teil der Grenzfläche sind [3]“.

- *Größe der Druckdifferenz*
Der Prüfdruck sollte im gleichen Bereich liegen wie der Betriebsdruck [3]. Das Prüfobjekt muss die notwendige mechanische Festigkeit besitzen [59].

d) Konstruktion des Prüfobjekts

Abmessungen

Große oder schwere Prüfobjekte sind nicht immer leicht zu handhaben. Es kann schwierig sein, sie in eine Vakuumkammer oder in ein Tauchbecken zu stellen. Außerdem kann die Erzeugung eines notwendigen Vakuums für große Volumina lange Pumpzeiten erfordern. [3]

Öffnungen und Oberflächenzugänglichkeit

Eine Öffnung im Prüfobjekt ist notwendig, um das Objekt mit Prüfgas zu befüllen oder um das Innenvolumen mit der Vakuumeinheit und dem Detektor zu verbinden. Eine gute Oberflächenzugänglichkeit ist für viele Verfahren wichtig, da das Prüfgas meist auf einer Seite der Objektbegrenzungsfläche aufgebracht wird und der Nachweis auf der anderen Seite erfolgt. Öffnungen sind nicht notwendig, wenn das Objekt vor dem Abdichten mit dem Gas befüllt wurde oder wenn eine Drucklagerungsprüfung („Bombing“, siehe Tabelle 2.7) angewandt wird. [3]

Konstruktiv bedingte Druck- und Vakuumgrenzwerte

Um eine Strömung durch ein Leck zu erzeugen, ist eine Druckdifferenz erforderlich [3]. Aufgrund der Druckdifferenz kann eine Explosions- oder Implosionsgefahr bestehen [38]. Das Objekt muss der Prüfdruckdifferenz standhalten und sollte durch eine Prüfung nicht irreversibel verändert werden [3].

Werkstoffe (Wände, Dichtungen)

Das Prüfmedium muss mit dem Objektmaterial verträglich sein. Bei bestimmten Prüfgasen können Probleme aufgrund von Korrosion, Sorption oder Permeation auftreten. [3]

e) Sicherheits- und Umweltaforderungen

Eine Lecksuche wird durchgeführt, indem das Prüfobjekt einer Druckdifferenz ausgesetzt wird, entweder durch Evakuieren oder durch Aufbringen eines inneren Überdrucks [38] [3]. Das Prüfobjekt muss die Druckdifferenz ohne Verformung aushalten und darf weder dem Prüfpersonal noch der Prüfeinrichtung Schaden zufügen. [3]

Das Prüfobjekt kann gefährliche Betriebsmedien enthalten. Diese müssen vor Prüfbeginn bekannt sein, damit Maßnahmen gegen ihr Entweichen ergriffen werden können. Aber auch die Prüfgase selbst können gefährliche Eigenschaften aufweisen. So ist beispielsweise Ammoniak ein giftiges Gas. Gase, die ein Halogen enthalten, schädigen die obere Erdatmosphäre. [3]

Weitere gefährliche Eigenschaften des Prüfgases sind Brennbarkeit (z. B. Wasserstoff) oder die Möglichkeit der Erstickungsgefahr [38].

f) Weitere Aspekte

Weitere Einflussfaktoren bei der Auswahl eines Verfahrens sind die Automatisierbarkeit der Messung für die Serienproduktion, die Zuverlässigkeit der Methode sowie die zur Verfügung stehenden wirtschaftlichen Möglichkeiten (Anschaffungskosten, Betriebskosten) [50] [51]. Prüfverfahren mit hoher Empfindlichkeit erfordern oft teure Instrumente und sind oft verknüpft mit komplizierterer Bedienung, was zu höheren Anforderungen an die Fachkenntnisse des Prüfers führt [84]. Einige sehr empfindliche Verfahren können daher unwirtschaftlich sein [3] [38]. Auch die nötige Prüfdauer kann eine limitierende Größe darstellen [59].

2.5.2 Überblick über Dichtheitsprüfverfahren

Die Dichtheitsprüfung als Teilbereich der Zerstörungsfreien Prüfung wird in einer Reihe von Standardwerken behandelt, die einen Gesamtüberblick über unterschiedliche Prüfverfahren geben. Hierzu zählen etwa das „Leakage Testing Handbook“ von Marr [38], das „Nondestructive Testing Handbook – Volume 1 – Leak Testing“ von Jackson et al. [15] und das „Wutz Handbuch Vakuumtechnik“ [17]. Der Bereich ist in hohem Maße geprägt durch Normen und Richtlinien. Tabelle 2.6 gibt einen Überblick über deutsche Normen und Richtlinien.

Tab. 2.6: Überblick über deutsche Normen und Richtlinien im Bereich Dichtheitsprüfung [59] [17]

| Norm | Ausgabe | Titel |
|--|---------|--|
| DIN EN 1330-8 | 1998-07 | Zerstörungsfreie Prüfung - Terminologie - Teil 8: Begriffe für die Dichtheitsprüfung |
| DIN EN 1518 | 1998-06 | Zerstörungsfreie Prüfung - Dichtheitsprüfung - Charakterisierung von massenspektrometrischen Leckdetektoren |
| DIN EN 1593 | 1999-11 | Zerstörungsfreie Prüfung - Dichtheitsprüfung - Blasenprüfverfahren |
| DIN EN 1779 | 1999-10 | Zerstörungsfreie Prüfung - Dichtheitsprüfung - Kriterien zur Auswahl von Prüfmethoden und -verfahren |
| DIN EN 13184 | 2001-07 | Zerstörungsfreie Prüfung - Dichtheitsprüfung - Druckänderungsverfahren |
| DIN EN 13185 | 2001-07 | Zerstörungsfreie Prüfung - Dichtheitsprüfung - Prüfgasverfahren |
| DIN EN 13192 | 2002-03 | Zerstörungsfreie Prüfung - Dichtheitsprüfung - Kalibrieren von Referenzlecks für Gase |
| DIN EN 13625 | 2002-03 | Zerstörungsfreie Prüfung - Dichtheitsprüfung - Anleitung zur Auswahl von Geräten zur Messung von Gasleckagen |
| DGZfP Richtlinie DP1 | 2005-06 | Richtlinie über die Auswahl eines geeigneten Prüfgases für die Dichtheitsprüfung |
| DGZfP Richtlinie DP2 | 2009-12 | Richtlinie zur Umrechnung der mit Prüfgasen gemessenen Leckageraten in andere Medien (Gase, Flüssigkeiten) |
| DECHEMA- Informationsblatt ZfP 1 | 1990-10 | Zerstörungsfreie Prüfverfahren im Chemiebetrieb - Dichtheitsprüfung an Apparaten und Komponenten von Chemieanlagen |

Für bestimmte Anwendungsgebiete existieren eigene Normen. Auf internationaler Ebene gibt es für den Bereich der radioaktiven Stoffe die ISO 12807 [16].

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf den Prüfgasverfahren, da diese sowohl für eine quantitative Leckageratenmessung als auch für eine Lecklokalisation gleichermaßen geeignet sind. Im Folgenden wird ein Überblick über die Prüfgasverfahren nach DIN EN 1779 [3] und DIN EN 13185 [89] gegeben (Tabelle 2.7). Hierbei erfolgt eine Einteilung nach der Strömungsrichtung (Prüfrichtung). Die angegebene Empfindlichkeit bezieht sich auf Industriebedingungen. Eine graphische Darstellung aller Verfahren ist in der DGZfP-Richtlinie DP 1 [59] gegeben. Weitere Details zu den Funktionsprinzipien der einzelnen Verfahren und konkreten Anwendungsfällen können den angegebenen Quellen entnommen werden.

Tab. 2.7: Überblick über die Prüfgasverfahren nach DIN EN 1779 [3] und DIN EN 13185 [89]

| Verfahren | Prüfgas | Anwendbar für | Empfindlichkeit [Pa m ³ /s] | Weiterführende Quellen |
|---|-------------------|---------------|--|-------------------------------------|
| Gasstrom in das Objekt | | | | |
| Vakuumverfahren (integral) A1 | Gewöhnlich Helium | Messung | He: 10 ⁻¹⁰ | [51] [46] [15] [38]* [43] |
| Vakuumverfahren (partiell) A2 | Wie A1 | Messung | wie A1 | |
| Vakuumverfahren (lokal) A3 | Wie A1 | Lokalisation | 10 ⁻⁷ | [51] [46] [15] [38]* [48] [43] |
| Gasstrom aus dem Objekt | | | | |
| Chemische Detektion mit Ammoniak B1 | Ammoniak | Lokalisation | 10 ⁻⁷ | [54] |
| Vakuumglocke, die den Prüfgasdruck im Objekt ausnutzt B2.1 | Gewöhnlich Helium | Messung | 10 ⁻⁹ | |
| Vakuumglocke, Benutzung einer Sprühpistole auf der gegenüberliegenden Seite B2.2 | Wie B2.1 | Lokalisation | 10 ⁻⁷ | |
| Überdruckverfahren mit Ansammlung (Akkumulationsverfahren) B3 | Helium, Halogen | Messung | 10 ⁻⁷ | [51] [46] [15] [38]* [43] |
| Schnüffelprüfung B4 | Helium, Halogen | Messung | 10 ⁻⁷ | [51] [46] [17] [15] [38]* [48] [43] |
| Drucklagerungsprüfung („Bombing-Prüfung“) B5 | Gewöhnlich Helium | Messung | 10 ⁻⁹ ... 10 ⁻⁶ | [33] [46] [15] [54] [38]* |
| Umschlossene Objekte im Vakuumverfahren (extern) B6 | Helium, Halogen | Messung | 10 ⁻⁹ | [51] [15] [38]* [43] |

*: Verwendete Bezeichnungen in [38]: Verfahren **A1**: „Dynamic Testing Technique – Pressurized Envelope Mode“, **B6**: „Dynamic Testing Technique – Pressurized System Mode“, **B3**: „Static Testing Technique“, **A3**: „Tracer Probe Technique“, **B4**: „Detector Probe Technique“, **B5**: „Back-pressurizing Technique“.

Auch bei den Blasenprüfverfahren nach DIN EN 1779 [3] und DIN EN 1593 [90] und bei den Druckänderungsverfahren nach DIN EN 1779 und DIN EN 13184 [91] finden Prüfgase Anwendung. Die Tabellen 2.8 und 2.9 geben eine Übersicht über diese Verfahren.

Tab. 2.8: Überblick über die Blasenprüfverfahren nach DIN EN 1779 [3] und DIN EN 1593 [90]

| Verfahren | Prüfgas | Anwendbar für | Empfindlichkeit [Pa m ³ /s] | Weiterführende Quellen |
|--|-----------------|---------------|--|---|
| Gasstrom aus dem Objekt | | | | |
| Blasennachweis (Eintauchen) C1 | Gewöhnlich Luft | Lokalisation | 10 ⁻⁴ | [51] [15] [38] [48] [92] [75] [93] [94] [74] [76] [95] [96] |
| Blasennachweis (Auftragen von Flüssigkeit) C2 | Gewöhnlich Luft | Lokalisation | 10 ⁻⁴ | [15] [38] [48] [97] |
| Blasennachweis mit Vakuumm-glocke C3 | Gewöhnlich Luft | Lokalisation | 10 ⁻³ | [15] [48] [92] [75] [94] [95] [98] |

Tab. 2.9: Überblick über die Druckänderungsverfahren nach DIN EN 1779 [3] und DIN EN 13184 [91]

| Verfahren | Prüfgas | Anwendbar für | Empfindlichkeit [Pa m ³ /s] | Weiterführende Quellen |
|--|------------------------------------|---------------|--|--------------------------|
| Gasstrom aus dem Objekt | | | | |
| Druckabfallprüfung D1 | Luft oder nichtkondensierbares Gas | Messung | 10 ⁻⁵ | [51] [46] [22] [15] [38] |
| Gasstrom in das Objekt | | | | |
| Druckanstiegsprüfung D2 | Luft | Messung | wie D1 | [51] [46] [15] [38] |
| Gasstrom in oder aus dem Objekt | | | | |
| Druckänderungsprüfung (Glockendruckänderung) D3 | Luft oder nichtkondensierbares Gas | Messung | 10 ⁻⁶ | |
| Strömungsmessung D4 | Luft | Messung | 10 ⁻⁴ | [51] [15] |

Darüber hinaus existiert eine Vielzahl weiterer Dichtheitsprüfverfahren. In DIN EN 1779 [3] sind weder Ultraschallprüfungen noch hydrostatische Prüfungen genannt. Bei Ultraschall-Lecksuchverfahren werden die an Leckstellen auftretenden Ultraschallwellen mit dem Richtmikrofon eines Ultraschall-Lecksuchgeräts geortet [48] [60] [84]. Prüfverfahren unter Verwendung von Flüssigkeiten (Wasserdruckprüfung) sind in [21] [46] [48] [53] [84] [99] beschrieben. Es werden auch andere Flüssigkeiten, z. B. Öl, eingesetzt, und deren Austritt durch Benetzung der Außenoberfläche bzw. Tröpfchenbildung nachgewiesen [21] [48].

Zu den am häufigsten eingesetzten Dichtheitsprüfverfahren gehören die Druckänderungsverfahren, der Blasennachweis im Wasserbad und Prüfgasverfahren mit Helium oder Wasserstoff [100] [101].

2.5.3 Anforderungen an Prüfgase für Prüfgasverfahren

Für die Anwendung eines Prüfgasverfahrens ist die Auswahl eines geeigneten Prüfgases notwendig. Ein Überblick über Kriterien zur Auswahl gängiger Prüfgase wird in der DGZfP-Richtlinie DP1 [59] gegeben. Neben den physikalischen Stoffeigenschaften sind auch Lecksu- cheigenschaften (z. B. Nachweisprinzipien und Nachweisgrenzen) genannt.

Ein Testgas für die Dichtheitsprüfung muss sich von den in der Umgebungsluft vorkommenden Gasen deutlich unterscheiden, so dass es spezifisch nachgewiesen werden kann [59]. Ein Prüfgas sollte folgende Eigenschaften haben: [36]

- Geringer Gehalt in natürlicher Luft [17] [46] [50] [62]
- Ungiftig, unbrennbar [46] [62] [60]
- Chemisch inert (reaktionsträge) [46] [50] [62] [60]
- Hohe Beweglichkeit und somit fähig, auch kleinste Lecks aufzuspüren [60]
- Preiswert im Verbrauch [62] [60]
- Einfach in der Handhabung [50]
- Empfindlicher und selektiver Nachweis im Vakuum und in der Atmosphäre [17] [62] [38]
- Möglichst geringe Adsorption durch Anlagenteile und Einbauten [17]
- Umweltverträglichkeit [17] [46] [62]

Als Prüfgas hat sich insbesondere Helium durchgesetzt, da es die oben genannten Eigenschaften ideal vereint [62] [57] [60] [36]. Es ist das am häufigsten eingesetzte Dichtheitsprüfgas [15] [60] und zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Niedrige, stabile Konzentration in der Atmosphäre von ca. 5 ppm [57] [50] [33]
- Ungiftig, unbrennbar, nicht reaktiv, umweltverträglich [57]
- Es ist das leichteste Inertgas. Wegen seiner geringen Molmasse haben Heliumteilchen bei einer gegebenen Temperatur (mit Ausnahme von Wasserstoff) die höchsten Teilchengeschwindigkeiten. Daher bewegen sich Heliumatome im molekularen Strömungsregime schneller durch Lecks als andere Gase. [60] [33]
- Eindeutige Detektion von Helium mittels Massenspektrometrie [46] [57]

Auch andere Edelgase eignen sich prinzipiell als Prüfgase. Jedoch sind sie entweder in der natürlichen Luft in höherer Konzentration vorhanden (Argon mit ca. 1 %), oder ihr Nachweis mit dem Massenspektrometer ist nicht eindeutig (Neon, Argon, Krypton). Xenon ist sehr teuer und daher als Prüfgas nicht wirtschaftlich. [17]

Ein weiteres Dichtheitsprüfgas ist Wasserstoff. Wegen der bei seiner Anwendung auftretenden Explosionsgefahr wird für die Füllung des Prüfobjektes Formiergas aus 5 % Wasserstoff und 95 % Stickstoff verwendet. Die niedrige Wasserstoffkonzentration im Formiergas schränkt allerdings die Nachweisgrenze ein [17]. Bei der Prüfung wird der Konzentrationsanstieg von Wasserstoff aufgrund des aus- oder einströmenden Formiergases gemessen [100] [59]. [36]

Als weitere Gase sind in [59] Schwefelhexafluorid (SF₆), Stickstoff, Lachgas (N₂O), Kohlendioxid, Methan, Ammoniak und R134a (CH₂FCF₃) genannt. [36]

Schwefelhexafluorid stellt zum einen ein Prüfgas für Überdruckverfahren dar, zum anderen fungiert es als Prozessgas für Hochspannungsschalter [17] [51] [46] [59] [36]. Zu beachten bei der Anwendung ist sein extrem hohes Treibhauspotential [17] [59].

Stickstoff zeichnet sich durch seine hohe Verfügbarkeit und geringe Kosten aus [39] [36].

Kohlendioxid und Argon sind einsetzbar, wenn das Betriebsgas vergleichsweise schwer ist [39]. Kohlendioxid weist hohe, schwankende Untergrundkonzentrationen in der Luft auf und fungiert als Prozessgas für Kälte- und Klimaanlagen [17] [59]. [36]

Methan liegt als Prozessgas in Chemieanlagen vor und findet Anwendung als Prüfgas für petrochemische Bauteile (Überdruckverfahren) [17] [59]. Zu beachten ist seine Brennbarkeit.

Ammoniak wird zur lokalen Lecksuche verwendet, indem es Farbveränderungen an geeigneten Reagenzien, z. B. Bromphenolblau, hervorruft [54] [75] [86]. Bei der Handhabung ist seine Toxizität zu berücksichtigen [59]. In Verbindung mit Luft besteht Explosionsgefahr [3]. Außerdem wirkt es korrosiv auf Kupfer und Kupferlegierungen [84].

Als Kältemittel wurden in der Vergangenheit oft halogenierte Kohlenstoffe und Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Hierfür bot sich die Halogen-Lecksuche an. Aufgrund dieser Entwicklung setzte man einige dieser Halogene als Prüfgase ein [54] [62]. Zu den am häufigsten eingesetzten Halogen-Prüfgasen zählten die Kältemittel R134a (1,1,1,2-Tetrafluorethan, C₂H₂F₄) und R22 (Chlordifluormethan, CHClF₂) [15]. R22 darf wegen seines hohen Ozonabbaupotentials nicht mehr verwendet werden [17]. Seit 2011 sind in der Europäischen Union fluorierte Treibhausgase mit einem Treibhauspotential größer 150, wozu auch R134a zählt, in Klimaanlageanlagen von Autos mit neuer Typenzulassung verboten; seit 1. Januar 2017 dürfen keine Neufahrzeuge mehr mit solchen Kältemitteln ausgestattet werden [102].

Auf Nachweisprinzipien von Testgasen wird im Rahmen dieser Arbeit, mit Ausnahme des hier angewandten Prinzips (siehe Abschnitt 4.6), nicht weiter eingegangen.

Die Durchströmung von Glaskapillaren mit Lachgas und Helium zeigt, dass die gemessenen Leckageraten mit Helium eine bessere Wiederholbarkeit und geringere Streuung aufweisen. Die Ergebnisse bestätigen die gute Eignung von Helium als Prüfgas [103].

2.6 Dichtheit von Gefahrgutverpackungen

2.6.1 Gefahrgutvorschriften

„Die Beförderung gefährlicher Güter unterliegt national, europäisch und weltweit gesetzlichen Vorschriften, welche die öffentliche technische Sicherheit im Rahmen eines vertretbaren Risikos regeln bzw. gewährleisten sollen [104]“. Auf weltweiter Ebene geschieht die Weiterentwicklung des Gefahrgutrechts auf Grundlage von UN-Modellvorschriften, den UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods – Model Regulations [2]. Sie bilden die Basis für die Umsetzung in nationale und internationale Vorschriften für die Beförderung gefährlicher Güter auf den verschiedenen Verkehrsträgern: Straße, Eisenbahn, Binnenschiffen, Seeschiffen, Flugzeugen. Ein Überblick über die internationalen bzw. in Europa geltenden Vorschriften und die Gefahrgutverordnungen, die diese in Deutschland in Kraft setzen, ist in [104] [105] aufgeführt.

Die Gefahrgutvorschriften beinhalten unter anderem die Einstufung der Gefahrgüter in bestimmte Gefahrenklassen (Klassifizierung), entsprechende Benennungen für die Beförderungspapiere und die Kennzeichnung der Gefahrgutumschließungen. In den Regelwerken sind ebenfalls Prüfverfahren für Gefahrgutumschließungen, z. B. Verpackungen, Großpackmittel, Großverpackungen und Tanks, festgelegt. [104] [105]

In Deutschland bildet das Gefahrgutbeförderungsgesetz (GGBefG [106]) die nationale Rechtsgrundlage für die Beförderung gefährlicher Güter. Hierin ist geregelt, dass zu diesem Zweck Rechtsverordnungen erlassen werden dürfen [104]. Eine dieser nationalen Rechtsverordnungen ist die Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschiffahrt (GGVSEB [107]), in der die internationalen Vorschriften für diese drei Verkehrsträger innerstaatlich mit nationalen Sonderregelungen in Kraft gesetzt werden [104]. Hierbei handelt es sich um das Europäische Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR [108]), die Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID [109]) und das Europäische Übereinkommen über die Beförderung gefährlicher Güter auf Binnen-

wasserstraßen (ADN [110]). Die nationalen Gefahrgutverordnungen regeln auch die Zuständigkeit von Behörden für bestimmte Aufgaben des Gefahrgutrechts in Deutschland [104]. Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) ist so gemäß GGVSEB [107] die zuständige Behörde in Deutschland für die Prüfung und Bauartzulassung von Gefahrgutverpackungen [104] [105].

2.6.2 Gefährliche Güter

„Gefährliche Güter ... sind Stoffe und Gegenstände, von denen aufgrund ihrer Natur, ihrer Eigenschaften oder ihres Zustandes im Zusammenhang mit der Beförderung Gefahren für die öffentliche Sicherheit oder Ordnung, insbesondere für die Allgemeinheit, für wichtige Gemeingüter, für Leben und Gesundheit von Menschen sowie für Tiere und Sachen ausgehen können.“ (§ 2 (1) GGBefG [106])

Hierbei handelt es sich bewusst um eine abstrakte Umschreibung (Erläuterung zu § 2 (1) GGBefG). Die Konkretisierung erfolgt in Rechtsverordnungen. Die Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt (GGVSEB [107]) verweist in § 2 Nr. 7 auf das Verzeichnis gefährlicher Güter in den internationalen Regelwerken für die jeweiligen Verkehrsträger. In den internationalen Gefahrgutvorschriften ADR [108] (gleichlautend für RID [109]) wird zwischen 13 Gefahrgutklassen unterschieden, denen die Stoffe und Gegenstände entsprechend ihren Eigenschaften zugeordnet werden [106]. Eine Übersicht über die Gefahrgutklassen gibt Tabelle 2.10.

Tab. 2.10: Übersicht über die Gefahrgutklassen nach Abschnitt 2.1.1.1 ADR [108]

| Klasse | Bezeichnung |
|--------|---|
| 1 | Explosive Stoffe und Gegenstände mit Explosivstoff |
| 2 | Gase |
| 3 | Entzündbare flüssige Stoffe |
| 4.1 | Entzündbare feste Stoffe |
| 4.2 | Selbstentzündliche Stoffe |
| 4.3 | Stoffe, die in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln |
| 5.1 | Entzündend (oxidierend) wirkende Stoffe |
| 5.2 | Organische Peroxide |
| 6.1 | Giftige Stoffe |
| 6.2 | Ansteckungsgefährliche Stoffe |
| 7 | Radioaktive Stoffe |
| 8 | Ätzende Stoffe |
| 9 | Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände |

2.6.3 Gefahrgutverpackungen

Es werden drei Varianten von Gefahrgutverpackungen unterschieden: Verpackungen (UN Model Regulations, Kapitel 6.1 [2]), Großpackmittel (UN Model Regulations, Kapitel 6.5) und Großverpackungen (UN Model Regulations, Kapitel 6.6). Verpackungen besitzen einen Fassungsraum < 450 L bzw. eine Nettomasse < 400 kg. Eine Großverpackung (Large Packaging -

LP) bezeichnet eine aus einer Außenverpackung bestehende Verpackung, die Gegenstände oder Innenverpackungen enthält, mit einer Nettomasse größer 400 kg oder einem Fassungsraum von mehr als 450 L, aber einem Höchstvolumen von 3,0 m³. Großpackmittel (Intermediäre Bulk Container - IBC) sind starre oder flexible, transportable Verpackungen und verfügen über ein Höchstvolumen von 3,0 m³. [108] [111]

Gegenstand dieser Arbeit sind Verpackungen. Die Codierung für die Bezeichnung des Verpackungstyps setzt sich aus drei Teilen zusammen: An erster Stelle steht eine arabische Ziffer für die Verpackungsart, z. B. Fass oder Kanister. Es folgen ein oder mehrere lateinische Großbuchstaben für die Art des Werkstoffs. Den Abschluss bildet gegebenenfalls eine arabische Ziffer für eine zusätzliche Unterscheidung der Verpackung innerhalb des Verpackungstyps. Für alle Kanisterbauarten sowie Fässer aus Stahl oder Aluminium steht an dieser Stelle die Ziffer „1“ für einen sogenannten nicht abnehmbaren Deckel, die Ziffer „2“ für einen abnehmbaren Deckel. Tabelle 2.11 gibt einen Überblick über die Bestandteile der Codierung für Verpackungen [108].

Tab. 2.11: Codierung für die Bezeichnung des Verpackungstyps nach Abschnitt 6.1.2 ADR [108]

| Ziffer | Verpackungsart | Großbuchstabe | Werkstoffart |
|--------|-------------------------|---------------|------------------------------------|
| 1 | Fass | A | Stahl |
| 2 | (bleibt offen) | B | Aluminium |
| 3 | Kanister | C | Naturholz |
| 4 | Kiste | D | Sperrholz |
| 5 | Sack | F | Holzfaserverwerkstoff |
| 6 | Kombinationsverpackung | G | Pappe |
| 7 | (bleibt offen) | H | Kunststoff |
| 0 | Feinstblechverpackungen | L | Textilgewebe |
| | | M | Papier, mehrlagig |
| | | N | Metall (außer Stahl und Aluminium) |
| | | P | Glas, Porzellan oder Steinzeug |

Gemäß der Verpackungsterminologienorm DIN 55405 [112] besteht ein Verschluss aus der Kombination eines Verschleißmittels (z. B. eines Schraubdeckels) und der Packmittelöffnung. In dieser Arbeit wird zur Vereinfachung der Begriff „Leckagerate des Deckels“ bzw. „Deckelleckagerate“ als Synonym für „Leckagerate des Verschlusses“ bzw. „Verschlussleckagerate“ verwendet.

2.6.4 Dichtheit in den Gefahrgutvorschriften

Die Gefahrgutvorschriften schreiben vor, dass Gefahrgutverpackungen für die Erteilung einer Bauartzulassung bestimmte Prüfungen bestehen müssen [104]. Hierzu gehören für alle Verpackungsbauarten die Fallprüfung und, mit Ausnahme der Säcke, die Stapeldruckprüfung. Alle Bauarten, die zur Aufnahme von flüssigen Füllgütern bestimmt sind, müssen einer Dichtheitsprüfung nach den UN Model Regulations 6.1.5.4 [2] und einer hydraulischen Innendruckprüfung (UN 6.1.5.5) unterzogen werden.

Das Standardprüfverfahren für die Dichtheitsprüfung ist das Eintauchverfahren in Wasser („Bubble Test“). Hierbei muss die Verpackung einschließlich ihrer Verschlüsse für die Prüfdauer von fünf Minuten mit Druck beaufschlagt und unter Wasser getaucht werden. Die Anzahl der Prüfmuster beträgt drei pro Bauart und Hersteller. Der anzuwendende Prüfdruck (Überdruck) richtet sich nach der Verpackungsgruppe. Für Stoffe der Verpackungsgruppe I (Stoffe mit hoher Gefahr) beträgt er mindestens 0,3 bar, für Stoffe der Verpackungsgruppen II und III (Stoffe mit mittlerer und geringer Gefahr) mindestens 0,2 bar. Das Kriterium für das Bestehen ist, dass keine Undichtheit festgestellt werden darf (aufsteigende Luftblasen aus der Verpackung). Andere Methoden dürfen angewandt werden, sofern sie mindestens gleich wirksam sind. Diese Vorschriften sind anzuwenden sowohl für die Baumusterprüfung als auch im Zuge der Fertigung vor der erstmaligen Verwendung (UN Model Regulations 6.1.1.3 [2]). [1] [11]

Im Gegensatz zu Umschließungen für radioaktive Stoffe existieren für Gefahrgutverpackungen keine quantitativen Grenzwerte in Form einer Grenzleckagerate. Für die Dichtungen von Behältern zur trockenen Zwischenlagerung von bestrahlten Brennelementen gilt eine maximale Leckagerate von $1,0 \cdot 10^{-6}$ Pa m³/s (Standard-Helium-Leckagerate) als Grenzwert in Deutschland [113].

2.6.5 Stand der Forschung

Derzeit liegen keine veröffentlichten Forschungsarbeiten hinsichtlich der quantitativen Leckagemessung von Gefahrgutverpackungen vor. Es gibt jedoch eine Reihe von Untersuchungen, die sich mit relevanten Grundlagen beschäftigen. Hierbei handelt es sich um Arbeiten in Bezug auf die Empfindlichkeit des Standardprüfverfahrens für Gefahrgutverpackungen, den „Bubble Test“, Untersuchungen über die Auswirkung der Stofffreisetzung aus Gefahrgutverpackungen in Transport- und Lagerräumen und Veröffentlichungen über die Abschätzung des inneren Überdrucks in Gefahrgutverpackungen unter Beförderungsbedingungen.

Die Permeation als Quellterm für die Stofffreisetzung aus Gefahrgutverpackungen ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Auf Literatur, welche die Permeationsdaten von gefährlichen Gütern durch Kunststoffe thematisiert, wird an dieser Stelle daher nicht eingegangen.

Empfindlichkeit des Bubble Test in den Gefahrgutvorschriften

Das in den Gefahrgutvorschriften für Verpackungen als Standard genannte Dichtheitsprüfverfahren entspricht dem Eintauchverfahren in Wasser („Bubble Test“) (Verfahren C1 nach DIN EN 1779 [3], siehe Tabelle 2.8). Hierbei fungiert Wasser als Prüfflüssigkeit und Luft als Prüfgas.

Dieses Verfahren gehört zu den in der Praxis am häufigsten eingesetzten Dichtheitsprüfverfahren [100] [101]. Daher wird es in einer Reihe von Standardwerken und Veröffentlichungen behandelt.

Der Bubble Test ist den lokalisierenden Prüfverfahren zuzuordnen [3] [90] [11]. Er eignet sich nur bedingt zur quantitativen Leckagemessung. Sind Blasendurchmesser und Frequenz der aufsteigenden Gasblasen bekannt, lässt sich die resultierende Leckagerate eines Einzellecks näherungsweise abschätzen. Auch Sammlung und Messung des austretenden Gases sind möglich [90]. Jedoch lässt sich nicht die integrale Leckagerate eines gesamten Bauteils bestimmen [92], insbesondere bei großen Bauteilen mit vielen Einzellecks.

Vorteile des Bubble Test sind seine einfache und schnelle Durchführbarkeit und seine geringen Kosten. Mit ihm lässt sich ein Leck sehr genau lokalisieren. Für den Prüfer ist nur geringes Fachwissen erforderlich. Ein Nachteil ist die hohe Abhängigkeit von der Aufmerksamkeit des Prüfers. [92] [95] [15] [38] [50] [60]

In der industriellen Serienfertigung findet der Bubble Test daher Anwendung in Kombination mit einer automatisierten Ultraschall-Leckblasendetektion. Insbesondere dann, wenn ein Prüfteil über einen längeren Zeitraum geprüft werden muss oder das Wasser trübe oder verschmutzt ist, lässt sich so der subjektive Einfluss des Bedieners ausschließen. [114] [115]

Bezüglich der Empfindlichkeit lassen sich bei diesem Verfahren zwei verschiedene Sachverhalte unterscheiden: In einem ersten Schritt geht es um die Fragestellung, ob aus einem Leck mit einem bestimmten Durchmesser überhaupt Blasen austreten können. Abhängig von den gewählten Prüfbedingungen gibt es eine Limitierung hinsichtlich des detektierbaren Leckdurchmessers. Ist ein Blasenaustritt möglich und Gasblasen steigen auf, so hängt die resultierende Leckagerate von bestimmten Parametern ab. Auf beide Punkte wird im Folgenden eingegangen.

Die folgenden Betrachtungen sind auf die Punkte reduziert, die für die Empfindlichkeit hinsichtlich des Bubble Test gemäß den Gefahrgutvorschriften bedeutend sind. Detailliertere Darstellungen hinsichtlich der physikalischen Vorgänge bei der Blasenbildung und -ablösung an einem Leck sowie beim Blasenanstieg in einer Flüssigkeit können etwa [116] [117] [118] entnommen werden. Den in dieser Arbeit geschilderten Vorgängen liegt das vereinfachte Modell der quasi-statischen Blasenbildung bei konstantem, geringem Volumenstrom an einem Einzelleck in einer ruhenden Flüssigkeit zugrunde. Es kommt zum sogenannten Blasengasen, der periodischen Bildung von Einzelblasen. Die Blasenform wird näherungsweise als Kugel betrachtet.

Von entscheidender Bedeutung ist die Empfindlichkeit bezüglich des zu detektierenden Leckdurchmessers. Der Austritt einer Gasblase aus einem kapillarförmigen Leck, welches im Innern mit einer Flüssigkeit benetzt ist, ist in [75] [93] [76] [96] [15] [74] beschrieben. Hiernach lassen sich folgende drei Stadien unterscheiden (Abbildung 2.1):

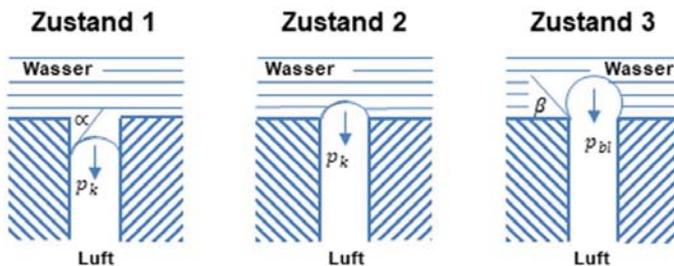


Abb. 2.1: Prozess der Blasenbildung an einem kapillarförmigen Leck nach Schilperoord et al. [96]

Der Kapillardruck der in die Kapillare mit dem Durchmesser d eingedrungenen Flüssigkeit beträgt in Abhängigkeit von deren Oberflächenspannung σ und deren Kontaktwinkel α im Innern der Kapillare (Zustand 1): [75] [76] [96]

$$p_k = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \alpha}{d} \quad (24)$$

Dieser Druck ist umso größer, je besser die Benetzung im Innern der Kapillare ist (kleinerer Kontaktwinkel α). Eine gute Benetzung im Inneren erschwert also das Herausdrücken aus der Kapillare. [75]

Für die sich an der Außenseite ausbildende Gasblase ist deren Innendruck abhängig vom Kontaktwinkel der Flüssigkeit in Bezug auf die äußere Fläche β , welche sich senkrecht zum Porenquerschnitt befindet (Zustand 3): [75] [76] [96]

$$p_{bl} = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \sin \beta}{d} \quad (25)$$

Der Druck in der sich ausbildenden Blase ist umso größer, je schlechter die Benetzung an der Außenseite ist (größerer Kontaktwinkel β). Die Ausbildung einer Blase wird also durch schlechte Benetzung der Außenseite erschwert. [75]

Dazwischen wird Zustand 2 durchlaufen, bei dem die sich ausbildende Gasblase halbkugelförmig ist und einen Durchmesser besitzt, der dem Kapillardurchmesser entspricht. In diesem Fall ist der Kontaktwinkel im Innern α genau 0° , der Kontaktwinkel an der Außenfläche β genau 90° . Es gilt also $\cos \alpha = \sin \beta = 1$ und somit für den maximalen Überdruck für den Austritt einer Gasblase aus einem kapillarförmigen Leck: [93] [76] [15] [38] [95] [96] [74] [1]

$$\Delta p_{max} = \frac{4 \cdot \sigma}{d} \quad (26)$$

Hierin bedeutet Δp_{max} den maximalen Druckunterschied, der für den Austritt einer Gasblase aus einem kapillarförmigen Leck mit dem Durchmesser d überwunden werden muss, wenn es in eine Prüfflüssigkeit mit der Oberflächenspannung σ eingetaucht wird [96] [15]. Dieser Überdruck ist unabhängig vom Kontaktwinkel und somit vom Wandmaterial [74]. Der Prüfüberdruck Δp_{test} während der Dichtheitsprüfung muss größer sein als Δp_{max} [1]:

$$\Delta p_{test} > \Delta p_{max} = \frac{4 \cdot \sigma}{d} \quad (27)$$

Diese Gleichung stellt die Bedingung dafür dar, ob aus einem vorliegenden Leck überhaupt eine Gasblase austreten kann. Für einen gewählten Prüfüberdruck und eine gegebene Oberflächenspannung der verwendeten Prüfflüssigkeit können Lecks mit einem Durchmesser unterhalb eines bestimmten Grenzdurchmessers nicht gefunden werden [38] (kritische Leckgröße) [92] [93] [15] [38].

Hieraus lässt sich ableiten, dass die Empfindlichkeit des Bubble Test bezüglich des Leckdurchmessers unter den Bedingungen in den Gefahrgutvorschriften für einen Prüfüberdruck von 300 mbar ca. $9,7 \mu\text{m}$ beträgt und beim Prüfüberdruck von 200 mbar ca. $14,6 \mu\text{m}$ (auf der Grundlage einer Oberflächenspannung von Wasser bei 20°C von ca. 73 mN/m). [76]

Im Fall eines spaltförmigen Lecks (Weite gering gegenüber Breite) wird die Spaltweite in Gleichung (27) eingesetzt, der Faktor 4 im Zähler wird durch 2 ersetzt [95] [67]. Ein spaltförmiges Leck kann mit einem geringeren Überdruck detektiert werden als ein kapillarförmiges mit gleichem Durchmesser [1].

Wie an Gleichung (27) sichtbar, lässt sich die Empfindlichkeit des Bubble Test in Bezug auf den zu detektierenden Leckdurchmesser verbessern durch die Wahl einer Flüssigkeit mit einer geringeren Oberflächenspannung oder durch eine Erhöhung des Prüfüberdrucks [92] [93] [15]. Die Erhöhung der Flüssigkeitstemperatur trägt ebenfalls zur Reduzierung der Oberflächenspannung und somit zur Erhöhung der Empfindlichkeit in Bezug auf den Leckdurchmesser bei [92].

Wenn die Bedingung des Blasenaustritts erfüllt ist, so lässt sich die resultierende Leckagerate des Blasenstroms, also außerhalb des Lecks, berechnen als das Produkt aus Blasenfrequenz f , Blasenvolumen V_{bl} und Druck innerhalb der Blasen p_{bl} : [92] [94] [96]

$$q = f \cdot V_{bl} \cdot p_{bl} \quad (28)$$

Anstelle der Blasenfrequenz lässt sich als deren Kehrwert auch das Zeitintervall zwischen zwei Blasen einsetzen. Nimmt man als Extremfall an, dass bis zum Ende des Beobachtungszeitraums genau eine Gasblase austritt, und setzt man Zeitintervall und Beobachtungszeitraum gleich, so folgt hieraus theoretisch, dass sich durch Verlängerung des Beobachtungszeitraums die Empfindlichkeit in Bezug auf die Leckagerate erhöhen lässt (da die resultierende Leckage-

rate der Blasen sinkt) [15]. Ein Überblick über Leckageraten bei verschiedenen Blasenfrequenzen und -größen ist in [90] gegeben.

Aus dem Gleichgewicht zwischen der die Blase zurückhaltenden Kraft, der Grenzflächenspannungskraft F_σ

$$F_\sigma = \pi \cdot d \cdot \sigma \quad (29)$$

und der die Blase ablösenden Kraft, der Auftriebskraft F_A

$$F_A = \Delta\rho \cdot g \cdot V_{bl} = \Delta\rho \cdot g \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_{bl}^3 \quad (30)$$

folgt für den Blasendurchmesser d_{bl} im Moment des Ablösens [93] [94] [96] [117] [118] [116] [15] [38] [95] [54]

$$d_{bl}^3 = \frac{6 \cdot d \cdot \sigma}{g \cdot (\rho_l - \rho_g)} \quad (31)$$

Innerhalb des Leckkanals lässt sich entweder ein laminar-viskoses Strömungsregime oder - bei sehr feinen Leckkanälen - ein molekulares Strömungsregime ansetzen. [93]

Da die oben genannten Faktoren (Prüfüberdruck, Oberflächenspannung, Temperatur der Flüssigkeit) den detektierbaren Leckdurchmesser beeinflussen und dieser in der dritten bzw. vierten Potenz in die Strömungsgleichungen (10) und (11) eingeht, lässt sich hierdurch auch die Leckagerate beeinflussen: Je kleiner der detektierbare Leckdurchmesser, desto kleiner die resultierende Leckagerate durch dieses Leck, also desto höher die Empfindlichkeit des Verfahrens in Bezug auf die nachweisbare Leckagerate (siehe auch Abschnitt 2.5.1 a)). [93] [15] [38]

Für eine bessere Detektierbarkeit ist eine hohe Blasenfrequenz erstrebenswert. Beim Vergleich verschiedener Prüfgase für ein gegebenes Leck zeigt sich, dass bei Vorliegen eines molekularen Strömungsregimes in der Lecköffnung die Blasenfrequenz höher ist für Prüfgase mit geringerer Molmasse. Bei einem laminar-viskosen Strömungsregime ist die Blasenfrequenz höher für Prüfgase mit geringerer dynamischer Viskosität. Denn gemäß Gleichung (10) wird durch eine geringere Viskosität die Leckagerate erhöht. [92] [93] [15] [38]

Das Blasenwachstum lässt sich ebenfalls gezielt beeinflussen durch die Wahl der Prüfflüssigkeit: Eine geringe Oberflächenspannung führt zu einer höheren Anzahl und kleineren Blasen. Eine hohe Oberflächenspannung bewirkt die Bildung weniger, großer Blasen. Auch eine Erhöhung des Prüfüberdrucks im Prüfling führt zu schnellerer Blasenbildung und besserer Detektierbarkeit. [15]

Im Fall quasi-statischer Blasenbildung kann der Einfluss der Gas- und Flüssigkeitsviskosität auf die Blasengröße vernachlässigt werden [116]. Bei der dynamischen Blasenbildung hat die Flüssigkeitsviskosität einen Einfluss: Eine niedrige Viskosität bewirkt kleinere Blasen, eine höhere Viskosität größere Blasen [15] [116].

Die Löslichkeit des Prüfgases in der Prüfflüssigkeit sollte gering sein, um auch feine Lecks aufspüren zu können. [92] [15] [38]

Neben Wasser, dem zur Reduzierung der Oberflächenspannung Netzmittel zugesetzt wird, werden auch Öle oder Ethylenglykol als Prüfflüssigkeit eingesetzt. [92] [15]

[76] untersucht, wie sich die Empfindlichkeit des Bubble Test gemäß UN Model Regulations 6.1.5.4 [2] als Standardleckagerate von Helium bzw. Luft durch ein kapillarförmiges Leck (Eintrittsdruck 1 bar, Austrittsdruck 0 bar) ausdrücken lässt. Dies wird anhand des kleinsten detektierbaren Leckdurchmessers hergeleitet, der gemeinsam mit der Länge des Leckkanals in die Gleichung (10) für laminar-viskose Strömung eingesetzt wird. Übertragen auf Gefahrgutverpa-

ckungen bedeutet dies, dass die Wanddicke der Verpackung die Empfindlichkeit des Prüfverfahrens beeinflusst. Durch exemplarische Berechnung wird die Schlussfolgerung gezogen, dass man von einem alternativen Prüfverfahren, welches mindestens gleich wirksam sein soll wie der Bubble Test, lediglich eine Empfindlichkeit von $2,8 \cdot 10^{-2}$ mbar L/s für Verpackungsgruppe II und III bzw. $5,6 \cdot 10^{-3}$ mbar L/s für Verpackungsgruppe I erwarten kann.

In [96] werden Modellgleichungen aufgestellt, mit denen sich der Bubble Test gemäß UN Model Regulations [2] unter Prüfbedingungen quantifizieren lässt. Die Intention ist zu beurteilen, welches Niveau eine gleich wirksame Methode für die Serienfertigung haben muss. Dies erfolgt unter der Annahme einer laminaren Strömung innerhalb des Lecks. Für den aufsteigenden Blasenstrom erfolgt die Berechnung des detektierbaren Leckdurchmessers in Abhängigkeit von Blasenfrequenz, mittlerem Kapillardruck und Höhe der Flüssigkeitssäule. Dieser beträgt unter praxisnahen Randbedingungen ca. 20 μm . Es wird festgestellt, dass die Prüfbedingungen des Bubble Test keine geeignete Referenz zur Festlegung gleichwertiger Verfahren darstellen. Vielmehr besteht die Notwendigkeit, quantitative Dichtheitsanforderungen an Gefahrgutverpackungen abzuleiten, die sich direkt aus den Sicherheitsanforderungen während des Gefahrguttransportes ableiten. Auch [119] sieht einen Handlungsbedarf für die Festlegung von Grenzleckgeräten.

In [1] werden Laserbohrungen experimentell im Bubble Test untersucht, die mittlere Leckaustrittsdurchmesser im Bereich 11,5 μm bis 30,3 μm aufweisen. Es wird gezeigt, dass die Empfindlichkeit des Eintauchverfahrens in Bezug auf den zu detektierenden Leckdurchmesser gleichwertig ist, wenn anstelle von 200 mbar Prüfüberdruck und der Prüfflüssigkeit Wasser lediglich ein Prüfüberdruck von 100 mbar verwendet wird, gleichzeitig aber die Oberflächenspannung des Wassers durch Zugabe von Netzmittel von 72,5 mN/m auf einen Wert von ca. 33,2 mN/m reduziert wird. Dies ist wichtig, um bei bestimmten Verpackungsbauarten irreversible Deformationen zu vermeiden

Modifikationen des klassischen Eintauchverfahrens sind das Auftragen einer schaubildenden Flüssigkeit (Verfahren C2 nach DIN EN 1779 [3]) sowie der Blasenachweis unter Anwendung von Vakuum (Verfahren C3).

Das Verfahren unter Auftragung einer schaubildenden Flüssigkeit wird angewandt, wenn das Eintauchverfahren aus praktischen Gründen nicht durchführbar ist, etwa bei sehr großen Prüfobjekten [15]. Schaumbildende Flüssigkeiten auf wässriger Basis kommen wegen ihrer einfachen und preiswerten Handhabung oft als sogenannte Lecksuchsprays zum Einsatz [97]. Anforderungen an schaubildende Lösungen zur Lecksuche an Gasinstallationen sind in DIN 14291 [120] gegeben. [121] untersucht die Empfindlichkeit in Bezug auf den zu detektierenden Leckdurchmesser für Prüfschäume mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen und bestätigt die Anwendbarkeit der Gleichung (27) auch für dieses Verfahren.

Bei der Vakuummethode wird die Druckdifferenz durch Anlegen eines äußeren Vakuums oberhalb der Prüfflüssigkeit erreicht. Bei diesen Prüfbedingungen ist die resultierende Blasengröße höher. [92] [15]

Andere technische Anwendungen nutzen ebenfalls das Prinzip des Bubble Test, etwa zur Bestimmung von Porendurchmessern in Festkörpern [122] [123] [124] [1].

Auswirkung der Stofffreisetzung aus Gefahrgutverpackungen

Die Freisetzung von flüssigen gefährlichen Stoffen aus Gefahrgutverpackungen kann grundsätzlich auf zwei Arten erfolgen. Einerseits durch Permeation der Substanz durch durchlässige Komponenten der Verpackung, z. B. die Wandung einer Kunststoffverpackung. Andererseits kann der oberhalb des Flüssigkeitsspiegels herrschende Überdruck zu einer Gasströmung des Dampf-Luft-Gemischs durch Lecks, z. B. im Deckelbereich, führen [6]. Auch ein Austritt von

Flüssigkeit durch Lecks, die sich im Bereich des Flüssigkeitsspiegels befinden, ist theoretisch denkbar.

Für die Auswirkung beider möglicher Quellterme, Permeation und Strömung, innerhalb eines umschlossenen Raums, spielen folgende Parameter eine Rolle: Freies Volumen innerhalb des Raums, Luftwechselzahl, Strömungsprofil, Temperatur und Zeit.

[125] stellt grundlegende Modellgleichungen vor, mit denen die Entstehung einer explosionsfähigen Atmosphäre in Transport- oder Lagerräumen, hervorgerufen durch die Permeation brennbarer Flüssigkeiten durch Kunststoffverpackungen, unter Berücksichtigung der Luftwechselzahl des Raumes abgeschätzt werden kann. Hierbei wird die Annahme einer vollständigen Durchmischung im Raum getroffen. [126] führt auf dieser Basis Beispielrechnungen für die permeationsbedingte Freisetzung von n-Hexan und Aceton aus Kunststoffverpackungen durch. Hierbei wird ein Frachtcontainer unter der Annahme einer sehr geringen Luftwechselzahl von $0,001 \text{ h}^{-1}$ betrachtet. Unter realen Transportbedingungen eines Containers sind auch die Dauer der Beförderung sowie die einwirkende Temperatur entscheidende Parameter. [126] weist darauf hin, dass es einen Forschungsbedarf hinsichtlich der tatsächlichen Luftwechselzahlen von bewegten und ruhenden Frachtcontainern gibt.

Zu den normalen Beförderungsbedingungen von befüllten Gefahrgutverpackungen gehört der interkontinentale Transport in Frachtcontainern. Dieses Transportszenario stellt im Hinblick auf die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre aufgrund der herrschenden Betriebsbedingungen das Worst-Case-Szenario dar: Hohe Temperaturen während des Transports bewirken sowohl erhöhte Permeationsraten als auch einen Überdruck innerhalb der Gefahrgutverpackung, der zu einer Leckageströmung führen kann. Niedrige Luftwechselraten der Container und lange Transportdauern begünstigen zusätzlich die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre. [7] [8] [9] [6] [5]

Permeation des in den Verpackungen enthaltenen Füllguts darf unter normalen Beförderungsbedingungen keine Gefahr darstellen (UN Model Regulations 6.1.4.0 [2]). Im Rahmen eines Forschungsvorhabens an der BAM [8] wurden daher die relevanten Einflussparameter für die Entstehung einer explosionsfähigen Atmosphäre in Frachtcontainern während des interkontinentalen Transports unter normalen Beförderungsbedingungen aufgrund von Permeation brennbarer Flüssigkeiten durch Kunststoffverpackungen aus HDPE (High-density polyethylene) untersucht. HDPE ist der am häufigsten verwendete Kunststoff für Gefahrgutverpackungen, da er über einen relativ hohen kristallinen Volumenanteil von ca. 80 % verfügt; die Permeation findet nur in den amorphen Bereichen statt [126] [125]. Zum einen erfolgten Messungen der Permeationsrate der exemplarischen Füllgüter Trichlorethylen, Toluol und n-Hexan durch Proben unterschiedlicher Dicke aus reinem HDPE [127] sowie aus Proben mit Permeationsbarriere bei drei Temperaturen ($23 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Zum anderen wurden die Luftwechselraten gängiger Frachtcontainer mit der Konzentrationsabklingmethode [128] sowie der Temperaturverlauf innerhalb eines instrumentierten Frachtcontainers auf der Fahrt von Hamburg nach Singapur und zurück gemessen.

Die Luftwechselrate eines 20-Fuß-General-Purpose-Frachtcontainers 22G0 bei maximaler Beladung (16 IBC, ca. 46 % freier Luftraum, ohne Lüftungseinrichtungen) beträgt $0,012 \text{ h}^{-1}$ [8] [10].

Für beide Stofftransportmechanismen, Permeation und Leckageströmung, spielt die Transporttemperatur eine entscheidende Rolle. Die im Rahmen der zweimonatigen Klimamessfahrt gemessene mittlere Lufttemperatur im Container als auch die mittlere Füllguttemperatur beträgt jeweils ca. $27 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [8] [7]. Eine große Anzahl von Temperaturmessfahrten werden in [129] ausgewertet. Hierbei werden die Lufttemperaturen in Frachtcontainern während des Seetransports von Asien nach Europa und von Europa nach Asien, Nordamerika und Australien untersucht.

Die mittlere Lufttemperatur über einen Zeitraum von mehreren Wochen liegt beim Transport von Asien nach Europa zwischen 27 °C und 32 °C, beim Transport von Asien nach Europa zwischen 20 °C und 31 °C [129].

Die Gesamtergebnisse des Forschungsvorhabens [8] zeigen, dass die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre aufgrund von Permeation durch Kunststoffverpackungen ohne wirk-same Permeationsbarriere in Frachtcontainern ohne Lüftungseinrichtungen wegen der herr-schenden Randbedingungen (lange Transportdauer, hohe Transporttemperatur, geringer Luft-wechsel) nicht ausgeschlossen werden kann. [8] [9] [10]

Ein weiteres Transportszenario von Gefahrgutverpackungen ist die Beförderung in Flugzeugen. Untersuchungsgegenstand in [130] ist die Fragestellung, ob beim Transport flüssiger Gefahrgü-ter in Kunststoffverpackungen im Luftverkehr aufgrund von Leckagen oder Permeation An-sammlungen entzündlicher Gemische im Frachtraum von Flugzeugen entstehen können. Es wird die Kabinenluftströmung und der Stofftransport von Gefahrgut in Flugzeugfrachträumen beispielhaft anhand der Klasse 3-Substanzen Toluol und n-Hexan mittels CFD untersucht. Szenarien ohne eine aktive Belüftung des Frachtraums sind als kritisch anzusehen und können zu Werten von bis zu 185 % der UEG führen. Allerdings basieren die als Quellterm angesetz-ten Leckageraten der Verpackungen nicht auf Messwerten, sondern auf vereinfachten Annah-men.

[131] und [132] untersuchen den Einfluss eines äußeren Unterdrucks, Vibration oder einer Kombination aus beiden Effekten auf die Dichtheit verschiedener Bauarten von zusamme-gesetzten Verpackungen mit Innenverpackungen aus Kunststoff, Metall oder Glas. Ein äußerer Unterdruck kann entweder im Luftverkehr oder bei der Straßenbeförderung in großen Höhen, z. B. bei der Überquerung von Gebirgspässen, auftreten. In [131] wird das Austreten von Flüs-sigkeit rein qualitativ registriert. In [132] erfolgt eine Bestimmung des Massenverlusts an Flüs-sigkeit. Die kombinierte Wirkung beider Effekte führt zu den meisten undichten Verpackungen [131] [132].

Überdruck in Gefahrgutverpackungen

Das Schutzziel von Gefahrgutverpackungen besteht darin, die Freisetzung von Gefahrgut zu verhindern. Der innere Überdruck unter Beförderungsbedingungen ist die treibende Kraft für eine Leckageströmung und ein wichtiger Einflussfaktor für die Berechnung von Leckageraten. An diesem Betriebsdruck sollte sich das Druckniveau für den Prüfdruck bei der Dichtheitsprü-fung orientieren (siehe Abschnitt 2.5.1). [5]

Im Gegensatz zu anderen technischen Systemen ist der Betriebsdruck für Gefahrgutverpa-ckungen nicht genau bekannt. Der Überdruck, der sich unter Betriebsbedingungen im freien Dampfraum oberhalb der Flüssigphase einstellt, hängt gemäß des von Elies [133] und Blümel et al. [134] entwickelten Modells für jede einzelne Verpackungsbauart von folgenden Faktoren ab: [135] [7]

- Spezifische Stoffeigenschaften des jeweiligen Füllguts
- Füllgrad
- Nachgiebigkeit der Verpackungsbauart
- Befülltemperatur
- Temperatur bei Beförderungsbedingungen

In den Gefahrgutvorschriften (ADR/RID 4.1.1.4 [108] [109]) ist eine Befülltemperatur von 15 °C festgelegt für die Bestimmung des Füllgrades einer Verpackung. Der maximale Füllgrad liegt in Abhängigkeit vom Siedepunkt der Flüssigkeiten zwischen 90 % und 98 %. [5]

Als Ausgangspunkt dient die Betrachtung einer absolut starren Verpackung [135]. In Steen [136] sind grundlegende Gleichungen für die Berechnung des maximal zu erwartenden Überdrucks in einem absolut starren Behälter für die Lagerung und Beförderung gefährlicher Flüssigkeiten aufgeführt. Als mögliche Anwendungsfälle werden Kesselwagen und Tanks genannt. Als maßgebliche Temperatur für die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks der Flüssigkeit dient hierbei die maximale Oberflächentemperatur. Es wird von einem Sättigungszustand in der freien Dampfphase oberhalb des Flüssigkeitsspiegels zum Zeitpunkt der Befüllung ausgegangen.

Elies [133] konkretisiert diese Gleichungen in Bezug auf Gefahrgutverpackungen. Abbildung 2.2 zeigt das Schema der Erwärmung einer absolut starren Verpackung von der Befülltemperatur T_1 um den Betrag ΔT auf die Betriebstemperatur T_2 . Bei den weiteren Betrachtungen wird von einer vollständigen Durchmischung der Flüssigphase in der Verpackung ausgegangen [133] [134].

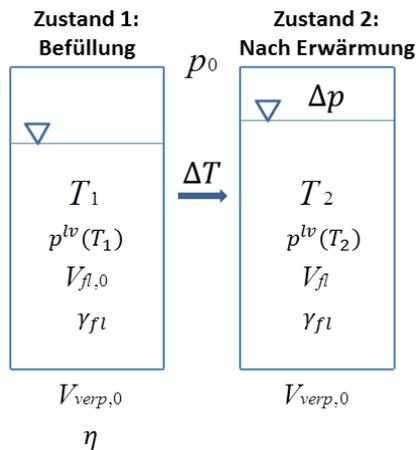


Abb. 2.2: Schema einer starren Verpackung bei Erwärmung [5] [135]

Die Verpackung mit dem Anfangsvolumen $V_{verp,0}$ wird bis zum Füllgrad η mit einer Flüssigkeit mit der Befülltemperatur T_1 befüllt. Diese besitzt bei der Befülltemperatur einen Sättigungsdampfdruck $p^{lv}(T_1)$ und ein Flüssigkeitsvolumen $V_{fl,0}$. Anschließend wird die Verpackung verschlossen (Zustand 1) und erwärmt. Der atmosphärische Luftdruck bei Befüllung und Erwärmung beträgt p_0 . Durch die Erwärmung um ΔT steigt die Flüssigkeitstemperatur auf T_2 . Die Volumenausdehnung der Flüssigkeit, beschrieben durch den kubischen Expansionskoeffizienten γ_{fl} , führt zu einer Vergrößerung des anfänglichen Flüssigkeitsvolumens $V_{fl,0}$ auf das Volumen V_{fl} . Der Sättigungsdampfdruck der erwärmten Flüssigkeit beträgt $p^{lv}(T_2)$. Da die Verpackung absolut starr ist, behält sie ihr Anfangsvolumen $V_{verp,0}$ bei. Der Zustand nach der Erwärmung ist der Zustand 2. [135]

Der kubische Expansionskoeffizient γ_{fl} wird mit den Dichten der Flüssigkeit bei Befülltemperatur $\varrho(T_1)$ und Betriebstemperatur $\varrho(T_2)$ gebildet: [136] [108]

$$\gamma_{fl} = \frac{\varrho(T_1) - \varrho(T_2)}{\Delta T \cdot \rho(T_2)} \quad (32)$$

Das Modell von [133] für den Überdruck in einer absolut starren Verpackung basiert auf folgenden vereinfachenden Annahmen: [133] [134] [135]

- Sättigungszustand im Dampfraum zum Zeitpunkt des Befüllens

- Vernachlässigung der Löslichkeit der Luft in der Flüssigphase
- Vernachlässigung der Kompressibilität der Flüssigphase
- Absolut gasdichte Verpackung
- Konstanter atmosphärischer Luftdruck p_0 während der Erwärmung

Im freien Dampfraum der absolut starren Verpackung bildet sich der Überdruck Δp aus. Dieser lässt sich gemäß [133] wie folgt berechnen: [135] [5] [137]

$$\Delta p = \frac{(p_0 - p^{lv}(T_1)) \cdot (1 - \eta) \cdot T_2}{T_1 \cdot [1 - \eta \cdot (1 + \gamma_{fl} \cdot \Delta T)]} + p^{lv}(T_2) - p_0 \quad (33)$$

Ziel in [133] [134] ist die Erstellung eines Modells zur Berechnung des Überdrucks in nicht-starren Verpackungen. Es werden experimentelle Untersuchungen zum Überdruck in Stahlverpackungen mit Ethanol und Wasser als Versuchsflüssigkeiten für verschiedene Füllgrade durchgeführt. Hierbei handelt es sich um Stahlfässer und Stahlkanister mit Volumina zwischen ca. 6 L und 44 L. Die Verpackungen werden bei 15 °C befüllt und auf 55 °C erwärmt. Auf Basis der Messwerte wird ein theoretisches Modell für die Berechnung des Überdrucks in nicht-starren Verpackungen bei Erwärmung erstellt. Dieses orientiert sich an Gleichung (33) für absolut starre Verpackungen. Als zusätzlicher Parameter kommt die Nachgiebigkeit der jeweiligen Verpackungsbauart, ausgedrückt als relative Volumenzunahme (Expansion) k in [%], hinzu:

$$k = \frac{V_{verp} - V_{verp,0}}{V_{verp,0}} \cdot 100 \quad (34)$$

Die relative Volumenzunahme einer Verpackung vom Anfangsvolumen $V_{verp,0}$ auf das Endvolumen V_{verp} lässt sich in Abhängigkeit vom inneren Überdruck Δp messen. Die Ermittlung dieser sogenannten Expansionsfunktion $k = f(\Delta p)$ der betrachteten Verpackungsbauarten wird im Rahmen von Innendruckprüfungen mit Wasser durchgeführt. Das Ergebnis lässt sich z. B. durch ein Polynom 3. Ordnung für die jeweilige Verpackungsbauart ausdrücken [133] [135] [5]:

$$k(\Delta p) = b_3 \cdot \Delta p^3 + b_2 \cdot \Delta p^2 + b_1 \cdot \Delta p + b_0 \quad (35)$$

Abbildung 2.3 zeigt das Schema einer nicht-starren Verpackung bei Erwärmung in Anlehnung an [134]. Es werden dieselben Annahmen wie bei der absolut starren Verpackung getroffen. Als zusätzliche Annahme für das Modell in [133] [134] kommt die Vernachlässigung einer temperaturbedingten Dehnung des Verpackungswerkstoffes hinzu [133] [7].

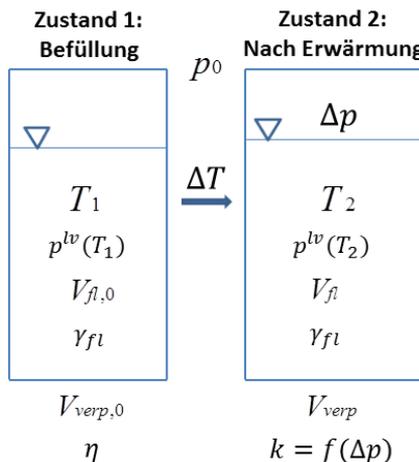


Abb. 2.3: Schema einer nicht-starren Verpackung bei Erwärmung [5] [135]

Die Vorgänge bei der Erwärmung der nicht-starren Verpackung entsprechen im wesentlichen denen für eine absolut starre Verpackung (Abbildung 2.2). Die Verpackung ist jetzt jedoch nicht mehr absolut starr und weist daher eine relative Volumenzunahme (Expansion) k auf. Durch den höheren Überdruck nach der Erwärmung expandiert sie vom anfänglichen Volumen $V_{verp,0}$ bei T_1 auf das Volumen V_{verp} bei T_2 . [135]

Für den Überdruck Δp im freien Dampfraum einer nicht-starren Verpackung leiten [133] [134] für die getroffenen Annahmen folgende Gleichung her: [135] [5] [7] [137]

$$\Delta p = \frac{(p_0 - p^{lv}(T_1)) \cdot (1 - \eta) \cdot T_2}{T_1 \cdot \left[\left(1 + \frac{k}{100} \right) - \eta \cdot (1 + \gamma_{fl} \cdot \Delta T) \right]} + p^{lv}(T_2) - p_0 \quad (36)$$

Der vollständige Rechenweg zur Entwicklung dieser Gleichung ist in [133] [5] dargestellt. Das Einsetzen eines Polynoms 3. Ordnung für die Expansionsfunktion k nach Gleichung (35) führt zu einem Polynom 4. Ordnung in Δp gemäß Gleichung (37), welches zur Ermittlung des Überdrucks Δp gelöst werden muss. Die Ausdrücke zur Bestimmung der Koeffizienten a_0 bis a_4 sind in [5] aufgeführt.

$$a_4 \cdot \Delta p^4 + a_3 \cdot \Delta p^3 + a_2 \cdot \Delta p^2 + a_1 \cdot \Delta p + a_0 = 0 \quad (37)$$

Für die untersuchten Stoffsysteme (Ethanol und Wasser [133]; Methanol [134]) beschreibt die Modellgleichung (36) den Überdruck in Gefahrgutverpackungen in zufriedenstellender Weise. Aufgrund der getroffenen vereinfachenden Annahmen (absolut gasdichte Verpackung, Vernachlässigung der Löslichkeit der Luft in der Flüssigphase) führt diese Gleichung zu einer sicherheitstechnisch konservativen Abschätzung hinsichtlich des Überdrucks. Die berechneten Werte sind stets höher als die Messwerte. [133] [134]

Der Vorteil dieser Herangehensweise gegenüber einer direkten Druckmessung besteht darin, dass nicht mit gefährlichem Originalfüllgut hantiert werden muss. Die praktischen Untersuchungen bestehen lediglich in der Ermittlung der Expansionsfunktion der Verpackungsbauart anhand einer Innendruckprüfung mit Wasser. [133] [5]

Da der Überdruck in einer Gefahrgutverpackung unter Beförderungsbedingungen eine wesentliche Einflussgröße sowohl für die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Berechnung von Grenzleckageraten als auch für die praktische Durchführung der quantitativen Leckageratenmessung (sinnvolle Festlegung des Prüfüberdrucks) darstellt, erfolgen zu diesem Thema eigene experimentelle Untersuchungen. Die relativen Dampfdichten der in den eben genannten Untersuchungen verwendeten flüssigen Gefahrgüter in Bezug zur Dichte trockener Luft sind größer als 1 (Ethanol: ca. 1,6; Methanol: ca. 1,1), wie den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern entnommen werden kann. Daher ist das Ziel, Überdruckmessungen auch für eine gefährliche Flüssigkeit durchzuführen, deren Dämpfe leichter als Luft sind. Die eben dargestellten Messungen erfolgten stets an Metallverpackungen. Es werden daher im Rahmen dieser Arbeit auch Überdruckmessungen an Kunststoffverpackungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen und die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen sind in Abschnitt 5.1 dargestellt.

Zusammenfassung des Forschungsstandes

Die Dichtheit von Gefahrgutverpackungen im Rahmen der Bauartprüfung wird derzeit lediglich im Rahmen eines lokalisierenden Verfahrens, des sogenannten „Bubble Test“, festgestellt. Forschungsarbeiten hinsichtlich systematischer quantitativer Leckageratenmessungen an Gefahrgutverpackungen liegen derzeit nicht vor. Es besteht daher ein Forschungsbedarf auf diesem Gebiet. Als Basis sind zunächst Grenzleckageraten festzulegen, die sich aus Sicherheitsbetrachtungen unter Beförderungsbedingungen ableiten.

3 Berechnung von Grenzleckageraten

Für die Grenzwertberechnung wird zunächst angenommen, dass die Permeation der betrachtenden Substanz A durch die Wandung der Verpackung zu vernachlässigen ist ($q_{A,perm} = 0$). Dies ist eine valide Annahme für Metallverpackungen. Für Kunststoffverpackungen trägt jedoch auch die Permeation zur Stofffreisetzung bei. Die Permeationsleckagerate hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, ist jedoch nicht Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit. Der prinzipielle Rechenweg zur Berücksichtigung eines zusätzlichen Permeationsquellterms wird daher exemplarisch für zwei Beispielsubstanzen gezeigt und diskutiert (Abschnitt 7.4). [6]

Abbildung 3.1 zeigt die schematische Darstellung des Inneren eines mit Gefahrgutverpackungen beladenen Frachtcontainers. Hierbei ist $q_{A,leck}$ die Leckagerate der Substanz A aufgrund von Strömung. Der Luftwechsel, charakterisiert durch die Luftwechselrate n , sorgt für einen Abtransport der Substanz A aus dem freien Luftvolumen V_{frei} .

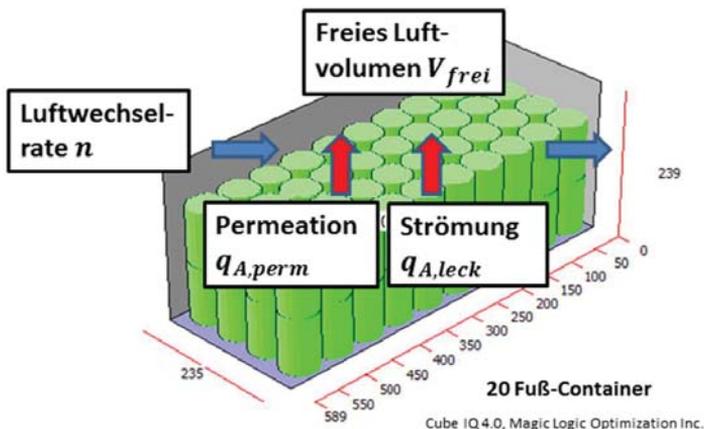


Abb. 3.1: Schematische Darstellung eines Frachtcontainers mit Gefahrgutverpackungen

Die Grenzwertberechnung erfolgt in Form von Helium-Grenzleckageraten, da Helium als Prüf-gas für die experimentellen Untersuchungen ausgewählt wird (Abschnitt 4.2). Auf dieser Basis kann später der Vergleich von Soll- und Istleckageraten erfolgen.

3.1 Auswahl repräsentativer Gefahrgüter

Eine maßgebliche Einflussgröße für die Berechnung von Grenzleckageraten hinsichtlich der Bildung explosionsfähiger Gemische ist die untere Explosionsgrenze (UEG). Die Auswahl der Substanzen, für die Grenzleckageraten berechnet werden, erfolgt anhand der Analyse der deutschen Außenhandelsstatistik für das Berichtsjahr 2013 [138]. Es werden die mengenmäßig bedeutendsten Vertreter für Stoffe der Klassen 3, 6.1 und 8 betrachtet, die über eine UEG verfügen (Tabelle 3.1). [6]

Tab. 3.1: Mengenmäßig bedeutende flüssige Gefahrgüter der Klassen 3, 6.1 und 8 [138] [6]

| Substanz | CAS-Nr. | Klasse, VG | UEG [g/m³] [139] | Siedepunkt [°C] [139] | Max. Füllgrad [-] [108] | Ausfuhr [t] [138] |
|---------------------|----------|------------|------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|
| Acrylnitril | 107-13-1 | 3 I | 62 | 77 | 0,92 | 54742 |
| Kohlenstoffdisulfid | 75-15-0 | 3 I | 19 | 46 | 0,9 | 45993 |
| Acetaldehyd | 75-07-0 | 3 I | 73 | 20 | 0,9 | 14150 |
| Diethylether | 60-29-7 | 3 I | 52 | 35 | 0,9 | 1391 |
| Benzol | 71-43-2 | 3 II | 39 | 80 | 0,92 | 826187 |
| Ethylendichlorid | 107-06-2 | 3 II | 173 | 84 | 0,92 | 498979 |
| Toluol | 108-88-3 | 3 II | 38 | 111 | 0,94 | 290063 |
| Ethanol | 64-17-5 | 3 II | 59 | 78 | 0,92 | 142761 |
| Methanol | 67-56-1 | 3 II | 80 | 65 | 0,92 | 304640 |
| p-Xylol | 106-42-3 | 3 III | 42 | 138 | 0,94 | 167875 |
| n-Butylacetat | 123-86-4 | 3 III | 58 | 127 | 0,94 | 102599 |
| o-Xylol | 95-47-6 | 3 III | 43 | 144 | 0,94 | 90214 |
| Styrol | 100-42-5 | 3 III | 42 | 145 | 0,94 | 41781 |
| Isopropylbenzol | 98-82-8 | 3 III | 40 | 152 | 0,94 | 3069 |
| Allylalkohol | 107-18-6 | 6.1 I | 60 | 97 | 0,92 | 24 |
| Anilin | 62-53-3 | 6.1 II | 46 | 184 | 0,94 | 1198 |
| 2-Furaldehyd | 98-01-1 | 6.1 II | 84 | 162 | 0,94 | 6 |
| Dichlormethan | 75-09-2 | 6.1 III | 459 | 40 | 0,9 | 84186 |
| Trichlorethylen | 79-01-6 | 6.1 III | 432 | 87 | 0,92 | 11652 |
| 1,1,1-Trichlorethan | 71-55-6 | 6.1 III | 527 | 74 | 0,92 | 0,2 |
| Acrylsäure | 79-10-7 | 8 II | 72 | 141 | 0,94 | 106575 |
| Propionsäure | 79-09-4 | 8 II | 88 | 141 | 0,94 | 44389 |
| Buttersäure | 107-92-6 | 8 III | 73 | 163 | 0,94 | 10539 |

3.2 Maximale Anzahl von Verpackungen im Frachtcontainer

Für die Berechnung der maximalen Anzahl der Verpackungen im 20-Fuß-Frachtcontainer N_{verp} sind die folgenden Spezifikationen relevant: [6]

- Innere Abmessungen des Frachtcontainers
- Äußere Abmessungen der Verpackungsbauart
- Maximale Zuladung des Frachtcontainers

Die Spezifikationen eines 20-Fuß-General Purpose-Frachtcontainers sind in [140] aufgeführt. Sein Rauminhalt beträgt 33,2 m³. Es werden drei repräsentative Baugrößen von Gefahrgutverpackungen V_{verp} betrachtet, da diese einen weiten Bereich in Bezug auf den Fassungsraum

der Verpackung abdecken: 5,5 L (Kunststoffkanister), 60 L (Kunststoffkanister) und 216 L (Stahlfass). Die Berechnung der Anzahl der Verpackungen im Container N_{verp} erfolgt mit der Beladeplanungssoftware Cube IQ 4.0 (MagicLogic Optimization Inc.). Die inneren Abmessungen des 20-Fuß-Containers und die äußeren Abmessungen der jeweiligen Verpackungsbauart dienen als Eingabeparameter. Folgende Annahmen werden für die Berechnung getroffen: [6]

- Der Container ist vollständig beladen mit Verpackungen einer einzigen Bauart
- Die 5,5 L-Kanister sind auf Holzpaletten mit den Maßen 1000 mm x 1200 mm zusammengefasst, bevor sie in den Container geladen werden

Die resultierende maximale Anzahl von Verpackungen im 20-Fuß-Frachtcontainer N_{verp} beträgt 80 Stück für das 216 L-Stahlfass, 306 Stück für den 60 L-Kunststoffkanister und 3200 Stück für den 5,5 L-Kunststoffkanister. Die maximale Zuladung des Containers von 28,23 t wird dabei für alle in Tabelle 3.1 aufgeführten Füllgüter nicht überschritten. [6]

Zur Vereinfachung wird im Folgenden die kleinste Baugröße von Verpackungen als die Baugröße mit „ca. 6 L“ Volumen bezeichnet, die größte als die mit „ca. 220 L“ Volumen.

3.3 Freies Luftvolumen im Frachtcontainer

Das freie Luftvolumen im Frachtcontainer V_{frei} ist das Medium, in welchem sich unter normalen Beförderungsbedingungen eine explosionsfähige Atmosphäre ausbilden kann. Es wird berechnet aus dem Rauminhalt des leeren Frachtcontainers V_{cont} abzüglich des Gesamtvolumens $V_{verp,ges}$ der maximal im Container geladenen Verpackungen: [6]

$$V_{frei} = V_{cont} - V_{verp,ges} = V_{cont} - N_{verp} \cdot V_{verp} \quad (38)$$

Es wird angenommen, dass sich Ladungssicherungsmaterial mit einem Volumen von 1 m³ ebenfalls im Containerinneren befindet. Das resultierende freie Luftvolumen im 20-Fuß-Frachtcontainer V_{frei} beträgt ca. 15 m³ für alle drei Verpackungsvolumina V_{verp} . [6]

3.4 Luftwechselrate des Frachtcontainers

Die Definition der Luftwechselrate n lautet gemäß der VDI-Richtlinie 4300-7 [128]:

$$n = \frac{\dot{V}}{V_{frei}} \quad (39)$$

Diese Größe gibt an, wie oft das innere freie Volumen eines Raums V_{frei} pro Zeitintervall vollständig durch einen Luftvolumenstrom \dot{V} ausgetauscht wird [9]. Verantwortlich für diesen Luftaustausch ist ein durch Druckdifferenzen induzierter Lufttransport zwischen dem betrachteten Raum und seiner Umgebung, z. B. durch Windeinfluss und Temperaturunterschiede [128]. Ergebnisse der Luftwechselratenmessung verschiedener Arten von Frachtcontainern bei unterschiedlichen Beladungszuständen sind in [8] [9] [10] aufgeführt. Die passiven Lüftungsöffnungen eines 22G1-Containers werden zur Simulation eines 22G0-Containers abgeklebt, um einen Worst Case zu erhalten. Frachtcontainer mit der ISO-Codierung 22G0 verfügen über keine Lüftungsschlitze. Die resultierende Luftwechselrate für den Fall der vollen Beladung (freies Luftvolumen im Container $V_{frei} = 15 \text{ m}^3$) beträgt 0,012 h⁻¹ [8] [10]. Dieser Wert wird daher für die vorliegende Arbeit gewählt. [6]

3.5 Beförderungsdauer

Die Anforderungen an eine Grenzleckagerate sind umso strenger, je länger die interkontinentale Beförderung im Frachtcontainer dauert. Die wichtigsten interkontinentalen Handelsrouten sind in [4] aufgeführt. Praktische Beförderungsdauern von interkontinentalen Containerschiff-

routen sind in [141] spezifiziert. Sechs Wochen ist die maximale Beförderungsdauer auf einem Containerschiff. Um zusätzliche Transportzeiten vor und nach dem Transport auf dem Containerschiff zu berücksichtigen, wird eine Gesamtbeförderungsdauer t_{transp} von 8 Wochen angesetzt. [6]

3.6 Mittlere Beförderungstemperatur

Aus den Messungen [8] [9] [129] wird abgeleitet, dass die mittlere Beförderungstemperatur T_{transp} während der interkontinentalen Beförderung von Gefahrgutverpackungen in Frachtcontainern etwa 30 °C beträgt. [5] [6] [7]

3.7 Berechnung von Helium-Grenzleckeraten

Für alle in Tabelle 3.1 aufgeführten Substanzen erfolgt die Grenzwertberechnung. Tabelle 3.2 stellt die notwendigen Berechnungsschritte dar. Die Bezeichnung ist dabei angelehnt an die Terminologie in ISO 12807 [16]. [6]

Die Grenzleckeraten $q_{max,He,100\%}$ werden für jede betrachtete Substanz auf einen Wert von 100 % UEG bezogen. Es gibt keine generellen Vorschriften oder Richtlinien für die quantitative Spezifikation von Grenzen oder Alarmschwellen bezüglich der UEG. In der Praxis hat sich für brennbare Gase als Alarmschwelle ein Grenzwert von 40 % UEG bewährt, mit einer Vorwarnung bei 20 % UEG [142] [6]. Gemäß [125] sollte bereits von einer Explosionsgefahr ausgegangen werden, wenn 10 % bis maximal 20 % der UEG erreicht sind, die unter der Annahme einer vollständigen Durchmischung berechnet wird; denn diese Annahme weicht oft von der Wirklichkeit ab, da sich bei schwacher Luftbewegung Konzentrationsschichtungen im Raum ausbilden können, die zu lokalen Überschreitungen der UEG führen können.

Während der Beförderung kann die UEG entweder durch Permeation oder durch eine Leckageströmung erreicht werden. Daher stellen die maximal zulässigen Massenströme (Schritt 1 und 2) die Grenzwerte der Summe beider Stofftransportmechanismen dar. Aber es gibt einen fundamentalen Unterschied: Für eine gasförmige Leckageströmung spielt nur der Stoffmengenanteil der betrachteten Substanz im Dampf-Luft-Gemisch im freien Luftraum der Verpackung eine Rolle. Im Fall der Permeation hingegen wird die reine Komponente freigesetzt. Dies erfordert eine andere Berechnungsmethode. Daher konzentriert sich die Betrachtung in Tabelle 3.2 nach Schritt 2 auf eine gasförmige Leckageströmung (Annahme einer vernachlässigbaren Permeation). Der Vergleich mit exemplarischen Permeationsleckeraten wird in einem späteren Teil dieser Arbeit vorgenommen (Abschnitt 7.4). Die in Tabelle 3.2 aufgeführten Berechnungsschritte und die Erläuterungen in den folgenden Abschnitten sind [6] entnommen. [6]

Tab. 3.2: Berechnungsschritte für die Helium-Grenzleckageraten [6]

| Schritt Nr. | Symbol | Beschreibung | Einheit | Anwendbar auf |
|--|-----------------------|---|-----------|--|
| 1 | $\dot{M}_{A,max,ges}$ | Maximal zulässiger Massenstrom der Substanz A, auf Grundlage der Gesamtzahl N_{verp} der Verpackungen pro Container | [kg/s] | Füllgut A unter Beförderungsbedingungen (T_{transp}) |
| 2 | $\dot{M}_{A,max}$ | Maximal zulässiger Massenstrom der Substanz A pro Einzelverpackung | [kg/s] | |
| Annahme einer vernachlässigbaren Permeation der Substanz A | | | | |
| 3 | Δp | Überdruck in der Dampfphase in der Verpackung | [Pa] | |
| 4 | γ_A, ξ_A | Stoffmengenanteil und Massenanteil der Substanz A in der Dampfphase | [-] | |
| 5 | \dot{M}_{max} | Maximal zulässiger Massenstrom des Dampf-Luft-Gemischs pro Einzelverpackung | [kg/s] | |
| 6 | q_{max} | Maximal zulässige Leckagerate des Dampf-Luft-Gemischs pro Einzelverpackung | [Pa m³/s] | |
| Annahme eines laminaren Strömungsregimes für die Umrechnung von Leckageraten | | | | |
| 7 | $q_{max,He,100\%}$ | Helium-Grenzleckagerate (maximal zulässige Leckagerate von 100 % Helium pro Einzelverpackung beim Prüfüberdruck) | [Pa m³/s] | Helium unter Prüfbedingungen (T_{He}) |

Schritt 1: Berechnung von $\dot{M}_{A,max,ges}$ (Beförderungsbedingungen)

Eine vollständige Durchmischung im freien Luftraum des Containers wird angenommen [9]. Die Massenbilanz der Komponente A lautet:

$$\frac{dM_A}{dt} = \dot{M}_{A,max,ges} - \dot{M}_{A,aus} \quad (40)$$

Hierbei ist M_A die Masse der Substanz A im freien Containervolumen, $\dot{M}_{A,max,ges}$ der maximal zulässige Massenstrom der Substanz A, welcher aus der Gesamtzahl der Verpackungen pro Container N_{verp} freigesetzt wird und $\dot{M}_{A,aus}$ der Massenstrom der Substanz A, welcher durch den Luftwechsel aus dem Container ausgetragen wird. Die Masse der Substanz A im freien Containervolumen kann mit dem freien Containervolumen V_{frei} und der Partialdichte der dampfförmigen Substanz A $\rho_{A,v}$ ausgedrückt werden als

$$M_A = V_{frei} \cdot \rho_{A,v} \quad (41)$$

Das Einfügen der Definition für die Luftwechselrate n (Gleichung (39)) in Gleichung (40) ergibt

$$V_{frei} \cdot \frac{d\rho_{A,v}}{dt} = \dot{M}_{A,max,ges} - n \cdot V_{frei} \cdot \rho_{A,v} \quad (42)$$

Der theoretische Fall einer Luftwechselrate $n = 0$ führt zu Gleichung (43) für die Berechnung von $\dot{M}_{A,max,ges}$. Hierbei wird angenommen, dass nach der Beförderungsdauer t_{transp} die Partikeldichte der dampfförmigen Substanz A $\rho_{A,v}$ gerade den maximal zulässigen Wert $\rho_{A,v,max}$ angenommen hat, welcher der UEG entspricht (siehe Tabelle 3.1).

$$\dot{M}_{A,max,ges} = \frac{V_{frei} \cdot \rho_{A,v,max}}{t_{transp}} \quad (43)$$

Für eine Luftwechselrate $n \neq 0$ muss folgende lineare inhomogene Differentialgleichung gelöst werden:

$$\frac{d\rho_{A,v}}{dt} + n \cdot \rho_{A,v} = \frac{\dot{M}_{A,max,ges}}{V_{frei}} \quad (44)$$

Die Lösung der homogenen Differentialgleichung (rechte Seite der Gleichung wird zu null gesetzt) führt zu

$$\rho_{A,v}(t) = C \cdot e^{-n \cdot t} \quad (45)$$

Die Anfangsbedingung $\rho_{A,v}(t = 0) = 0$ und die Variation der Konstanten C ergibt die Lösung für $\rho_{A,v}(t)$

$$\rho_{A,v}(t) = \frac{\dot{M}_{A,max,ges}}{n \cdot V_{frei}} \cdot (1 - e^{-n \cdot t}) \quad (46)$$

Durch Einfügen der Ausdrücke für $\rho_{A,v,max}$ und t_{transp} folgt die Gleichung für $\dot{M}_{A,max,ges}$

$$\dot{M}_{A,max,ges} = \frac{V_{frei} \cdot \rho_{A,v,max} \cdot n}{(1 - e^{-n \cdot t_{transp}})} \quad (47)$$

Schritt 2: Berechnung von $\dot{M}_{A,max}$ (Beförderungsbedingungen)

Gleichung (48) gibt den maximal zulässigen Massenstrom der reinen Substanz A pro Einzelverpackung an.

$$\dot{M}_{A,max} = \frac{\dot{M}_{A,max,ges}}{N_{verp}} \quad (48)$$

Die UEG (siehe Tabelle 3.1) wird als Wert für $\rho_{A,v,max}$ eingesetzt. Der maximal zulässige Massenstrom pro Einzelverpackung ist für kleinere Verpackungen geringer als für größere Verpackungen, da deren Verpackungsanzahl im Container N_{verp} höher ist.

Schritt 3: Berechnung des Überdrucks Δp (Beförderungsbedingungen)

Der Überdruck unter Beförderungsbedingungen Δp hängt von folgenden Einflussgrößen ab (siehe Abschnitt 2.6.5, Abschnitt 5.1): Füllgrad η der Flüssigkeit, Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Befülltemperatur T_1 und der mittleren Beförderungstemperatur T_2 , den Flüssigkeitsdichten $\varrho(T_1)$ und $\varrho(T_2)$, den Sattdampfdrücken der Flüssigkeit $p^{lv}(T_1)$ und $p^{lv}(T_2)$, der relativen Expansion $k = f(\Delta p)$ der jeweiligen Verpackungsbauart und dem Befüllzustand. Die Berechnung des Überdrucks in der Dampfphase der Verpackung wird mit Gleichung (36) (analog: Gleichung (73)) vorgenommen, da die Untersuchungen ([133] [134] [5]) diesen Ansatz für Dämpfe schwerer als Luft bestätigen. Als Befüllzustand wird hierbei das Vorliegen eines gesättigten Dampf-Luft-Gemischs vorausgesetzt (Fall 2 nach Abschnitt 5.1).

Während der Beförderung kann die Dampf-Luft-Strömung aus der Verpackung heraus theoretisch zu einem Abfall des Überdrucks führen. Dieser Effekt wird jedoch im Hinblick auf einen

konservativen Ansatz vernachlässigt. Der mit Hilfe von Gleichung (36) (Gleichung (73)) berechnete Überdruck stellt folglich den maximal möglichen dar. Es folgt für den maximalen Wert für den absoluten Gesamtdruck p_{transp} in der Dampfphase der Verpackung unter Beförderungsbedingungen

$$p_{transp} = \Delta p + p_0 \quad (49)$$

Die verpackungsspezifische Expansionsfunktion $k = f(\Delta p)$ in Gleichung (36) (Gleichung (73)) hängt von der Nachgiebigkeit der jeweiligen Verpackungsbauart ab. Das experimentelle Vorgehen ist in Abschnitt 4.7 beschrieben, die Berechnungsschritte für die Bestimmung der Expansionsfunktion sind in [5] aufgeführt. Es wird ein Polynom 3. Ordnung in Δp für die Polynomannpassung gewählt (siehe Gleichung (35)):

$$k(\Delta p) = b_3 \cdot \Delta p^3 + b_2 \cdot \Delta p^2 + b_1 \cdot \Delta p + b_0 \quad (50)$$

Die Parameter zur Berechnung des Überdrucks für alle Substanzen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt (siehe auch Abschnitt 3.6).

Tab. 3.3: Parameter zur Berechnung des Überdrucks Δp unter Beförderungsbedingungen [6]

| Parameter | Symbol | Wert |
|-------------------------------------|------------|------------------------|
| Befülltemperatur | T_1 | 288,15 K = 15 °C [108] |
| Mittlere Beförderungstemperatur | T_2 | 303,15 K = 30 °C |
| Temperaturdifferenz | ΔT | 15 K |
| Absoluter atmosphärischer Luftdruck | p_0 | 1013 mbar |

Die stoffspezifische Flüssigkeitsdichte ρ und der Satttdampfdruck p^{lv} der jeweiligen Substanzen, die für die Lösung von Gleichung (36) (Gleichung (73)) benötigt werden, können [143] entnommen werden. Der Füllgrad ist in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Parameter der Expansionsfunktionen (Gleichung (35) und (50)) der exemplarischen Verpackungsbauarten werden mit dem Versuchsaufbau gemäß Abschnitt 4.7 ermittelt und sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Tab. 3.4: Experimentell bestimmte Parameter der Expansionsfunktionen

| Parameter | Bauarten aus Stahl | | | Bauarten aus Kunststoff | | |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | ca. 6 L: Fass | ca. 60 L: Fass | ca. 220 L: Fass | ca. 6 L: Kanister | ca. 60 L: Kanister | ca. 220 L: Fass |
| b_3 | $5,84 \cdot 10^{-9}$ | $1,84 \cdot 10^{-9}$ | $-8,89 \cdot 10^{-9}$ | $2,79 \cdot 10^{-8}$ | $-2,12 \cdot 10^{-7}$ | $4,01 \cdot 10^{-9}$ |
| b_2 | $-8,36 \cdot 10^{-6}$ | $-1,94 \cdot 10^{-6}$ | $5,31 \cdot 10^{-6}$ | $-5,71 \cdot 10^{-5}$ | $1,08 \cdot 10^{-4}$ | $-1,09 \cdot 10^{-5}$ |
| b_1 | 0,00913 | 0,00608 | 0,00613 | 0,05225 | 0,01217 | 0,0153 |
| b_0 | 0,15654 | -0,16654 | 7,68E-04 | 0,22031 | 0,05851 | -0,01202 |
| Bereich [mbar] | 0 ... 1000 | 0 ... 1000 | 0 ... 500 | 0 ... 500 | 0 ... 400 | 0 ... 500 |

Tabelle 3.5 zeigt die mit Gleichung (36) (Gleichung (73)) und Gleichung (37) berechneten Überdrücke der 23 betrachteten Substanzen für die sechs verschiedenen Bauarten [6].

Tab. 3.5: Berechnete Überdrücke Δp für alle Substanzen aus Tabelle 3.1 [6]

| Substanz | Bauarten aus Stahl | | | Bauarten aus Kunststoff | | |
|---------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------------|----------------------|-------------------|
| | Δp [mbar] | | | Δp [mbar] | | |
| | ca. 6 L Fass | ca. 60 L Fass | ca. 220 L Fass | ca. 6 L Kanister | ca. 60 L Kanister | ca. 220 L Fass |
| Acrylnitril | 182,67 | 237,41 | 205,87 | 50,55 | 103,12 | 139,40 |
| Kohlenstoffdisulfid | 259,85 | 298,19 | 272,25 | 104,09 | 158,29 | 213,99 |
| Acetaldehyd | 559,72 | 571,38 | 562,44* | 463,95 | Keine reelle Lsg.* | 531,69* |
| Diethylether | 381,08 | 413,31 | 386,15 | 194,45 | 244,45 | 326,38 |
| Benzol | 143,62 | 197,25 | 171,20 | 39,96 | 88,50 | 114,82 |
| Ethylendichlorid | 148,67 | 199,33 | 172,59 | 40,79 | 88,36 | 115,06 |
| Toluol | 125,60 | 183,36 | 153,93 | 29,96 | 74,13 | 95,12 |
| Ethanol | 143,11 | 193,75 | 167,30 | 38,81 | 85,55 | 110,79 |
| Methanol | 173,66 | 230,61 | 201,26 | 49,59 | 102,84 | 137,88 |
| p-Xylol | 106,94 | 161,63 | 134,90 | 25,25 | 65,84 | 82,30 |
| n-Butylacetat | 143,33 | 205,84 | 172,53 | 33,52 | 80,81 | 106,46 |
| o-Xylol | 102,06 | 155,71 | 129,75 | 24,09 | 63,62 | 79,00 |
| Styrol | 108,58 | 163,80 | 136,7 | 25,58 | 66,48 | 83,37 |
| Isopropylbenzol | 108,35 | 163,55 | 136,47 | 25,48 | 66,32 | 83,16 |
| Allylalkohol | 122,76 | 171,94 | 147,47 | 32,43 | 75,77 | 95,78 |
| Anilin | 84,14 | 133,74 | 110,60 | 19,80 | 55,32 | 66,81 |
| 2-Furaldehyd | 96,33 | 148,84 | 123,75 | 22,68 | 60,99 | 75,08 |
| Dichlormethan | 323,4 | 360,04 | 331,99 | 144,62 | 198,03 | 270,31 |
| Trichlorethylen | 143,73 | 194,06 | 167,78 | 39,28 | 86,09 | 111,46 |
| 1,1,1-Trichlorethan | 165,52 | 216,19 | 188,38 | 47,08 | 96,99 | 128,21 |
| Acrylsäure | 112,03 | 168,14 | 140,39 | 26,33 | 67,92 | 85,64 |
| Propionsäure | 109,73 | 165,34 | 137,96 | 25,79 | 66,94 | 84,09 |
| Buttersäure | 96,97 | 149,72 | 124,50 | 11,80 | 61,25 | 75,49 |

*: Berechneter Wert für den Überdruck liegt außerhalb des Wertebereichs des Polynoms der zugrunde liegenden Expansionsfunktion (siehe Tabelle 3.4)

Im Fall von Acetaldehyd im 60 L-Kunststoffkanister ergibt sich auf Grundlage des Polynoms 4. Ordnung in Δp (Gleichung (37)) keine reelle Lösung für den Überdruck. Ursache hierfür ist, dass die Gültigkeit des hier einfließenden Polynoms 3. Ordnung zur Beschreibung der Expansionsfunktion k dieser Bauart auf den Wertebereich beschränkt ist, in dem es experimentell ermittelt wurde (0 bis 400 mbar Überdruck, siehe Tabelle 3.4). Der zu erwartende Überdruckwert würde jedoch etwa bei 500 mbar liegen. Auch die beiden in Tabelle 3.5 mit einem Stern (*) markierten Überdruckwerte für Acetaldehyd liegen außerhalb des Wertebereichs der jeweiligen

Expansionsfunktion der Verpackungsbauart und sind daher physikalisch nicht abgesichert (Extrapolation). Hieraus folgt, dass die Messung der Expansionsfunktion einer Verpackung (Abschnitt 4.7) stets mit einer ausreichenden Reserve hinsichtlich des als relevant angesehenen Überdruckbereichs durchgeführt werden sollte.

Der Überdruck ist für Stahlverpackungen aufgrund ihres starrereren Verhaltens höher als für Kunststoffverpackungen desselben Verpackungsvolumens. Der maximal berechnete Überdruck beträgt etwa 571 mbar für Acetaldehyd im 60 L-Stahlfass St-60L-Fass-1. Für die spätere Messung von Helium-Leckageraten der gewählten Verpackungen (Kapitel 6) werden daher die Prüfüberdrücke $\Delta p \approx 100$ mbar, 200 mbar, 300 mbar, 400 mbar und 500 mbar gewählt, um einen realistischen Druckbereich unter Beförderungsbedingungen abzubilden. [6]

Schritt 4: Berechnung von y_A und ξ_A (Beförderungsbedingungen)

Die Substanz A liegt im freien Dampfraum der Verpackung nicht als reiner Stoff vor, sondern als Dampf-Luft-Gemisch. Daher müssen der Stoffmengenanteil y_A und der Massenanteil ξ_A der Komponente A in der Dampfphase berücksichtigt werden. Für die Annahme eines idealen Gasgemischs ist der Stoffmengenanteil der Substanz A definiert als ihr Partialdruck $p_A^{lv}(T)$ dividiert durch den Gesamtdruck des Gemischs p_{transp} :

$$y_A(T) = \frac{p_A^{lv}(T)}{p_{transp}} \quad (51)$$

Die Molmasse des Dampf-Luft-Gemischs kann berechnet werden aus den Stoffmengenanteilen der einzelnen Komponenten und ihren Molmassen:

$$\tilde{M}_{ges} = y_A \cdot \tilde{M}_A + (1 - y_A) \cdot \tilde{M}_{Luft} \quad (52)$$

Der Massenanteil der Substanz A ist definiert als ihr Stoffmengenanteil, multipliziert mit ihrer Molmasse, dividiert durch die Gesamtmolmasse des Gemischs [144]:

$$\xi_A = \frac{\tilde{M}_A}{\tilde{M}_{ges}} \cdot y_A \quad (53)$$

Der Stoffmengenanteil y_A und der Massenanteil ξ_A sind für Kunststoffverpackungen höher als für Stahlverpackungen, da der Gesamtdruck p_{transp} in Kunststoffverpackungen aufgrund ihrer höheren Nachgiebigkeit und des daraus resultierenden größeren Gasraums kleiner ist als für Stahlverpackungen.

Schritt 5: Berechnung von \dot{M}_{max} (Beförderungsbedingungen)

Der maximal zulässige Massenstrom des Dampf-Luft-Gemischs pro Einzelverpackung unter Beförderungsbedingungen ergibt sich zu:

$$\dot{M}_{max} = \frac{\dot{M}_{A,max}}{\xi_A} \quad (54)$$

Schritt 6: Berechnung von q_{max} (Beförderungsbedingungen)

Massenstrom und Leckagerate können gemäß Gleichung (2) ineinander umgerechnet werden. Im vorliegenden Fall folgt für die maximal zulässige Leckagerate des Dampf-Luft-Gemischs pro Einzelverpackung unter Beförderungsbedingungen bei mittlerer Beförderungstemperatur T_{transp} :

$$q_{max} = \dot{M}_{max} \cdot \frac{R \cdot T_{transp}}{\bar{M}_{ges}} \quad (55)$$

Die Werte für \dot{M}_{max} und q_{max} sind für Stahlverpackungen höher als für Kunststoffverpackungen, da der Massenanteil der Substanz A in der Dampfphase für Kunststoffverpackungen höher ist als für Stahlverpackungen. Grund hierfür ist der aufgrund der höheren Nachgiebigkeit von Kunststoffverpackungen im Vergleich zu Stahlverpackungen größere zur Verfügung stehende freie Gasraum. Bei gleichen Konstellationen ist der Überdruck Δp und somit der Gesamtdruck des Gemischs in der Dampfphase unter Beförderungsbedingungen p_{transp} (Gleichung (49)) in Kunststoffverpackungen daher geringer als in Stahlverpackungen. Gemäß Gleichung (51) führt dies zu einem höheren Stoffmengenanteil y_A der Substanz A im Gasraum. Da die Summe der Stoffmengenanteile der beiden Komponenten gleich eins ist, folgt hieraus, dass der Stoffmengenanteil von Luft in der Dampfphase bei Kunststoffverpackungen geringer ist als bei Stahlverpackungen.

Schritt 7: Berechnung von $q_{max,He,100\%}$ (Prüfbedingungen)

Die maximal zulässige Leckagerate des Dampf-Luft-Gemischs für jede Substanz unter Beförderungsbedingungen q_{max} muss in eine Grenzleckagerate für 100 % Helium unter Prüfbedingungen $q_{max,He,100\%}$ umgerechnet werden. Es wird laminar-viskose Strömung angenommen, da dieses Strömungsregime für die Dichtheitsprüfung von Überdruck gegen atmosphärischen Druck am häufigsten anzutreffen ist (Abschnitt 2.3.1). Die laminar-viskosen Leckageraten hängen sowohl vom Druckniveau als auch von der Art des Gases ab. Die für die Umrechnung benötigten Parameter sind in Tabelle 3.6 dargestellt. Die Heliumtemperatur unter Prüfbedingungen T_{He} beträgt ca. 20 °C. Es wird ein Prüfgasüberdruck Δp von 300 mbar gewählt, da dieser den Mittelwert der ermittelten Prüfgasüberdrücke darstellt (siehe Schritt 3). Daher beträgt der Absolutdruck in der Verpackung p_1 unter Prüfbedingungen 1313 mbar.

Tab. 3.6: Beförderungsbedingungen und Prüfbedingungen [6]

| Zustand | Medium | Temperatur | Dyn. Viskosität | Absoluter Druck in Verpackung | Absoluter Druck außerhalb |
|-------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Beförderungsbedingungen | Dampf-Luft-Gemisch | $T_{transp} = 30 \text{ °C}$ | $\eta_{mix}(T_{transp})$ | $p_1 = p_{transp}$ | $p_2 = p_0$ |
| Prüfbedingungen | Helium | $T_{He} = 20 \text{ °C}$ | $\eta_{He}(T_{He})$ | $p_1 = 1313 \text{ mbar}$ | $p_2 = p_0$ |

Die dynamische Viskosität des Dampf-Luft-Gemischs unter Beförderungsbedingungen ist

$$\eta_{mix} = y_A \cdot \eta_A + (1 - y_A) \cdot \eta_{Luft} \quad (56)$$

Die Umrechnung der Leckagerate des Dampf-Luft-Gemischs unter Beförderungsbedingungen auf die Leckagerate von Helium unter Prüfbedingungen erfolgt gemäß Gleichung (16) und (20)

$$q_{max,He,100\%} = q_{max} \cdot K_p \cdot K_\eta \quad (57)$$

Der Druckumrechnungsfaktor K_p für laminare Strömung ergibt sich zu:

$$K_p = \frac{(p_1^2 - p_2^2)_{He}}{(p_1^2 - p_2^2)_{transp}} \quad (58)$$

Der Wert von p_{transp} ist der maximale Gesamtdruck unter Beförderungsbedingungen (Gleichung (49)). Daher nimmt der Faktor K_p einen minimalen Wert an, der zu einer möglichst

strengen Helium-Grenzleckagerate $q_{max,He,100\%}$ führt. Der Umrechnungsfaktor für die dynamischen Viskositäten beträgt:

$$K_{\eta} = \frac{\eta_{mix}(T_{transp})}{\eta_{He}(T_{He})} \quad (59)$$

Die Dampfviskositäten der Substanz A η_A , von Luft η_{Luft} und von Helium η_{He} können anhand der Parameter in [143] berechnet werden. Tabelle 3.7 zeigt exemplarisch die berechneten Helium-Grenzleckageraten für die Substanz Dichlormethan. Die Grenzwerte für alle 23 Substanzen können dem Anhang (Tabelle A.1) entnommen werden. In den Abbildungen 3.2 bis 3.5 sind die Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für alle 23 Substanzen unter Prüfbedingungen (100 % Helium, 300 mbar Prüfüberdruck) dargestellt.

Tab. 3.7: Helium-Grenzleckageraten für Dichlormethan [6]

| Werkstoff | $q_{max,He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | | |
|------------|---|-------------------------|--------------------------|
| | $V_{verp} \approx 6$ l | $V_{verp} \approx 60$ l | $V_{verp} \approx 220$ l |
| Stahl | 0,000273 | 0,002618 | 0,010702 |
| Kunststoff | 0,000547 | 0,004331 | 0,012694 |

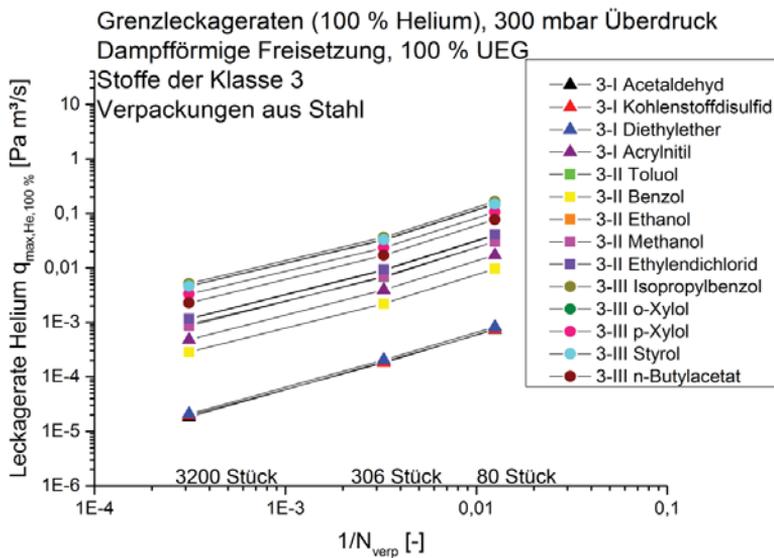


Abb. 3.2: Zulässige Helium-Grenzleckageraten für Stoffe der Klasse 3 (Stahlverpackungen) [6]

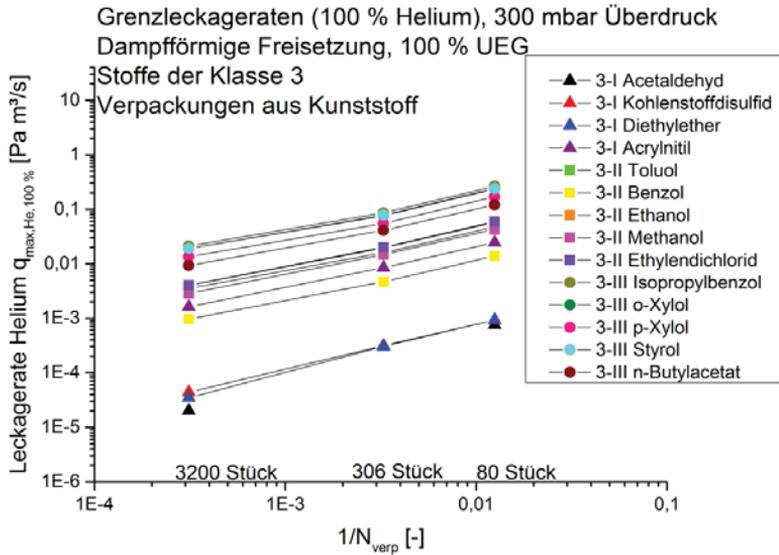


Abb. 3.3: Zulässige Helium-Grenzleckageraten für Stoffe der Klasse 3 (Kunststoffverpackungen) [6]

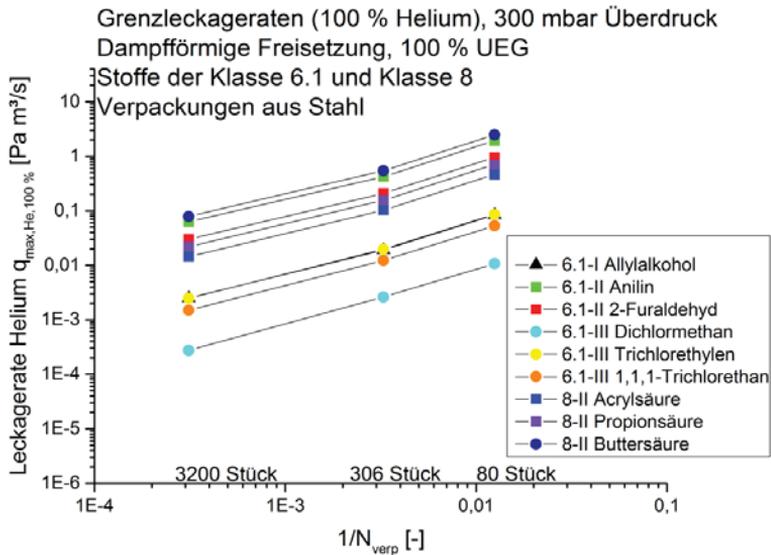


Abb. 3.4: Zulässige Helium-Grenzleckageraten für Stoffe der Klassen 6.1 und 8 (Stahlverpackungen) [6]

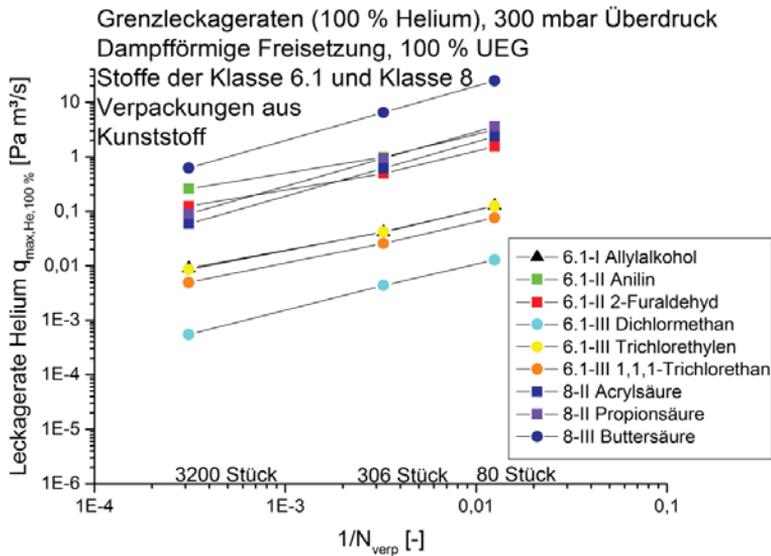


Abb. 3.5: Zulässige Helium-Grenzleckageraten für Stoffe der Klassen 6.1 und 8 (Kunststoffverpackungen) [6]

3.8 Diskussion

Die zulässigen Helium-Grenzleckageraten sind weniger streng für große Verpackungsvolumina V_{verp} , da ihre maximale Anzahl N_{verp} bei voller Beladung des Containers geringer ist (Gleichung (48)). Aus diesem Grund sind die Grenzwerte für die kleinste Verpackungsgröße ($N_{\text{verp}} = 3200$ Stück) etwa um eine Zehnerpotenz kleiner als für die mittlere Verpackungsgröße ($N_{\text{verp}} = 306$ Stück). [6]

Die Grenzwerte $q_{\max,He,100\%}$ pro Substanz und Verpackungsvolumen sind für Stahlverpackungen geringer als für Kunststoffverpackungen, da ihr innerer Überdruck Δp unter Beförderungsbedingungen (Tabelle 3.5) und somit der absolute Druck p_{transp} in der Verpackung (Gleichung (49)) höher ist. Setzt man diesen Wert für p_1 unter Transportbedingungen ein (Gleichung (58)), führt die Umrechnung auf Helium-Grenzleckageraten $q_{\max,He,100\%}$ mit Gleichung (57) zu strengeren Werten. Die Grenzleckageraten für die Klasse 3-Stoffe Acetaldehyd, Kohlenstoffdisulfid und Diethylether sind die niedrigsten. Tabelle 3.5 zeigt, dass diese Substanzen die höchsten Überdrücke unter Beförderungsbedingungen aufweisen. Generell sind Substanzen umso kritischer, je geringer deren UEG ist. [6]

Die Tabellen 3.8 bis 3.10 führen die den Abbildungen 3.2 bis 3.5 entnommenen minimalen und maximalen Helium-Grenzleckageraten $q_{\max,He,100\%}$ pro Stoffklasse und Werkstoffart der Verpackung (Stahl oder Kunststoff) für die Anzahl N_{verp} der drei Verpackungsvolumina auf. Für Verpackungen mit einem Volumen V_{verp} von ca. 6 L beträgt $N_{\text{verp}} = 3200$ Stück pro Container, für Verpackungen mit einem Volumen V_{verp} von ca. 60 L beträgt $N_{\text{verp}} = 306$ Stück und für Verpackungen mit V_{verp} von ca. 220 L beträgt $N_{\text{verp}} = 80$ Stück (Abschnitt 3.2). Hierbei stellt der untere Grenzwert pro Verpackungsgröße, Werkstoffart und Stoffklasse jeweils den maßgeblichen Wert dar, der später mit den gemessenen Leckageraten verglichen wird (Kapitel 7).

Tab. 3.8: Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für Stoffe der Klassen 3, 6.1 und 8 für $N_{verp} = 3200$ Verpackungen pro Container ($V_{verp} \approx 6$ L, 300 mbar Prüfgasüberdruck) [6]

| Klasse, Verpackungsgruppe | Werkstoff | $q_{max,He,100\%}$ [Pa m ³ /s] (unterer Wert) | $q_{max,He,100\%}$ [Pa m ³ /s] (oberer Wert) |
|---------------------------|------------|--|---|
| 3-I | Stahl | $1,82 \cdot 10^{-5}$ | $4,77 \cdot 10^{-4}$ |
| 3-II, 3-III | Stahl | $2,83 \cdot 10^{-4}$ | $5,13 \cdot 10^{-3}$ |
| 3-I | Kunststoff | $2,02 \cdot 10^{-5}$ | $1,61 \cdot 10^{-3}$ |
| 3-II, 3-III | Kunststoff | $9,64 \cdot 10^{-4}$ | $2,10 \cdot 10^{-2}$ |
| 6.1-I, 6.1-II, 6.1-III | Stahl | $2,73 \cdot 10^{-4}$ | $6,25 \cdot 10^{-2}$ |
| 6.1-I, 6.1-II, 6.1-III | Kunststoff | $5,47 \cdot 10^{-4}$ | 0,26 |
| 8-I, 8-II, 8-III | Stahl | $1,43 \cdot 10^{-2}$ | $7,84 \cdot 10^{-2}$ |
| 8-I, 8-II, 8-III | Kunststoff | $5,90 \cdot 10^{-2}$ | 0,62 |

Tab. 3.9: Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für Stoffe der Klassen 3, 6.1 und 8 für $N_{verp} = 306$ Verpackungen pro Container ($V_{verp} \approx 60$ L, 300 mbar Prüfgasüberdruck)

| Klasse, Verpackungsgruppe | Werkstoff | $q_{max,He,100\%}$ [Pa m ³ /s] (unterer Wert) | $q_{max,He,100\%}$ [Pa m ³ /s] (oberer Wert) |
|---------------------------|------------|--|---|
| 3-I | Stahl | $1,80 \cdot 10^{-4}$ | $3,93 \cdot 10^{-3}$ |
| 3-II, 3-III | Stahl | $2,21 \cdot 10^{-3}$ | $3,64 \cdot 10^{-2}$ |
| 3-I | Kunststoff | $3,03 \cdot 10^{-4}$ | $8,49 \cdot 10^{-3}$ |
| 3-II, 3-III | Kunststoff | $4,67 \cdot 10^{-3}$ | $8,61 \cdot 10^{-2}$ |
| 6.1-I, 6.1-II, 6.1-III | Stahl | $2,62 \cdot 10^{-3}$ | 0,42 |
| 6.1-I, 6.1-II, 6.1-III | Kunststoff | $4,33 \cdot 10^{-3}$ | 0,98 |
| 8-I, 8-II, 8-III | Stahl | 0,10 | 0,54 |
| 8-I, 8-II, 8-III | Kunststoff | 0,61 | 6,49 |

Tab. 3.10: Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für Stoffe der Klassen 3, 6.1 und 8 für $N_{verp} = 80$ Verpackungen pro Container ($V_{verp} \approx 220$ L, 300 mbar Prüfgasüberdruck)

| Klasse, Verpackungsgruppe | Werkstoff | $q_{max,He,100\%}$ [Pa m ³ /s] (unterer Wert) | $q_{max,He,100\%}$ [Pa m ³ /s] (oberer Wert) |
|---------------------------|------------|--|---|
| 3-I | Stahl | $7,26 \cdot 10^{-4}$ | $1,7 \cdot 10^{-2}$ |
| 3-II, 3-III | Stahl | $9,63 \cdot 10^{-3}$ | 0,17 |
| 3-I | Kunststoff | $7,49 \cdot 10^{-4}$ | $2,45 \cdot 10^{-2}$ |
| 3-II, 3-III | Kunststoff | $1,40 \cdot 10^{-2}$ | 0,26 |
| 6.1-I, 6.1-II, 6.1-III | Stahl | $1,10 \cdot 10^{-2}$ | 1,92 |
| 6.1-I, 6.1-II, 6.1-III | Kunststoff | $1,27 \cdot 10^{-2}$ | 3,13 |
| 8-I, 8-II, 8-III | Stahl | 0,46 | 2,47 |
| 8-I, 8-II, 8-III | Kunststoff | 2,35 | 24,80 |

3.9 Fazit der Berechnung von Grenzleckageraten

Auf Grundlage der Identifizierung der Haupteinflussfaktoren werden Grenzleckageraten für 23 repräsentative, mengenmäßig bedeutende flüssige Gefahrgüter für ein Worst-Case-Szenario berechnet. In diesem Szenario wird ein 20-Fuß-Frachtcontainer betrachtet, der mit einer maximalen Anzahl von Gefahrgutverpackungen der Volumina von ca. 6 L, ca. 60 L und ca. 220 L beladen ist. Das resultierende freie Luftvolumen innerhalb des Containers beträgt in allen drei Fällen etwa 15 m³. Es wird eine Gesamtbeförderungsdauer von 8 Wochen und eine mittlere Beförderungstemperatur von 30 °C für die Berechnung angesetzt. Als Luftwechselrate des Frachtcontainers wird ein Wert von 0,012 h⁻¹ gewählt. Als Kriterium für die Grenzleckagerate

wird das Erreichen der UEG der jeweiligen Flüssigkeit als Basis genommen. Die Darstellung der Grenzleckageraten für die 23 ausgewählten Substanzen erfolgt in Form von 100 % Helium-Grenzleckageraten für einen Prüfüberdruck von 300 mbar in Abhängigkeit vom Verpackungsvolumen.

Durch die Berechnung dieser Grenzleckageraten liegen erstmals quantitative Dichtheitsanforderungen an Gefahrgutverpackungen vor. Die ersten vier im Abschnitt 1.1 „Motivation und Zielsetzung“ genannten Zwischenziele sind erreicht. Somit ist die Grundlage einer quantitativen Dichtheitsbetrachtung für Gefahrgutverpackungen geschaffen.

4 Materialien und Methoden

4.1 Verpackungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Leckageratenmessungen an repräsentativen Bauarten von Gefahrgutverpackungen mit den Volumina V_{verp} von etwa 6 L, 60 L und 220 L durchgeführt. Die untersuchten BAM-zugelassenen Bauarten sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Diese unterscheiden sich insbesondere hinsichtlich ihrer Verschlüsse. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die Verschlussarten und Deckeltypen. Es ist jeweils das beim Verschließen der Verpackung angewandte Anzugsdrehmoment angegeben. Für Kunststoffverpackungen orientiert sich die Größenordnung des Anzugsdrehmoments an den in [145] angegebenen Richtwerten. Für die selbst verschlossenen Tri Sure-Spundstopfen G2“ dienen die Angaben in [146] [147] als Anhaltswert.

Bei den Stahlfässern der Bauarten St-60L-Fass-2 und St-220L-Fass ist jeweils der Tri Sure-Spundstopfen G3/4“ vom Fasshersteller originalverschlossen und mit einer Siegelkappe aus Stahl (Tri Sure Tab Seal) versiegelt. Dieser Verschluss bleibt daher unangetastet. In Tabelle 4.2 ist der Richtwert des Anzugsdrehmoments gemäß [148] [147] angegeben, der für Fasshersteller anzuwenden ist.

In den Abbildungen 4.1 bis 4.11 sind die untersuchten Bauarten als Gesamtansicht dargestellt. Die Abbildungen 4.12 bis 4.25 zeigen jeweils die Detailansicht des Verschlussbereichs.

Tab. 4.1: Untersuchte Gefahrgutverpackungen

| Bauart | Codierung der Bauart (siehe Tabelle 2.11) | Fassungsraum (Überlaufvolumen) [L] | Zulassung für VG |
|---|--|------------------------------------|------------------|
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 6$ L | | | |
| St-6L-Fass-1 | Fass aus Stahl mit nicht abnehmbarem Deckel 1A1 | 7,2 | I, II, III |
| St-6L-Fass-2 | Fass aus Stahl mit nicht abnehmbarem Deckel 1A1 | 7,1 | I, II, III |
| St-6L-Fass-3 | Fass aus Stahl mit nicht abnehmbarem Deckel 1A1 | 7,1 | I, II, III |
| St-6L-Kan | Kanister aus Stahl mit nicht abnehmbarem Deckel 3A1 | 5,5 | II, III |
| Ku-6L-Kan-1 | Kanister aus Kunststoff mit nicht abnehmbarem Deckel 3H1 | 5,4 | II, III |
| Ku-6L-Kan-2 | Kanister aus Kunststoff mit nicht abnehmbarem Deckel 3H1 | 6,4 | II, III |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 60$ L | | | |
| St-60L-Fass-1 | Fass aus Stahl mit nicht abnehmbarem Deckel 1A1 | 62 | I, II, III |
| St-60L-Fass-2 | Fass aus Stahl mit nicht abnehmbarem Deckel 1A1 | 63 | I, II, III |
| Ku-60L-Kan | Kanister aus Kunststoff mit nicht abnehmbarem Deckel 3H1 | 65 | I, II, III |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 220$ L | | | |
| St-220L-Fass | Fass aus Stahl mit nicht abnehmbarem Deckel 1A1 | 216 | I, II, III |
| Ku-220L-Fass | Fass aus Kunststoff mit nicht abnehmbarem Deckel 1H1 | 224 | II, III |

Tab. 4.2: Verschlussarten und Deckeltypen der untersuchten Gefahrgutverpackungen

| Zulassungsnr. und Codierung | Verschlussart | Deckeltyp | Anzugsdrehmoment [Nm] |
|---|--|--|---|
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 6 \text{ L}$ | | | |
| St-6L-Fass-1 | Stahl-Schraubverschluss mit O-Ring | Tri Sure-Spundstopfen G2" | 20 [146] [147] |
| St-6L-Fass-2 | Stahl-Schraubverschluss mit O-Ring | Tri Sure-Spundstopfen G2" | 20 [146] [147] |
| St-6L-Fass-3 | Crimpverschluss mit Kunststoff-Ausziehhalg | Rieke Flexspout | - |
| St-6L-Kan | Faltenbalgverschluss mit Eindrückdeckel | UT P2 KAK KS DIN 2035 ECO mit SK P2 KS | - |
| Ku-6L-Kan-1 | Kunststoff-Schraubverschluss mit Flachdichtung | SKGB 45261 R04 | 12 [145] |
| Ku-6L-Kan-2 | Kunststoff-Schraubverschluss mit Flachdichtung | CCS 52x4 | 12,5 [145] |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 60 \text{ L}$ | | | |
| St-60L-Fass-1 | Stahl-Schraubverschluss mit Dichtring (quadratisches Profil) | Tri Sure-Spundstopfen G2" | 25 [146] [147] |
| St-60L-Fass-2 | Stahl-Schraubverschluss mit Dichtring (quadratisches Profil) (2 Stück) | Tri Sure-Spundstopfen G2" Tri Sure-Spundstopfen G3/4" mit Siegelkappe | 25 [146] [147] 10-20 [148] [147] (bei Fertigung) |
| Ku-60L-Kan | Kunststoff-Schraubverschluss mit Flachdichtung | CCS 60x6 | 20 [145] |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 220 \text{ L}$ | | | |
| St-220L-Fass | Stahl-Schraubverschluss mit Dichtring (quadratisches Profil) (2 Stück) | Tri Sure-Spundstopfen G2" Tri Sure-Spundstopfen G3/4" mit Siegelkappe | 25 [146] [147] 10-20 [148] [147] (bei Fertigung) |
| Ku-220L-Fass | Kunststoff-Schraubverschluss mit O-Ring (2 Stück) | S70x6 | 30 [145] |
| | | S56x4 | 30 [145] |



Abb. 4.1: Bauart St-6L-Fass-1 (Gesamtansicht)



Abb. 4.2: Bauart St-6L-Fass-2 (Gesamtansicht)



Abb. 4.3: Bauart St-6L-Fass-3 (Gesamtansicht)



Abb. 4.4: Bauart St-6L-Kan (Gesamtansicht)



Abb. 4.5: Bauart Ku-6L-Kan-1 (Gesamtansicht)



Abb. 4.6: Bauart Ku-6L-Kan-2 (Gesamtansicht)



Abb. 4.7: Bauart St-60L-Fass-1 (Gesamtansicht)



Abb. 4.8: Bauart St-60L-Fass-2 (Gesamtansicht)



Abb. 4.9: Bauart Ku-60L-Kan (Gesamtansicht)



Abb. 4.10: Bauart St-220L-Fass (Gesamtansicht)



Abb. 4.11: Bauart Ku-220L-Fass (Gesamtansicht)



Abb. 4.12: Bauart St-6L-Fass-1
(Ansicht Verschluss)



Abb. 4.13: Bauart St-6L-Fass-2
(Ansicht Verschluss)



Abb. 4.14: Bauart St-6L-Fass-3
(Ansicht Verschluss)



Abb. 4.15: Bauart St-6L-Kan
(Ansicht Verschluss)



Abb. 4.16: Bauart Ku-6L-Kan-1
(Ansicht Verschluss)



Abb. 4.17: Bauart Ku-6L-Kan-2
(Ansicht Verschluss)



Abb. 4.18: Bauart St-60L-Fass-1
(Ansicht Verschluss)

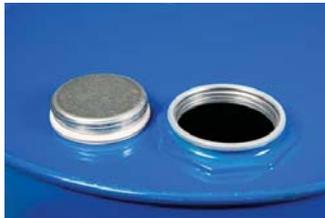


Abb. 4.19: Bauart St-60L-Fass-2
(Ansicht Verschluss G2")



Abb. 4.20: Bauart St-60L-Fass-2
(Ansicht Verschluss G3/4")



Abb. 4.21: Bauart Ku-60L-Kan
(Ansicht Verschluss)



Abb. 4.22: Bauart St-220L-Fass
(Ansicht Verschluss G2")



Abb. 4.23: Bauart St-220L-Fass
(Ansicht Verschluss G3/4")



Abb. 4.24: Bauart Ku-220L-Fass (Verschluss S70x6)



Abb. 4.25: Bauart Ku-220L-Fass (Verschluss S56x4)

4.2 Auswahl eines quantitativen Dichtheitsprüfverfahrens und eines Prüf-gases

Für die Auswahl eines quantitativen Dichtheitsprüfverfahrens von Gefahrgutverpackungen werden die im Abschnitt 2.5.1 aufgeführten Kriterien angewandt.

Ziel der Prüfung ist es, eine Leckageratenmessung im Deckelbereich verschiedener Bauarten von Gefahrgutverpackungen durchzuführen. Es handelt sich also um eine partielle quantitative Prüfung. Ergänzt werden sollen diese Untersuchungen um das Lokalisieren weiterer möglicher Leckstellen außerhalb des Deckelbereichs. Um beide Fragestellungen abdecken zu können, eignen sich insbesondere Prüfgasverfahren.

Es soll ein Prüfverfahren präferiert werden, bei dem die Strömungsrichtung vom Inneren der Gefahrgutverpackung nach außen gerichtet ist, da dies den realistischen Einsatzbedingungen entspricht. Verfahren unter Anwendung von Vakuum außerhalb der Verpackung werden ausgeschlossen, da dieses äußere Druckniveau nicht den normalen Beförderungsbedingungen beim Containertransport entspricht. Um die für die Erzeugung einer Strömung notwendige Druckdifferenz aufzubauen, verbleibt daher nur das Überdruckverfahren mit Ansammlung (Verfahren B3 nach DIN EN 1779 [3]) bei äußerem Atmosphärendruck. Dieses Verfahren eignet sich grundsätzlich zur Prüfung von Behältern, die aufgrund ihrer nicht-starren Form nicht evakuiert werden können [46]. Die sogenannte Prüfgasmethode (Tabelle 2.7) ist die einzige empfindliche Methode, mit der auch die Lokalisierung eines Lecks möglich ist [149].

Als Prüfmedium wird Helium gewählt. Neben den in Abschnitt 2.5.3 dargestellten vorteilhaften Lecksucheigenschaften lassen sich unter Verwendung dieses Prüf-gases beide Fragestellungen, Leckageratenmessung und Leckortung, bearbeiten. Denn für Helium stehen neben Detektoren für quantitative Messungen auch solche für das Schnüffelverfahren (Verfahren B4 nach DIN EN 1779) zur Verfügung.

Für die Befüllung mit Helium ist jedes Prüfmuster an der dem Deckel entgegengesetzten Seite mit zwei Öffnungen zu versehen: Eine für die Heliumzufuhr, die zweite zur Druckmessung im Prüfmuster während der Befüllung bis zum Erreichen des Überdruck-Sollwerts. Als nachteilig beim Einsatz von Helium sind allerdings die potentiell auftretenden Störleckageraten durch Permeation zu anzusehen. Der Störeinfluss durch Heliumpermeation muss daher abgeschätzt und bewertet werden.

Aus der Grenzwertberechnung in Abschnitt 3.7 ist ersichtlich, dass die geringste nachzuweisende Helium-Leckagerate bei Prüfbedingungen im Bereich von etwa $2,0 \cdot 10^{-5}$ Pa m^3/s liegt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass ein Prüfverfahren mindestens um den Faktor 10 empfindlicher sein sollte (Abschnitt 2.5.1), muss der zu realisierende Prüfaufbau des Akkumulationsverfahrens also eine Nachweisgrenze von $2,0 \cdot 10^{-6}$ Pa m^3/s oder kleiner besitzen.

Das im Abschnitt 1.1 „Motivation und Zielsetzung“ aufgeführte fünfte Zwischenziel ist somit erreicht.

4.3 Überdruckverfahren mit Ansammlung (Akkumulationsverfahren)

Für die quantitative Leckageratenmessung an den Gefahrgutverpackungen wird das Überdruckverfahren mit Ansammlung (Akkumulationsverfahren, Verfahren B3 nach DIN EN 1779 [3]) verwendet. Das Prüfobjekt wird hierbei mit dem Prüfgas unter Druck gesetzt und mit einer geeigneten Kammer umgeben [38]. Der Konzentrationsanstieg des aus dem Prüfobjekt austretenden Prüfgases wird gemessen und hieraus die Leckagerate berechnet. Die theoretische Empfindlichkeit dieses Verfahrens liegt bei 10^{-7} Pa m³/s. [3]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit steht das Prüfmuster gegenüber der Atmosphäre unter einem inneren Überdruck. Da sich zu Beginn der Befüllung Luft bei Umgebungsbedingungen im Prüfmuster befindet und anschließend Helium zur Erreichung des gewünschten Überdruckniveaus hinzudosiert wird, weist es einen bestimmten Partialdruck an Helium auf. Es werden die Druckstufen $\Delta p \approx 100$ mbar, 200 mbar, 300 mbar, 400 mbar und 500 mbar untersucht, mit denen der in der Praxis relevante Überdruckbereich unter Beförderungsbedingungen abgedeckt wird [6]. Je nach Form des zu prüfenden Deckelbereichs der jeweiligen Bauart wird eine passende Prüfkammer für den Versuchsaufbau gewählt (Abschnitt 4.6). Als Heliumdetektor wird der Sensor zur Dichtheitsprüfung „T-Guard“ der Firma Inficon in der Einstellung „Dauermodus“ verwendet. Der „T-Guard“ liefert in diesem Modus als Ausgang einen Sensorstrom, der sich mit der Software LabVIEW aufzeichnen und mit einer geräteinternen Empfindlichkeit direkt in eine Volumenkonzentration von Helium c_{He} umwandeln lässt [65]. Die Angabe von c_{He} erfolgt in der LabVIEW-Software in der Hilfsmaßeinheit ppm (= 1/1.000.000), da sich auf diese Weise gut handhabbare Zahlenwerte ergeben. In Gleichung (60) und allen anderen Gleichungen wird jedoch stets der reine Zahlenwert der Volumenkonzentration in der Einheit [-] eingesetzt.

Es werden fünf Messungen des Deckelbereichs pro Verpackungsbauart und Druckstufe durchgeführt.

Für das Überdruckverfahren mit Ansammlung gilt für die Leckagerate von Helium [89]

$$q_{He} = p \cdot V \cdot \frac{dc_{He}}{dt} = p \cdot V \cdot \frac{(c_{He,1} - c_{He,0})}{(t_1 - t_0)} \quad (60)$$

Hierbei ist p der absolute Druck in der Akkumulationskammer. Dieser entspricht dem aktuellen atmosphärischen Luftdruck. Das freie Volumen der Kammer wird mit V bezeichnet. Die zeitliche Änderung der Volumenkonzentration von Helium in der Kammer errechnet sich aus den Zeitpunkten zu Beginn und Ende der Messung t_0 und t_1 sowie den dazugehörigen Volumenkonzentrationen $c_{He,0}$ und $c_{He,1}$. Unter idealen Laborbedingungen besitzt der „T-Guard“ eine Messgenauigkeit von 0,025 ppm bei einer Prüfdauer von einer Minute [150] [151].

Die Empfindlichkeit des Prüfverfahrens richtet sich nach dem freien Luftvolumen der verwendeten Prüfkammer. Für die in dieser Arbeit gewählte Prüfdauer von 5 min beträgt die Messgenauigkeit 0,125 ppm [152]. Für den Kammerdruck werden 10^5 Pa angenommen. Die freien Volumina der Akkumulationskammern sind in Abschnitt 4.6 aufgeführt. Tabelle 4.3 zeigt die anhand Gleichung (60) berechneten Nachweisgrenzen der verwendeten Versuchsaufbauten.

Tab. 4.3: Nachweisgrenzen der Versuchsaufbauten

| Versuchsaufbau mit Akkumulationskammer | Nachweisgrenze [Pa m ³ /s] |
|--|---------------------------------------|
| 1 L | $6,04 \cdot 10^{-8}$ |
| 3 L | $1,18 \cdot 10^{-7}$ [6] [65] |
| 16 L | $6,95 \cdot 10^{-7}$ |
| 40 L | $1,72 \cdot 10^{-6}$ [6] [65] |

Je größer das Volumen der verwendeten Akkumulationskammer, desto geringer ist die resultierende Empfindlichkeit des Prüfverfahrens. Es wird deutlich, dass die an das Prüfverfahren gestellte Anforderung (Nachweisgrenze von $2,0 \cdot 10^{-6}$ Pa m³/s oder kleiner, Abschnitt 4.2) bei allen Versuchsaufbauten erfüllt ist.

Im Prüfmuster liegt das Prüfgas Helium nicht als reiner Stoff, sondern verdünnt in Form eines Helium-Luft-Gemischs vor. Aufgrund der Hinzudosierung von Helium zur Erreichung der verschiedenen Druckstufen ist der Stoffmengenanteil y_{He} von Helium im Prüfmuster beim Prüfdruck 500 mbar am höchsten, beim Prüfdruck 100 mbar am niedrigsten. Die Auftragung der gemessenen Helium-Leckageraten q_{He} soll jedoch für eine bessere Vergleichbarkeit in einheitlicher Form erfolgen. Daher werden alle in Kapitel 6 gemessenen Helium-Leckageraten q_{He} , denen ein unterschiedlicher Stoffmengenanteil von Helium zugrunde liegt, auf eine 100 % Helium-Leckagerate $q_{He,100\%}$ normiert. Die Umrechnung erfolgt mit dem Zusammenhang [17] [16] [46] [13] [38] [6]

$$q_{He,100\%} = q_{He} \cdot \frac{1}{y_{He}} \quad (61)$$

Gleichung (60) gilt unter der Annahme eines vernachlässigbaren Heliumverlustterms $\dot{N}_{He,ab}$ aus der Akkumulationskammer. Die vollständige Stoffmengenbilanz von Helium in der Akkumulationskammer lautet jedoch

$$\frac{dN_{He}}{dt} = \dot{N}_{He,zu} - \dot{N}_{He,ab} \quad (62)$$

Hierbei stellt $\dot{N}_{He,zu}$ den der Kammer durch die Leckagerate der Verpackung zugeführten Stoffmengenstrom dar. Durch Einsetzen der Stoffmengenkonzentration folgt

$$V \cdot \frac{dC_{He}}{dt} = \dot{N}_{He,zu} - n \cdot V \cdot C_{He} \quad (63)$$

Der Verlustterm enthält die Heliumverlustrate n , die für jede Akkumulationskammer einzeln in Vorversuchen bestimmt werden muss (Abschnitt 5.4).

Es muss eine lineare inhomogene Differentialgleichung in C_{He} gelöst werden. Nach verschiedenen Rechenschritten (Lösung der homogenen Differentialgleichung, Bestimmung der Konstanten) folgt die modifizierte Gleichung für die gemessene Leckagerate q_{He} unter Einbeziehung der Volumenkonzentration von Helium c_{He} und des Korrekturfaktors $e^{n \cdot \Delta t}$ [6]

$$q_{He} = \dot{N}_{He,zu} \cdot R \cdot T = p \cdot V \cdot \frac{\Delta C_{He}}{\Delta t} \cdot e^{n \cdot \Delta t} \quad (64)$$

Im Fall der in [6] gemessenen Deckelleckageraten der 6 L-Bauarten sind die unter Einbeziehung des Korrekturfaktors $e^{n \cdot \Delta t}$ nach Gleichung (64) ermittelten Leckageraten um ca. 1,2 % höher als auf Grundlage von Gleichung (60).

4.4 Schnüffelprüfung

Zur lokalen Lecksuche einzelner leckverdächtiger Stellen außerhalb des Deckelbereichs wird die Schnüffelprüfung (Verfahren B4 nach DIN EN 1779 [3]) eingesetzt. Auch bei diesem Prüfverfahren wird im Rahmen dieser Arbeit dem anfangs mit Luft gefüllten Prüfbjekt Helium zugeführt, bis das gewünschte Überdruckniveau erreicht ist. Die Lecksuche wird an der Außenseite des Prüfbjekts unter Atmosphärendruck durchgeführt. Hierbei wird eine mit dem Leckdetektor verbundene Schnüffelsonde benutzt, die von Hand über das Prüfbjekt geführt wird [65]. Dadurch kann eine Leckstelle lokalisiert werden und die Leckagerate anhand der quantitativen Anzeige des Geräts abgeschätzt werden. Die theoretische Empfindlichkeit dieses Verfahrens liegt bei 10^{-7} Pa m³/s. Die Empfindlichkeit ist stark von der Position und Entfernung der Schnüffelspitze vom Prüfbjekt, der Schnüffelgeschwindigkeit sowie vom Prüfer abhängig [51]. [3]

Es kommt das Helium-Schnüffel-Lecksuchgerät „Protec P3000XL“ der Firma Inficon zum Einsatz (Abbildung 4.26). Wie der für das Akkumulationsverfahren verwendete Heliumdetektor „T-Guard“ (Abbildung 4.27) basiert es auf dem „Wise-Technology“-Prinzip (Abschnitt 4.6). Der Sensor verfügt im „Low Flow-Modus“ über eine Nachweisgrenze von $2,0 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s [153]. Bei allen Prüfungen wird die Schnüffelsonde per Hand direkt an der Oberfläche des Prüflings entlanggeführt. Eine Leckstelle wird erst dann als solche erfasst und markiert, wenn sie sich durch langsames Vor- und Zurückbewegen der Schnüffelspitze im vermuteten Bereich auch eindeutig wiederfinden lässt und sich durch ein stabiles, kontinuierliches Signal auszeichnet.



Abb. 4.26: Protec P3000XL (mit freundlicher Genehmigung von Inficon)



Abb. 4.27: T-Guard (mit freundlicher Genehmigung von Inficon)

Bei den Bauarten mit einem Volumen von ca. 6 L werden für die Schnüffelprüfung separate Prüfmuster verwendet. Diese werden mit Helium bis zu den Druckstufen $\Delta p \approx 100$ mbar, 300 mbar und 500 mbar befüllt. Je nach Bauart wird zunächst die Abdichtung der Befüllventile mit den in Abschnitt 5.5 näher beschriebenen Maßnahmen vorgenommen. Es erfolgen jeweils drei Messungen pro Druckstufe und Bauart.

Bei den Bauarten mit einem Volumen von ca. 60 L und ca. 220 L werden für die Schnüffelprüfung keine separaten Prüfmuster präpariert. Stattdessen erfolgt nach Abschluss der jeweiligen quantitativen Messung der Deckelleckagerate an demselben Prüfmuster eine Schnüffelprüfung. Dies hat zur Folge, dass die Schnüffelprüfung an jeweils fünf Prüfmustern je Druckstufe und Bauart durchgeführt wird (Druckstufen: $\Delta p \approx 100$ mbar, 200 mbar, 300 mbar, 400 mbar und 500 mbar).

Bei allen Fässern aus Stahl (6 L-Bauarten St-6L-Fass-1, St-6L-Fass-2, St-6L-Fass-3; 60 L-Bauarten St-60L-Fass-1, St-60L-Fass-2; 220 L-Bauart St-220L-Fass) wird die Schnüffelsonde entlang Oberboden- und Unterbodenfalz sowie entlang der Seitennaht geführt. Abbildung 4.28 (a) zeigt die für jedes Stahlfass untersuchten Bereiche anhand der Bauart St-6L-Fass-3. Bei dem 6 L-Feinstblechkanister der Bauart St-6L-Kan hingegen kann die Schnüffelprüfung nur am Oberbodenfalz und der Seitennaht durchgeführt werden. Denn der gesamte Unterboden inklusive Unterbodenfalz ist zur Unterdrückung der Störleckagerate der Befüllventile in einen Flachbeutel aus Aluminiumverbundfolie eingeschlossen (Abschnitt 5.5.2). Abbildung 4.28 (b) zeigt die für den 6 L-Feinstblechkanister der Bauart St-6L-Kan untersuchten Bereiche.



(a) Untersuchte Bereiche bei den Stahlfässern



(b) Untersuchte Bereiche bei St-6L-Kan

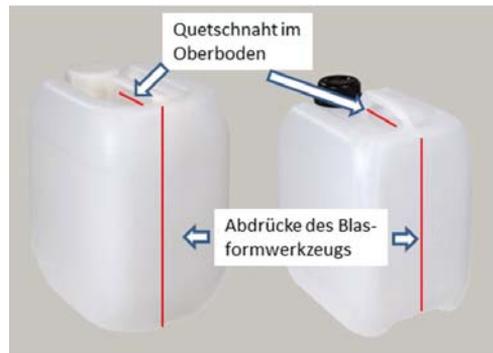
Abb. 4.28: Untersuchte Bereiche der Stahlverpackungen während der Schnüffelprüfung

Bei allen Verpackungen aus Kunststoff (6 L-Kanister Ku-6L-Kan-1, Ku-6L-Kan-2; 60 L-Kunststoffkanister Ku-60L-Kan; 220 L-Kunststofffass Ku-220L-Fass) wird vor Beginn der Schnüffelprüfung mit der Schnüffelsonde zunächst geprüft, ob bereits Heliumpermeation durch die Behälterwandung eingesetzt hat. Anschließend wird die Wandung im Bereich der Oberbodenquetschnaht und der seitlichen linienförmigen Abdruckstellen des Blasformwerkzeugs auf Leckstellen untersucht. Während des Prozessablaufs des Extrusionsblasformens entstehen diese Abdruckstellen dadurch, dass eine in der Regel aus zwei Halbschalen bestehende Form sich um den schlauchförmigen Vorformling aus thermoplastischer Polymerschmelze schließt; dieser wird anschließend gegen die vorgekühlten Wände des Blasformwerkzeugs aufgeblasen [154]. Die Quetschnaht im Oberboden und die Linien des Werkzeugabdrucks sind in Abbildung 4.29 rot hervorgehoben.

Da sich etwa das untere Drittel der 6 L-Kunststoffkanister zur Abdichtung der Befüllventile in einem Flachbeutel aus Aluminiumverbundfolie befindet (Abschnitt 5.5), kann an der Quetschnaht im Unterboden keine Schnüffelprüfung durchgeführt werden. Auch bei den größeren Bauarten kann die Naht im Unterboden nicht im Schnüffelverfahren geprüft werden, da sie vom Aluminiumflachbeutel verdeckt ist.



(a) Vorderseite



(b) Rückseite

Abb. 4.29: Untersuchte Bereiche der Kunststoffkanister während der Schnüffelprüfung

Nach Abschluss der Schnüffelprüfung an den aufgezeigten Stellen jedes Prüfmusters wird die maximale Störleckagerate der Abdichtung der Befüllventile ermittelt. Hierbei wird die Schnüffelsonde per Hand an den relevanten Übergangstellen der Abdichtung entlanggeführt. Bei den 6 L-Stahlfässern handelt es sich hierbei um die Nahtstellen des Aluminiumklebebands, mit dem die Plexiglashaube samt innen angebrachtem Aluminium-Flachbeutel am Prüfmuster befestigt ist (Abbildung 5.15). Bei allen anderen Bauarten handelt es sich um die Nahtstellen des Aluminiumklebebands, mit dem der je nach Bauart unterschiedlich große Aluminium-Flachbeutel, mit welchem die Befüllventile umschlossen sind, am Prüfmuster fixiert ist (Abbildung 5.16 (b)). Es ist nicht möglich, die Störleckagerate der Befüllventilabdichtung als integrale Leckagerate zu messen, da hierfür wiederum eine eigens angepasste Prüfkammer um diesen Bereich angebracht werden müsste. Die ermittelte maximale Störleckagerate entspricht daher dem maximal lokal erschnüffelten Wert im Bereich der Abdichtung.

4.5 Versuchsaufbau der Befüllung der Prüfmuster mit Helium

Vor dem Beginn der Helium-Befüllung befindet sich nur Luft bei Umgebungsdruck im freien Luftvolumen des Prüfmusters. Für die Messung der Helium-Leckageraten werden die Prüfmuster jeweils bis zu einem der Prüfgasüberdrücke 100 mbar, 200 mbar, 300 mbar, 400 mbar und 500 mbar befüllt, indem Helium hinzugegeben wird. Nach der Befüllung liegt folglich in jedem Prüfmuster ein bestimmter Helium-Partialdruck vor. Abbildung 4.30 zeigt den schematischen Versuchsaufbau für die Befüllung der Prüfmuster mit Helium, Tabelle 4.4 führt die verwendeten Komponenten auf. [6]

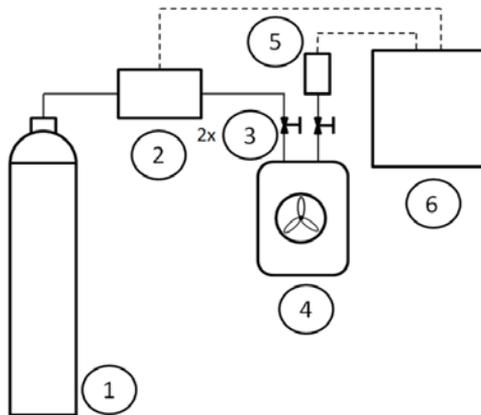


Abb. 4.30: Schematischer Versuchsaufbau der Heliumbefüllanlage [6] [65] [11]

Tab. 4.4: Komponenten für die Befüllung der Prüfmuster mit Helium [6] [65]

| Nr. | Beschreibung | Hersteller |
|-----|---|----------------------|
| 1 | Helium-Druckgasflasche Helium N50 (50 L) | Air Liquide |
| 2 | Massendurchflussregler „Mass Stream“, Modell D-6321-DR ($\dot{M}_{soll} = 900 \text{ mg/min}$)* | M+W Instruments |
| 3 | Absperrhahn (am Autoreifenventil) (2 x) | Swagelok |
| 4 | Prüfmuster mit Einbauten (Drucklogger, Ventilatoren) | Siehe Tabelle 4.5 |
| 5 | Drucksensor „Super TJE Pressure Transducer“ | Sensotec |
| 6 | PC mit Software DASYLAB 10.0 | National Instruments |

*Bem.: Für die Befüllung der Prüfmuster mit einem Volumen von ca. 60 L bzw. 220 L: Modell F-201CV-20K-ABD-00-V der Fa. Bronkhorst, $\dot{M}_{soll} = 4500$ mg/min

Jedes Prüfmuster (Nr. 4) ist im Unterboden mit zwei Bohrungen ausgestattet, in welche jeweils ein Autoreifenventil (Nr. 3) eingesetzt ist. Diese fungieren als Befestigung jeweils eines Absperrhahns (Nr. 3). Einer dieser Absperrhähne wird zur Befüllung mit Helium benötigt. Der zweite Absperrhahn dient zur Befestigung des Drucksensors (Nr. 5), welcher während der Helium-Befüllung den Überdruck im Prüfmuster misst. Die Eignung der Autoreifenventile zur Aufrechterhaltung des gewünschten Überdruckniveaus wird im Abschnitt 5.3 überprüft. Das Helium wird der Druckgasflasche (Nr. 1) entnommen. Der Befüllvorgang wird durch den Massendurchflussregler (Nr. 2) in Kombination mit der hierfür programmierten DASYLAB-Applikation (Nr. 6) geregelt. In ein Menüfeld des DASYLAB-Programms wird der gewünschte Soll-Überdruck eingegeben und die Befüllung gestartet. Die Zufuhr von Helium in das Prüfmuster wird automatisch unterbrochen, sobald der Soll-Überdruck im Prüfmuster erreicht ist. Das Prüfmuster wird nach Schließen der beiden Absperrhähne von der Befüllstation gelöst. [6]

In jedem Prüfmuster befindet sich ein Drucklogger „PR140“, um den Druck im Prüfmuster während der Prüfzeit aufzuzeichnen. Zur Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster während der Hinzudosierung von Helium sind geeignete Maßnahmen zur Zirkulation notwendig [38]. Die verwendeten Ventilatoren sind jeweils auf das freie Innenvolumen und den Durchmesser der Befüllöffnung der jeweiligen Verpackungsbauart zugeschnitten. Sie sind, ebenso wie ihre Stromversorgung (AA-Batterien in Batteriehalterung), an einer Gewindestange befestigt, die mit einem Magneten an der Innenseite des Deckels der jeweiligen Bauart fixiert ist und vor dem Verschließen in die Verpackung eingeführt wird. Eine Ausnahme bilden die beiden Bauarten aus Kunststoff mit ca. 6 L Volumen (Ku-6L-Kan-1 und Ku-6L-Kan-2), bei denen sowohl der Drucklogger als auch der Ventilator direkt im Innern der Verpackung mit Hilfe von Magneten positioniert werden. An der Außenseite dieser relativ dünnwandigen Verpackungen befindet sich jeweils ein magnetisches Gegenstück. Tabelle 4.5 gibt einen Überblick über die verwendeten Einbauten.

Tab. 4.5: Einbauten in den Prüfmustern

| Volumen | Bauart | Einbauten | Hersteller |
|-----------|---|---|------------|
| Alle | Alle | Drucklogger „PR140“ (1 x) | Madge Tech |
| ca. 6 L | St-6L-Fass-1, St-6L-Fass-2, St-6L-Fass-3, St-6L-Kan, Ku-6L-Kan-1, Ku-6L-Kan-2 | Axiallüfter „Mighty Mini Blower“, Typ UB5U3-700, $\dot{V}_{max} = 17,8$ L/min (1 x) | Sunon |
| ca. 60 L | St-60L-Fass-1 | Axiallüfter ASFN 40790, $\dot{V}_{max} = 170$ L/min (3 x) | Panasonic |
| | St-60L-Fass-2 | Axiallüfter ASFN 40790, $\dot{V}_{max} = 170$ L/min (3 x) | Panasonic |
| | Ku-60L-Kan | Axiallüfter MFB30E05, $\dot{V}_{max} = 63$ L/min (4 x) | SEPA |
| ca. 220 L | St-220L-Fass | Axiallüfter HA30101V3, $\dot{V}_{max} = 100$ L/min (4 x) | Sunon |
| | Ku-220L-Fass | Axiallüfter HA30101V3, $\dot{V}_{max} = 100$ L/min (4 x) | Sunon |

4.6 Versuchsaufbau der Messung von Leckgeraten im Akkumulationsverfahren

Für die integrale Leckgeratenmessung im Überdruckverfahren mit Ansammlung (Akkumulationsverfahren) wird der Heliumdetektor „T-Guard“ (Fa. Inficon) eingesetzt. Dieser wurde für die industrielle Dichtheitsprüfung entwickelt und findet im Bereich der Automobilindustrie Anwendung [150]. Sein Messverfahren basiert auf dem „Wise-Technology“-Prinzip. Mittels einer für Helium permeablen Quarz-Membran trennt der Sensor unter normalem Luftdruck das Helium von anderen Luftbestandteilen [150] [149]. Das Sensorprinzip ist in [149] [151] näher beschrieben. Der generelle Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem klassischen Vakuumverfahren im Hochvakuum ist, dass keine kostenintensive Vakuumtechnik (Massenspektrometer, Vakuumprüfkammer, Molekularpumpe) benötigt wird [150] [149].

Je nach Form des zu prüfenden Deckelbereichs kommen Versuchsaufbauten mit unterschiedlichen Akkumulationskammern zum Einsatz. Die Akkumulationskammern wurden jeweils speziell für die Prüfung der Deckelbereiche der verschiedenen Verpackungsbauarten konstruiert und gefertigt.

4.6.1 3 L-Akkumulationskammer

Zur Messung der Leckgeraten der Deckel von Stahlfässern (6 L-Bauarten St-6L-Fass-1, St-6L-Fass-2 und St-6L-Fass-3, 60 L-Bauarten St-60L-Fass-1 und St-60L-Fass-2 und 220 L-Bauart St-220L-Fass) dient eine 3 L-Akkumulationskammer (BAM, siehe Abbildung 4.31).

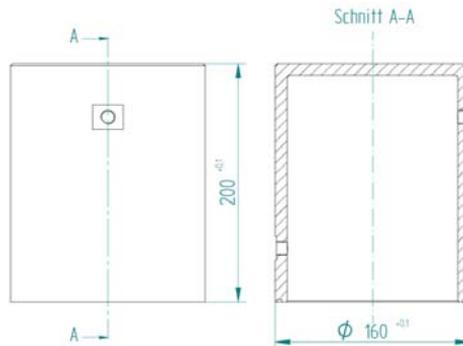


Abb. 4.31: Technische Zeichnung der 3 L-Akkumulationskammer (BAM) [65]

Abbildung 4.32 zeigt den schematischen Versuchsaufbau zur Messung der Helium-Leckgeraten der Deckel mit Hilfe der 3 L-Akkumulationskammer. Die grünen Pfeile symbolisieren die Durchflussrichtung des Helium-Luft-Gemischs. Tabelle 4.6 führt die verwendeten Komponenten auf.

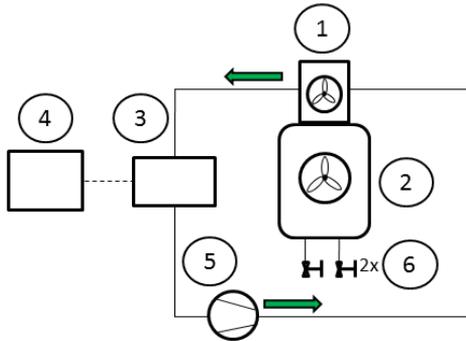


Abb. 4.32: Schematischer Versuchsaufbau zur Leckageratenmessung der Deckel mit der 3 L-Akkumulationskammer [11]

Tab. 4.6: Komponenten für die Messung der Leckageraten der Deckel mit der 3 L-Akkumulationskammer [6] [65]

| Nr. | Beschreibung | Hersteller |
|-----|--|----------------------|
| 1 | 3 L-Akkumulationskammer mit zwei M12x1,5 Gewindeverschläuchen zur Befestigung der Schläuche zum und vom Detektor, Nennvolumen 3 L, $H = 200$ mm, $D_a = 160$ mm, Dichtung: O-Ring (150 x 3) mm FKM 70, Einbauten: Drucklogger und Ventilator (s. Tab. 4.7) | BAM |
| 2 | Prüfmuster mit Einbauten (Drucklogger, Ventilatoren) | Siehe Tabelle 4.5 |
| 3 | Heliumdetektor „T-Guard“ | Inficon |
| 4 | PC mit Software LabVIEW | National Instruments |
| 5 | Membranpumpe N85.3KNE | KNF Neuberger |
| 6 | Absperrhahn (am Autoreifenventil) (2 x) | Swagelok |

Nach der Befüllung des Prüfmusters (Nr. 2) mit Helium wird die 3 L-Prüfkammer (Nr. 1) über den Deckelbereich des Prüfmusters gestülpt. Die Kammer ist mit einem Drucklogger und einem Ventilator zur Homogenisierung des aus dem Deckelbereich freigesetzten Heliums mit der in der Kammer befindlichen Luft ausgestattet. Die Vorpumpe (Nr. 5) saugt das Helium-Luft-Gemisch aus der 3 L-Kammer über den Schlauch zum Heliumdetektor (Nr. 3) an. Dieser misst die Heliumkonzentration innerhalb der Kammer. Anschließend wird das Helium-Luft-Gemisch in einer Kreisschaltung wieder in die Kammer zurückgeführt. Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt mittels eines LabVIEW-Programms (Nr. 4). In der Kammer befinden sich eine Reihe von Einbauten, die in Tabelle 4.7 aufgeführt sind. [6]

Tab. 4.7: Einbauten in der 3 L-Akkumulationskammer

| Beschreibung | Hersteller |
|--|------------|
| Lüfter „Mighty Mini Blower“, Typ UB3C3-10, $\dot{V}_{max} = 2$ L/min (2 x) | Sunon |
| Drucklogger „PR140“ | Madge Tech |
| Filter des Heliumdetektors „T-Guard“ | Inficon |

Diese Einbauten reduzieren das innere freie Volumen der Kammer. Das freie Volumen für die 3 L-Akkumulationskammer unter Berücksichtigung der Einbauten beträgt $V = 2,83 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ mit einer Messunsicherheit $u_V = 5,92 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ [65].

4.6.2 40 L-Akkumulationskammer

Zur Messung der Leckageraten der Deckel der 6 L-Bauarten St-6L-Kan, Ku-6L-Kan-1 und Ku-6L-Kan-2 und der integralen Leckagerate der Bauart St-6L-Kan dient eine 40 L-Akkumulationskammer (Abbildung 4.33). Denn aufgrund der starken Deformation dieser Bauarten nach der Befüllung mit Helium bzw. wegen der unregelmäßigen Geometrie ihres Verschlussbereichs ist für diese Bauarten die Anwendung der 3 L-Akkumulationskammer nicht möglich. [6]

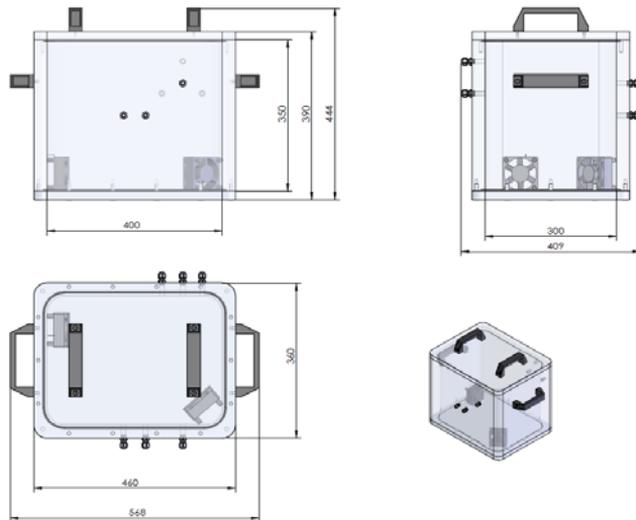


Abb. 4.33: CAD-Modell der 40 L-Akkumulationskammer (Fa. S & B Montagetechnik) [65]

Abbildung 4.34 zeigt den schematischen Versuchsaufbau zur Messung der Leckageraten der Deckel mit der 40 L-Akkumulationskammer. Die grünen Pfeile symbolisieren die Durchflussrichtung des Helium-Luft-Gemischs. Tabelle 4.8 führt die verwendeten Komponenten auf.

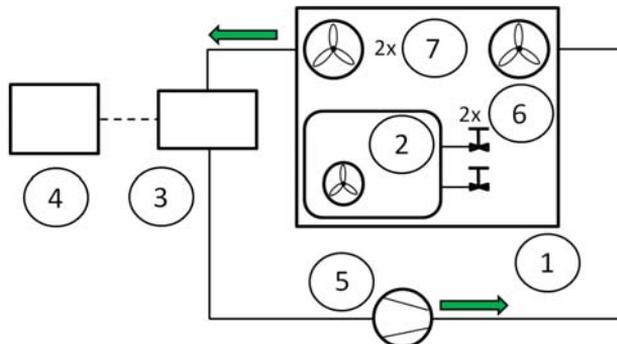


Abb. 4.34: Schematischer Versuchsaufbau zur Leckageratenmessung der Deckel mit der 40 L-Akkumulationskammer [6] [65]

Tab. 4.8: Komponenten für die Messung der Leckageraten der Deckel und einer gesamten Verpackung mit der 40 L-Akkumulationskammer [6] [65]

| Nr. | Beschreibung | Hersteller |
|-----|--|----------------------|
| 1 | 40 L-Akkumulationskammer mit zwei M12x1,5 Gewindeanschlüssen zur Befestigung der Schläuche zum und vom Detektor, Nennvolumen 40 L, $H = 390$ mm, $B = 160$ mm, $T = 460$ mm, Dichtung: Silikon-Rundschnur 5 mm | S & B Montagetechnik |
| 2 | Prüfmuster mit Einbauten (Drucklogger, Ventilatoren) | Siehe Tabelle 4.5 |
| 3 | Heliumdetektor „T-Guard“ | Inficon |
| 4 | PC mit Software LabVIEW | National Instruments |
| 5 | Membranpumpe N85.3KNE | KNF Neuberger |
| 6 | Absperrhahn (am Autoreifenventil) (2 x) | Swagelok |
| 7 | Ventilator Wallair 40970, $\dot{V}_{max} = 19,36$ L/s (2 x) | Air Circle |

Für die Messung der Deckelleckageraten der Bauarten St-6L-Kan, Ku-6L-Kan-1 und Ku-6L-Kan-2 wird nach der Befüllung des Prüfmusters (Nr. 2) mit Helium das gesamte Prüfmuster in einen Flachbeutel aus Aluminiumverbundfolie (12 μm Polyester, 12 μm Aluminium, 95 μm LDPE, Fa. Long Life for Art) gesteckt. Dieser wird mit Aluminium-Klebeband mehrlagig fixiert, so dass nur der Deckelbereich des Prüfmusters freibleibt. Das auf diese Weise präparierte Prüfmuster wird in die 40 L-Akkumulationskammer (Nr. 1) zur Messung der Leckagerate des Deckelbereichs gelegt. Die weiteren Komponenten und die grundsätzliche Funktionsweise entspricht der des Versuchsaufbaus unter Verwendung der 3 L-Akkumulationskammer (Abschnitt 4.6.1). Mit dem Schnüffelverfahren (Abschnitt 4.4) wird anschließend überprüft, ob die Störleckageraten der einzelnen Stellen des Aluminiumflachbeutels kleiner als die Nachweisgrenze des Heliumschnüfflers „Protex P3000XL“ ($2,0 \cdot 10^{-8}$ Pa m^3/s) sind. Gegebenenfalls auftretende Störleckageraten lassen sich so quantifizieren. [6]

Auch in dieser Prüfkammer befinden sich Einbauten (Ventilatoren gemäß Nr. 7 in Tabelle 4.8, der Drucklogger „PR140“ und der Filter des „T-Guard“) sowie unterschiedlich große Bauarten von zu prüfenden Verpackungen. Das freie Volumen für die 40 L-Akkumulationskammer unter Berücksichtigung der Einbauten beträgt $V = 41,31 \cdot 10^{-3}$ m^3 mit einer Messunsicherheit $u_V = 3,65 \cdot 10^{-5}$ m^3 [65].

4.6.3 1 L-Akkumulationskammer

Zur Messung der Leckageraten des Deckels des 60 L-Kanisters (Bauart Ku-60L-Kan) dient eine speziell an den Deckelbereich dieser Bauart angepasste 1 L-Akkumulationskammer (BAM, siehe Abbildung 4.35).



Abb. 4.35: CAD-Modell der 1 L-Akkumulationskammer (BAM)

Die 1 L-Akkumulationskammer wird vor dem Befüllen direkt am Prüfmuster montiert, so dass der Verschlussbereich vollständig von der Kammer umgeben ist. Zusätzlich erfolgt ein Abkleben des Übergangsbereichs mit Aluminiumklebeband. Die grundsätzliche Funktionsweise entspricht der des Versuchsaufbaus der 3 L-Kammer. Beim Dichtring handelt es sich um einen O-Ring (88,49 x 3,53) mm NBR 70, beim Quellband um ein vorkomprimiertes Fugendichtband (imprägnierter PUR-Weichschaumstoff, Breite 7 mm).

Zur Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Kammerinneren dienen dieselben Lüfter wie bei der 3 L-Kammer (Tabelle 4.7). Das freie Volumen für die 1 L-Akkumulationskammer unter Berücksichtigung der Einbauten (Lüfter, Drucklogger „PR140“, Filter des „T-Guard“) beträgt $V = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ mit einer Messunsicherheit $u_V = 4,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$.

4.6.4 16 L-Akkumulationskammer

Zur Messung der Leckageraten des Deckels des 220 L-Fasses (Bauart Ku-220L-Fass) dient eine speziell an den Oberboden dieser Bauart angepasste 16 L-Akkumulationskammer (BAM, siehe Abbildung 4.36).

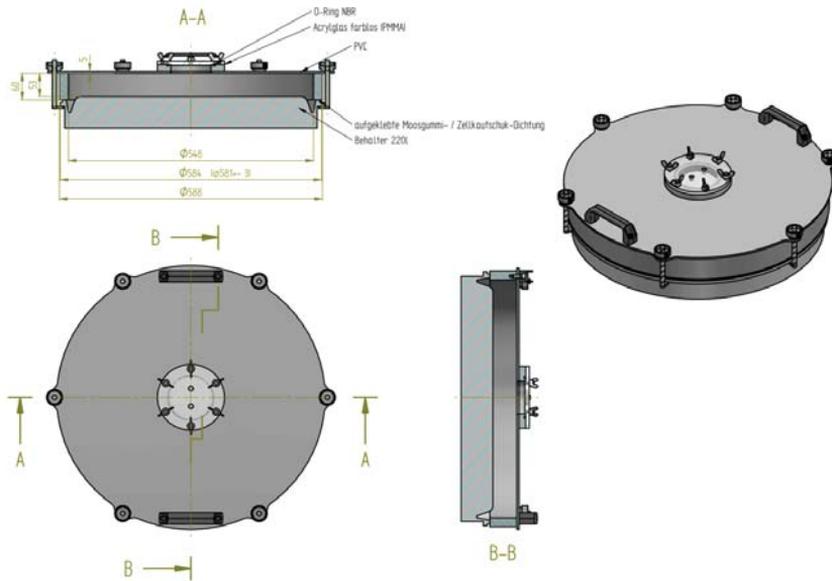


Abb. 4.36: CAD-Modell der 16 L-Akkumulationskammer (BAM)

Die 16 L-Akkumulationskammer wird vor dem Befüllen direkt am Prüfmuster montiert, so dass der Oberboden vollständig von der Kammer umgeben ist. Auf diese Weise können die beiden Verschlüsse des Prüfmusters gleichzeitig geprüft werden. Zusätzlich erfolgt ein Abkleben des Übergangsbereichs mit Aluminiumklebeband. Die grundsätzliche Funktionsweise entspricht der des Versuchsaufbaus der 3 L-Kammer. Die Spezifikation des Dichtrings lautet O-Ring (98,02 x 3,53) mm NBR 70, die Moosgummi-Flachdichtung verfügt über eine Dicke von 3 mm und eine Breite der Dichtfläche von 20 mm.

Zur Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Kammerinneren dienen zwei Axiallüfter „Mighty Mini Blower“, Typ UB5U3-700 (Tabelle 4.5). Das freie Volumen für die 16 L-Akkumulationskammer unter Berücksichtigung der Einbauten (Lüfter, Drucklogger „PR140“, Filter des „T-Guard“) beträgt $V = 16,68 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ mit einer Messunsicherheit $u_V = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$.

4.7 Versuchsaufbau für die Messung der Expansionsfunktion einer Verpackung

Dieser Versuchsaufbau dient zur Messung der Expansionsfunktion einer Verpackung, also der relativen Volumenzunahme einer Verpackung in Abhängigkeit vom inneren Überdruck $k = f(\Delta p)$. Ein Versuchsaufbau mit gleicher Aufgabenstellung ist in [133] beschrieben. Abbildung 4.37 zeigt den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau, Tabelle 4.9 führt die verwendeten Komponenten auf.

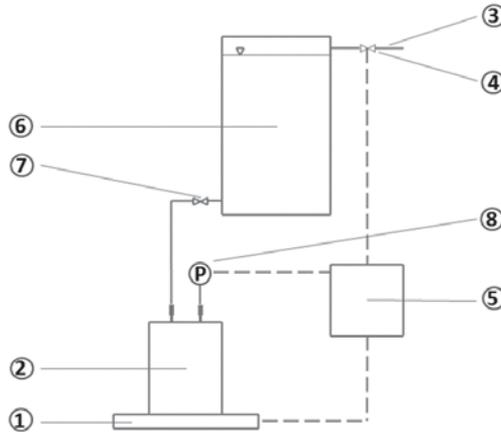


Abb. 4.37: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Expansionsfunktion einer Verpackung [5]

Tab. 4.9: Komponenten für die Messung der Expansionsfunktion einer Verpackung [5]

| Nr. | Beschreibung |
|-----|---|
| 1 | Waage |
| 2 | Prüfmuster, ausgestattet mit zwei Autoventilen und Kuppeladaptern zum Anschluss des Schlauchs an den Wassertank (Nr. 6) und zur Installation des Drucksensors (Nr. 8) |
| 3 | Druckluftzufuhr |
| 4 | Pneumatisch gesteuertes Regelventil |
| 5 | PC mit Software DASYLAB 10.0 zur Druckregelung und -aufzeichnung |
| 6 | Wasservorratsbehälter (zur Temperaturanpassung) |
| 7 | Absperrventil (Magnetventil) |
| 8 | Drucksensor |

Es werden jeweils drei Prüfmuster je Bauart getestet. Der Versuchsaufbau befindet sich in einem Klimaraum mit einer geregelten Lufttemperatur von ca. 23 °C. Das noch unbefüllte Prüfmuster (Nr. 2) wird auf die Waage (Nr. 1) gestellt und zur Bestimmung der Taramasse gewogen. Anschließend wird die Waage genullt. Dann wird das präparierte Prüfmuster per Hand bis zum Überlauf mit auf 23 °C temperiertem Wasser gefüllt und erneut gewogen. Anhand der gemessenen Wassermasse und der tabellierten Dichte von Wasser bei Befülltemperatur lässt sich so das freie Anfangsvolumen der Verpackung berechnen. Nach dem Befüllen des Prüfmusters dient einer der beiden Anschlüsse am Prüfmuster zum Arretieren des Verbindungsschlauchs zum Wassertank (Nr. 6), der andere zum Anbringen des Drucksensors (Nr. 8). Das Regelprogramm DASYLAB (Nr. 5) wird gestartet. Die hierfür programmierte DASYLAB-Applikation steuert das in der Druckluftzufuhr (Nr. 3) installierte Regelventil (Nr. 4) und erhöht hierdurch den Druck im Wasservorratsbehälter und somit auch im Prüfmuster mit einer Druckanstiegsgeschwindigkeit von 1 mbar/min. Der im Prüfmuster herrschende aktuelle Überdruck wird vom Druckaufnehmer (Nr. 8) an das Regelprogramm gemeldet und gespeichert, ebenso wie die von der Waage gemessene Massenzunahme gegenüber der Startmasse über die Versuchszeit. Aus dieser Massenzunahme lässt sich über die Dichte von Wasser bei 23 °C die

Volumenzunahme des Prüfmusters berechnen. Um eine Verfälschung der Startmasse durch das Eigengewicht der Schläuche zu vermeiden, wird nach dem Anschließen von Schlauch und Drucksensor der korrigierte Wert für die Startmasse in das DASYLAB-Programm eingegeben. Aus Gleichung (34) folgt die Ermittlung der relativen Expansion der Verpackung, die sich in Abhängigkeit des inneren Überdrucks als $k = f(\Delta p)$ auftragen lässt.

4.8 Versuchsaufbau für die Druckmessung in einem befüllten Prüfmuster

Mit dieser Versuchsanordnung wird der sich im freien Dampfvolumen einer mit einer Flüssigkeit befüllten Verpackung einstellende Überdruck gemessen, der dadurch entsteht, dass die Verpackung erwärmt wird. Die eigentliche Messgröße ist hierbei der Absolutdruck im Prüfmuster. Der jeweilige Überdruck in der Verpackung wird durch Differenzbildung unter Einbeziehung des äußeren atmosphärischen Drucks ermittelt.

Pro Füllgrad werden jeweils zwei Prüfmuster je Bauart geprüft. Jedes Prüfmuster wird im Innern mit Druck- und Temperaturloggern ausgestattet, die klein genug sind, durch die jeweilige Verschlussöffnung in das Prüfmuster eingebracht zu werden. Abbildung 4.38 zeigt die verwendeten Logger. Beim Drucklogger handelt es sich um das Modell „PR140“ des Herstellers Madge Tech, bei den Temperaturloggern um das Modell „SL52T“ des Herstellers Signatrol, die jeweils von einer wasserdichten Edelstahlkapsel geschützt sind. [5]



Abb. 4.38: Drucklogger „PR140“, Temperaturlogger „SL52T“ und ihre Edelstahlkapsel [5]

Zur Messung der Temperatur in der Flüssigphase während der Erwärmung wird jedes Prüfmuster mit je einem Temperaturlogger versehen, der auf dem Boden der Verpackung liegt. Zur Messung der Temperatur in der Dampfphase wird die Kapsel des zweiten Temperaturloggers im Innern der Verpackung mittels eines Magneten befestigt. Auch der Drucklogger zur Messung des Absolutdrucks in der Dampfphase der Verpackung wird im Innern der Verpackung mit einem Magneten am Oberboden fixiert. [5]

Das auf diese Weise präparierte Prüfmuster wird mit der auf 15 °C vorgekühlten Versuchsflüssigkeit bei der Befülltemperatur bis zum gewünschten Füllgrad befüllt. Der Füllgrad wird hierbei durch Wägung eingestellt. Aufgrund der bei der Befüllung mit gefährlichen Flüssigkeiten entstehenden giftigen bzw. gesundheitsschädlichen Dämpfe wird hierbei unter Atemschutz gearbeitet. Das jeweilige Prüfmuster wird unmittelbar nach der Befüllung verschlossen und in einem vorgeheizten, temperaturgeregelten Wärmeschrank (Modell: UFB 500, Volumen: 108 L, Hersteller: Memmert) auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Temperatur und absoluter Luftdruck im Wärmeschrank werden mittels des Druck- und Temperaturloggers DCX-22 des Herstellers Keller über die Versuchsdauer aufgezeichnet.

Der maximale in der Dampfphase der Verpackung auftretende Überdruck wird aus dem maximal gemessenen Absolutdruck $p_{verp,max}$ und dem atmosphärischen Luftdruck p_0 zum Zeitpunkt des Befüllens und Verschließens gebildet: [5]

$$\Delta p = p_{verp,max} - p_0 \quad (65)$$

5 Vorversuche

5.1 Bestimmung des Überdrucks in der Verpackung unter Beförderungsbedingungen

Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, den von Elies [133] und Blümel et al. [134] entwickelten Ansatz zur Bestimmung des Überdrucks in nicht-starren Verpackungen (36) durch eigene Messungen zu verifizieren. Es soll geprüft werden, ob sich dieses Modell als Methode zur Berechnung des Überdrucks Δp unter Betriebsbedingungen im freien Dampfraum einer gefüllten Verpackung eignet. Dieser Parameter ist sowohl Bestandteil des Rechenwegs zur Bestimmung der Grenzleckageraten (siehe Tabelle 3.2, Berechnungsschritt 3) als auch eine essentielle Größe zur Festlegung des Prüfdruckniveaus bei einer Dichtheitsprüfung (Abschnitt 2.5.1). Die von [133] und [134] durchgeführten Überdruckmessungen erfolgten an Metallverpackungen, gefüllt mit gefährlichen Flüssigkeiten mit einer relativen Dampfdichte in Bezug zur Dichte trockener Luft größer als 1 (Methanol: 1,1; Ethanol: 1,6). Die Messungen von [133] [134] für verschiedene Füllgrade zeigen, dass der Überdruck in der Verpackung für „relativ starre Bauarten“ mit steigenden Füllgraden ansteigt, für „relativ flexible Bauarten“ jedoch mit sinkendem Füllgrad. Letzteres steht in Widerspruch zum derzeit in den Gefahrgutvorschriften manifestierten Grundsatz, dass der maximale zulässige Füllgrad einer Verpackung der kritischste in Bezug auf den Überdruck ist (ADR 4.1.1.4 [108]). Dies trifft jedoch für relativ nachgiebige Bauarten nicht zu [133] [134].

Die nachfolgenden experimentellen Untersuchungen konzentrieren sich daher auf drei unterschiedliche Konstellationen, wie in Tabelle 5.1 dargestellt ist. Für jede dieser Varianten kommen jeweils zwei unterschiedliche Methoden zum Einsatz, deren Ergebnisse verglichen werden:

- Methode 1: Bestimmung des Überdrucks in der Verpackung durch direkte Druckmessung unter Verwendung einer Originalflüssigkeit (Versuchsaufbau nach Abschnitt 4.8)
- Methode 2: Berechnung des Überdrucks auf Grundlage des Rechenmodells in Kombination mit der Messung der Expansionsfunktion der Verpackung in Form von Gleichung (35) (Versuchsaufbau nach Abschnitt 4.7)

Tab. 5.1: Experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung des Überdrucks in der Verpackung

| Abschnitt | Untersuchte Bauarten | Versuchsflüssigkeit, Temperaturniveau | Füllgrad η [%] |
|-----------|---|---|--|
| 5.1.1 | St-6L-Fass-1, St-6L-Fass-2, St-6L-Fass-3, St-6L-Kan, Ku-6L-Kan-1, Ku-6L-Kan-2 | Dichlormethan Erwärmung von 15 °C auf 31 °C | 90 |
| 5.1.2 | St-6L-Fass-1 | 25 % wässrige Ammoniaklösung Erwärmung von 15 °C auf 32 °C | 90, 80, 70, 60 |
| 5.1.3 | St-6L-Fass-1, St-6L-Kan | Wasser Erwärmung von 15 °C auf 55 °C | 95, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 |

Die in Abschnitt 5.1.1 genannten Untersuchungen haben zum Ziel, im Rahmen von Methode 2 zunächst die Expansionsfunktionen möglichst vieler Verpackungsbauarten zu messen. Als Ergänzung zu den Untersuchungen [133] [134] werden erstmals auch Kunststoffverpackungen untersucht [5]. Als Versuchsflüssigkeit für Methode 1 dient Dichlormethan (Klasse 6.1, relative

Dampfdichte in Bezug zur Dichte trockener Luft: 2,93 (Sicherheitsdatenblatt)) bei einem konstanten Füllgrad von 90 %. Die Versuchstemperatur beträgt 31 °C. Diese Temperatur orientiert sich an der mittleren Temperatur während der mehrwöchigen Beförderung im Frachtcontainer (Abschnitt 3.5). [5]

Die Untersuchungen in Abschnitt 5.1.2 zielen darauf ab, erstmals eine Versuchsflüssigkeit zu verwenden, deren Dämpfe leichter als Luft sind. Die relative Dampfdichte von 25 % Ammoniaklösung beträgt 0,6 (Sicherheitsdatenblatt). Die Erwärmung auf eine Temperatur von 32 °C erfolgt bei Füllgraden zwischen 60 % und 90 %. [135]

In Abschnitt 5.1.3 soll näher untersucht werden, wie sich der Überdruck in zwei von ihrem Expansionsverhalten sehr unterschiedlichen Bauarten (relativ starres Stahlfass, relativ nachgiebiger Feinstblechkanister) in Abhängigkeit vom Füllgrad verhält. Als Versuchsflüssigkeit dient Wasser, welches auf eine Temperatur von 55 °C erwärmt wird. Die Füllgrade der beiden Verpackungsbauarten variieren von 10 % bis 95 %. [137]

Als Vorbereitung auf die Untersuchungen mit Versuchsflüssigkeiten, deren Dämpfe leichter als Luft sind, werden in [5] die durch [133] und [134] angegebenen Gleichungen für diesen Fall weiterentwickelt. Da die Verpackung unter atmosphärischen Bedingungen befüllt und verschlossen wird, gilt für den Zustand 1 [133] [5]:

$$p_0 = p_{Luft,1} + p_{Dampf,1} \quad (66)$$

Die Summe der Partialdrücke von Luft und Dampf im freien Raum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels entspricht gerade dem atmosphärischen Luftdruck p_0 .

Die Grundvoraussetzung für die Herleitung der Gleichungen (33) (Überdruck in absolut starrer Verpackung) und (36) (Überdruck in nicht-starrer Verpackung) besteht darin, dass von einem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und der Dampfphase zum Zeitpunkt des Befüllens und Verschließens (Zustand 1) ausgegangen wird. Der Partialdruck des Dampfes im Zustand 1 $p_{Dampf,1}$ ist gleich seinem Sättigungsdampfdruck $p^{lv}(T_1)$. Der Partialdruck der Luft zum Zeitpunkt des Befüllens und Verschließens der Verpackung entspricht daher dem aktuell herrschenden Luftdruck abzüglich des Sättigungsdampfdruckes der Flüssigkeit $p^{lv}(T_1)$ [133] [134]:

$$p_{Luft,1} = p_0 - p_{Dampf,1} = p_0 - p^{lv}(T_1) \quad (67)$$

Für eine Verpackung, die unter diesen Bedingungen befüllt und verschlossen wird, wird eine minimale Luftmenge in der Verpackung oberhalb des Flüssigkeitsspiegels eingeschlossen [5].

Als weiterer Extremfall für den Befüllzustand der Verpackung lässt sich die Situation herleiten, dass der Partialdruck des Dampfes im freien Raum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels vernachlässigbar ist: [5]

$$p_{Dampf,1} = 0 \quad (68)$$

Für diesen Fall entspricht daher der Partialdruck der Luft $p_{Luft,1}$ im freien Dampfraum gerade dem aktuell herrschenden Luftdruck zum Zeitpunkt des Befüllens und Verschließens: [5]

$$p_{Luft,1} = p_0 \quad (69)$$

Für eine Verpackung, die unter diesen Bedingungen befüllt und verschlossen wird, wird eine maximale Luftmenge in der Verpackung oberhalb des Flüssigkeitsspiegels eingeschlossen. Der freie Raum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels wäre in diesem Fall absolut frei von Dampf. [5]

Aus diesen beiden Extremfällen für den Zustand des Dampf-Luft-Gemischs im freien Dampfraum der Verpackung zum Zeitpunkt des Befüllens und Verschließens folgen zwei unterschiedliche Formulierungen für den Überdruck:

Im Fall der **Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks („Fall 1“)** zum Zeitpunkt des Befüllens und Verschließens folgt mit Gleichung (69) für den Überdruck:

Absolut starre Verpackung: [5] [135] [137]

$$\Delta p = \frac{(p_0) \cdot (1 - \eta) \cdot T_2}{T_1 \cdot [1 - \eta \cdot (1 + \gamma_{fl} \cdot \Delta T)]} + p^{lv}(T_2) - p_0 \quad (70)$$

Nicht-starre Verpackung: [5] [135] [7] [137]

$$\Delta p = \frac{(p_0) \cdot (1 - \eta) \cdot T_2}{T_1 \cdot \left[\left(1 + \frac{k}{100} \right) - \eta \cdot (1 + \gamma_{fl} \cdot \Delta T) \right]} + p^{lv}(T_2) - p_0 \quad (71)$$

Diese Annahme führt zu einer maximalen Menge an eingeschlossener Luft innerhalb der Verpackung. Der mit den Gleichungen (70) und (71) berechnete Überdruck stellt daher das Maximum dar. Folgende Konstellationen fördern einen solchen Befüllzustand: [5] [7]

- Flüssigkeiten mit geringer Flüchtigkeit (vernachlässigbarer Satttdampfdruck der Flüssigkeit bei Befülltemperatur $p^{lv}(T_1)$),
- Verpackung mit einer großen Deckelöffnung, durch den ein offenes System entsteht (besteht eine gute Belüftung, kann die Anreicherung von flüchtigen Dämpfen oberhalb des Flüssigkeitsspiegels während der Befüllung erschwert sein),
- ein relativ großer flüssigkeitsfreier Raum, z. B. kleine Füllgrade in Kombination mit großen Verpackungen,
- ein eher kurzer Befüllvorgang mit geringer Tropfenbildung.

Im Fall der **Annahme eines Sättigungszustandes („Fall 2“)** zum Zeitpunkt des Befüllens und Verschließens folgen mit Gleichung (67) die von [133] [134] aufgestellten Gleichungen für den Überdruck:

Absolut starre Verpackung: (entspricht Gleichung (33)): [133] [5] [135] [137]

$$\Delta p = \frac{(p_0 - p^{lv}(T_1)) \cdot (1 - \eta) \cdot T_2}{T_1 \cdot [1 - \eta \cdot (1 + \gamma_{fl} \cdot \Delta T)]} + p^{lv}(T_2) - p_0 \quad (72)$$

Nicht-starre Verpackung: (entspricht Gleichung (36)): [133] [134] [5] [135] [7] [137]

$$\Delta p = \frac{(p_0 - p^{lv}(T_1)) \cdot (1 - \eta) \cdot T_2}{T_1 \cdot \left[\left(1 + \frac{k}{100} \right) - \eta \cdot (1 + \gamma_{fl} \cdot \Delta T) \right]} + p^{lv}(T_2) - p_0 \quad (73)$$

Diese Annahme führt zu einer minimalen Menge an eingeschlossener Luft innerhalb der Verpackung. Folgende Konstellationen begünstigen die Ausbildung eines thermodynamischen Gleichgewichts: [5] [7]

- Flüssigkeiten mit hoher Flüchtigkeit (hoher Sättigungsdampfdruck der Flüssigkeit bei Befülltemperatur $p^{lv}(T_1)$),
- Verpackung mit einer kleinen Deckelöffnung, durch die das Entweichen von Dämpfen erschwert wird,
- Flüssigkeiten mit einer hohen Dampfdichte, wodurch das Entweichen nach oben zusätzlich erschwert wird,
- ein relativ kleiner flüssigkeitsfreier Raum, z. B. große Füllgrade in Kombination mit kleinen Verpackungen,
- ein turbulenter Befüllvorgang mit starker Tropfenbildung.

In den folgenden Untersuchungen werden stets diese beiden Fälle für die Überdruckberechnung verglichen.

5.1.1 Messungen mit Dichlormethan

Methode 1 (Direkte Druckmessung)

Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch das Ergebnis der Druckmessung in der Dampfphase der Bauart St-6L-Fass-1 in den beiden Prüfmustern. Zusätzliche Kurven stellen die Temperaturen in der Flüssig- und in der Dampfphase der beiden Prüfmuster sowie Temperatur und Luftdruck im Wärmeschrank dar.

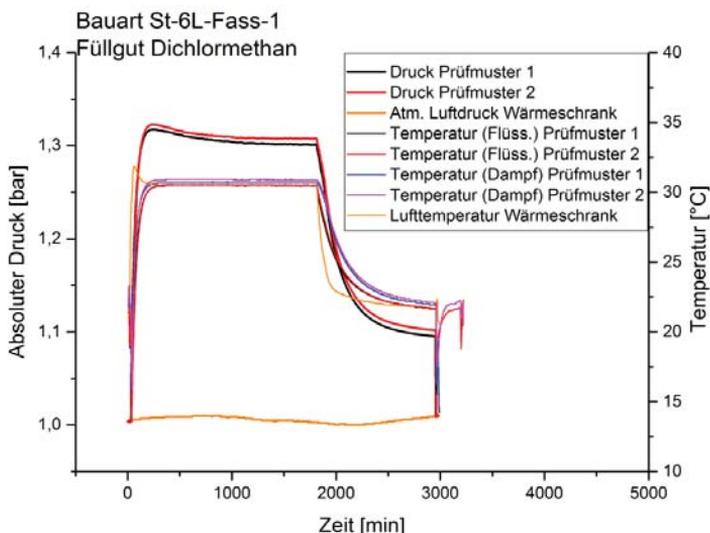


Abb. 5.1: Druck und Temperatur in der Bauart St-6L-Fass-1, Füllgut Dichlormethan, bei der Erwärmung von 15 °C auf 31 °C, Füllgrad 90 % [5]

Den Anfangszustand bildet der Zeitpunkt des Befüllens der Verpackung bei aktuell herrschendem Umgebungsdruck, gefolgt vom Verschließen der Verpackung. Bedingt durch das Einbringen des Prüfmusters in den auf eine Temperatur von 31 °C vorgeheizten Wärmeschrank steigen die Temperaturen der Flüssig- und der Dampfphase und der Druck in der Dampfphase der Verpackung an. Hierbei zeigt sich die Ausbildung eines Druckmaximums, etwa zum Zeitpunkt des Erreichens der maximalen Flüssigkeits- und Dampftemperatur. Im Anschluss ist ein geringfügiger Abfall des Drucks zu beobachten. Dies ist damit zu erklären, dass sich die Verpackung nicht absolut starr verhält, sondern im Laufe des Versuchs eine geringfügige Expansion der Verpackung vorstatten geht, bedingt durch eine Auswölbung von Ober- und Unterboden sowie der Seitenwände. Im Anschluss erreicht der Druck im Prüfmuster aufgrund der konstanten Temperaturen ebenfalls einen nahezu konstanten Wert. Da jedoch der atmosphärische Luftdruck ab dem Zeitpunkt von ca. 750 min eine sinkende Tendenz aufweist, fällt auch der Absolutdruck im Prüfmuster leicht ab. Nach einer Versuchsdauer von ca. 2000 min wird die Temperaturregelung des Klimaschranks ausgeschaltet, wodurch Druck und Temperaturen im Prüfmuster fallen. [5]

Der Verlauf der Messwerte in den anderen untersuchten Bauarten kann [5] entnommen werden. Für die Ermittlung des maximalen Überdrucks in der Verpackung nach Gleichung (65) ist nur der erste Bereich des Druckanstiegs bis zum maximal gemessenen Absolutdruck im Prüfmuster $p_{verp,max}$ relevant. Für die Auswertung dieser Gleichung werden geringfügige Änderungen des atmosphärischen Luftdrucks während der Versuchsdauer bis zum Auftreten des

Druckmaximums vernachlässigt. Tabelle 5.2 stellt die gemessenen maximalen Überdrücke Δp nach Methode 1 für die sechs untersuchten Verpackungsbauarten dar.

Tab. 5.2: Ergebnisse für Methode 1 (Direkte Druckmessung) bei der Erwärmung von Dichlormethan von 15 °C auf 31 °C, Füllgrad 90 % [5]

| Bauart | Prüfmuster Nr. | $p_{verp,max}$ [bar] | p_0 [bar] | Δp (max.) [mbar] | Δp (gemittelt) [mbar] |
|--------------|----------------|----------------------|-------------|--------------------------|-------------------------------|
| St-6L-Fass-1 | 1 | 1,318 | 1,005 | 313 | 315,5 |
| | 2 | 1,323 | 1,005 | 318 | |
| St-6L-Fass-2 | 1 | 1,350 | 1,012 | 338 | 334,5 |
| | 2 | 1,343 | 1,012 | 331 | |
| St-6L-Fass-3 | 1 | 1,311 | 0,986 | 325 | 336 |
| | 2 | 1,332 | 0,986 | 346 | |
| St-6L-Kan | 1 | 1,250 | 0,997 | 253 | 247,5 |
| | 2 | 1,239 | 0,997 | 242 | |
| Ku-6L-Kan-1 | 1 | 1,109 | 1,017 | 92 | 89 |
| | 2 | 1,103 | 1,017 | 86 | |
| Ku-6L-Kan-2 | 1 | 1,147 | 0,999 | 148 | 151,5 |
| | 2 | 1,150 | 0,995 | 155 | |

Die durch direkte Druckmessung ermittelten maximalen gemittelten Überdrücke liegen zwischen 89 mbar für den Kunststoffkanister der Bauart Ku-6L-Kan-1 und 336 mbar für das Stahlfass der Bauart St-6L-Fass-3.

Methode 2 (Berechnung des Überdrucks)

Abbildung 5.2 stellt exemplarisch das Ergebnis der an drei Prüfmustern der Bauart St-6L-Fass-1 vorgenommenen Messung der Expansionsfunktion und der Polynomannpassung gemäß Gleichung (35) dar. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der drei Messkurven. [5]

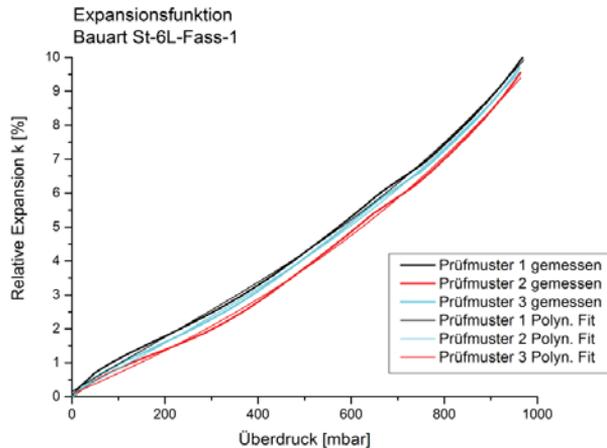


Abb. 5.2: Relative Expansion der Bauart St-6L-Fass-1 [5]

Die Diagramme der gemessenen Expansionsfunktionen der anderen fünf untersuchten Bauarten sind in [5] abgebildet. Tabelle A.2 (Anhang) listet für alle sechs untersuchten Bauarten die ermittelten Koeffizienten b_i der Expansionsfunktion (Gleichung (35)) auf. Diese werden in Gleichung (71) und (73) eingesetzt und ermöglichen durch die Lösung eines Polynoms 4. Ordnung in Δp die Berechnung des Überdrucks. Die Ergebnisse der Überdruckberechnung pro Bauart für die beiden Befüllzustände (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck, Gleichung (71); Fall 2: Annahme Sättigungszustand, Gleichung (73)) sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Es werden folgende Größen für die Berechnung verwendet. Die Sättigungsdampfdrücke und die Flüssigkeitsdichten von Dichlormethan werden aus den Parametern in [143] berechnet [5] [7].

$$p_0 = 1013 \text{ mbar}$$

$$\eta = 0,9$$

$$T_1 = 288,15 \text{ K} = 15 \text{ °C}$$

$$T_2 = 304,15 \text{ K} = 31 \text{ °C}$$

$$\Delta T = 16 \text{ K}$$

$$p^{lv}(T_1) = p^{lv}(288,15 \text{ K}) = 384,3 \text{ mbar}$$

$$p^{lv}(T_2) = p^{lv}(304,15 \text{ K}) = 735,3 \text{ mbar}$$

$$\rho(T_1) = \rho(288,15 \text{ K}) = 1340,19 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho(T_2) = \rho(304,15 \text{ K}) = 1310,41 \text{ kg/m}^3$$

Die Berechnung des kubischen Expansionskoeffizienten von Dichlormethan anhand Gleichung (32) führt zu $\gamma_{fl} = 0,0014 \text{ 1/K}$.

Tab. 5.3: Ergebnisse für Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) für Fall 1 (Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck, Gleichung (71)) und Fall 2 (Annahme Sättigungszustand, Gleichung (73)) [5]

| Bauart | Prüfmuster Nr. | Fall 1 Δp [mbar] | Fall 1 Δp [mbar] (gemittelt) | Fall 2 Δp [mbar] | Fall 2 Δp [mbar] (ge- mittelt) |
|--------------|----------------|-----------------------------|--|-----------------------------|--|
| St-6L-Fass-1 | 1 | 559,32 | 568,08 | 336,47 | 345,44 |
| | 2 | 578,41 | | 355,8 | |
| | 3 | 566,5 | | 344,05 | |
| St-6L-Fass-2 | 1 | 611,12 | 609,62 | 349,39 | 347,55 |
| | 2 | 599,69 | | 341,47 | |
| | 3 | 618,06 | | 351,8 | |
| St-6L-Fass-3 | 1 | 551,84 | 552,71 | 341,86 | 341,94 |
| | 2 | 565,80 | | 350,56 | |
| | 3 | 540,48 | | 333,4 | |
| St-6L-Kan | 1 | 317,63 | 316,14 | 201,81 | 205,25 |
| | 2 | 315,51 | | 206,88 | |
| | 3 | 315,28 | | 207,05 | |
| Ku-6L-Kan-1 | 1 | 208,86 | 209,66 | 105,45 | 105,15 |
| | 2 | 215,76 | | 109,52 | |
| | 3 | 204,36 | | 100,48 | |
| Ku-6L-Kan-2 | 1 | 283,65 | 286,23 | 159,58 | 159,40 |
| | 2 | 297,0 | | 160,17 | |
| | 3 | 278,04 | | 158,44 | |

Die berechneten Überdrücke Δp sind für die Annahme von Fall 1 (Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks beim Befüllen) stets höher als für Fall 2 (Annahme eines Sättigungszustands beim Befüllen). Hieraus wird deutlich, dass es sich bei der Annahme nach Fall 1 um eine Worst-Case-Betrachtung handelt. Die auf Grundlage der gemessenen Expansionsfunktion berechneten Überdrücke für die drei Prüfmuster pro Bauart zeigen jeweils eine gute Übereinstimmung. [5]

Vergleich von Methode 1 (Direkte Druckmessung) und Methode 2 (Berechnung des Überdrucks)

Um die gemäß Methode 1 (Direkte Druckmessung, Tabelle 5.2) und Methode 2 (Berechnung des Überdrucks, Tabelle 5.3) ermittelten Überdrücke vergleichen zu können, wird das Verhältnis K gebildet. Dieser stellt den Quotienten aus Rechenwert und Messwert dar: [5]

$$K = \frac{\Delta p_{\text{Methode 2}}}{\Delta p_{\text{Methode 1}}} \quad (74)$$

In Tabelle 5.4 sind die Faktoren K für alle sechs untersuchten Bauarten dargestellt.

Tab. 5.4: Verhältnis K der ermittelten Überdrücke nach Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) und Methode 1 (Direkte Druckmessung) (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) [5]

| Bauart | K [-] (Fall 1) | K [-] (Fall 2) |
|--------------|------------------|------------------|
| St-6L-Fass-1 | 1,801 | 1,095 |
| St-6L-Fass-2 | 1,822 | 1,039 |
| St-6L-Fass-3 | 1,645 | 1,018 |
| St-6L-Kan | 1,277 | 0,829 |
| Ku-6L-Kan-1 | 2,356 | 1,181 |
| Ku-6L-Kan-2 | 1,889 | 1,052 |

Die Anwendung von Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) führt zu einer sicherheitstechnisch konservativen Abschätzung. Aufgrund der bei der Herleitung des Modellgleichungen getätigten Annahmen (z. B. Vernachlässigung der Löslichkeit der Luft in der Flüssigphase, Abschnitt 2.6.5) sind sowohl für Fall 1 (Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks) als auch für Fall 2 (Annahme eines Sättigungszustandes) die berechneten Werte nach Methode 2 stets höher als die direkt gemessenen Werte nach Methode 1. Eine Ausnahme bildet die Bauart St-6L-Kan (siehe unten). [5]

Die unterschiedlichen Annahmen für den Befüllzustand (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) wirken sich stark auf das Ergebnis des Verhältnisses K aus. Die Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) führt bei Annahme von Fall 1 zu einer starken Überschätzung und somit zu einem höheren Sicherheitsfaktor der berechneten Werte gegenüber den Messwerten (Methode 1) als bei Annahme von Fall 2 für den Befüllzustand. Die Ergebnisse gemäß Methode 2 Fall 2 führen für die Füllsubstanz Dichlormethan zu einer wesentlich realistischeren Abschätzung der Überdrücke [7]. Als Gründe kommen die vergleichsweise kleine Deckelöffnung der Prüfmuster, der relativ hohe Dampfdruck von Dichlormethan sowie die im Vergleich zu Luft höhere Dampfdichte in Frage. Da die untersuchten Verpackungsbauarten relativ klein sind, ist bei einem Füllgrad von 90 % auch der freie Dampfraum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels relativ klein. Während des Einfüllvorgangs hat die Substanz Dichlormethan genug Zeit, zu verdampfen und das freie Volumen des Dampfraums zu sättigen. [5]

Die Versuche mit Dichlormethan bestätigen folglich die Anwendbarkeit von Gleichung (73) für Substanzen mit einer relativen Dampfdichte größer als 1. Dies stimmt mit den Ergebnissen von [133] [134] für deren Versuche an Ethanol und Methanol überein. Auch für diese Substanzen führte die Annahme eines Sättigungszustandes beim Befüllen und Verschließen (Fall 2) und Anwendung von Gleichung (73) zu einer sicherheitstechnisch konservativen Abschätzung. Die berechneten Sicherheitsfaktoren K (Tabelle 5.4) sind für Kunststoffverpackungen stets größer als für Metallverpackungen, da für Kunststoff die Dehnung des Werkstoffs stark temperaturabhängig ist [155]. Da die Experimente zur Messung der Expansionsfunktion bei 23 °C durchgeführt wurden (Abschnitt 4.7), bewirkt die bei den Überdruckmessungen höhere Temperatur von 31 °C eine stärkere Expansion der Verpackung und somit einen geringeren Überdruck. Diese Temperaturabhängigkeit kann für Stahlverpackungen vernachlässigt werden. Die einzige Bauart, bei der der Sicherheitsfaktor K nicht größer als 1 ist, ist der Feinstblechkanister St-6L-Kan. Der gemessene Überdruck in dieser Bauart beträgt 247,5 mbar (Tabelle 5.2), der berechnete

Wert dagegen nur 205,25 mbar (Tabelle 5.3). Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung liegt darin, dass die gemessene Expansionsfunktion dieser Bauart (Diagramm siehe [5]) einen Bereich von Sprungstellen in ungefähr diesem Druckbereich aufweist. Daher kann die Expansionsfunktion dieser Bauart durch das gewählte Polynom nicht zufriedenstellend beschrieben werden. Aufgrund des abrupten Druckabfalls in diesem Bereich der Messung der Expansionsfunktion ist die Anforderung einer konstanten Druckanstiegsgeschwindigkeit (Abschnitt 4.7) nicht gegeben. In [133] [134] wurde jedoch die Gültigkeit dieser Methode für einen Feinstblechkanister einer ähnlichen Bauart für die Füllsubstanzen Wasser und Ethanol gezeigt, die über geringere Dampfdrücke als Dichlormethan verfügen. Die Anwendbarkeit von Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) wurde damit belegt für Überdrücke weit unterhalb des in der Expansionsfunktion auftretenden Sprungstellenbereichs. Hieraus folgt, dass Methode 2 nur anwendbar ist für Bereiche der Expansionsfunktion, die einen kontinuierlichen Verlauf aufweisen. Mit dieser Einschränkung wird die von [133] [134] aufgestellte These, dass die Anwendung von Methode 2 zu einer konservativen Abschätzung von Überdrücken führt, bestätigt. [5]

5.1.2 Messungen mit 25 % Ammoniaklösung

Methode 1 (Direkte Druckmessung)

Abbildung 5.3 zeigt exemplarisch das Ergebnis der Druckmessung in der Dampfphase der Bauart St-6L-Fass-1 in den beiden Prüfmustern für den Füllgrad 70 %. Zusätzliche Kurven stellen die Temperaturen in der Flüssig- und in der Dampfphase der beiden Prüfmuster sowie Temperatur und Luftdruck im Wärmeschrank dar.

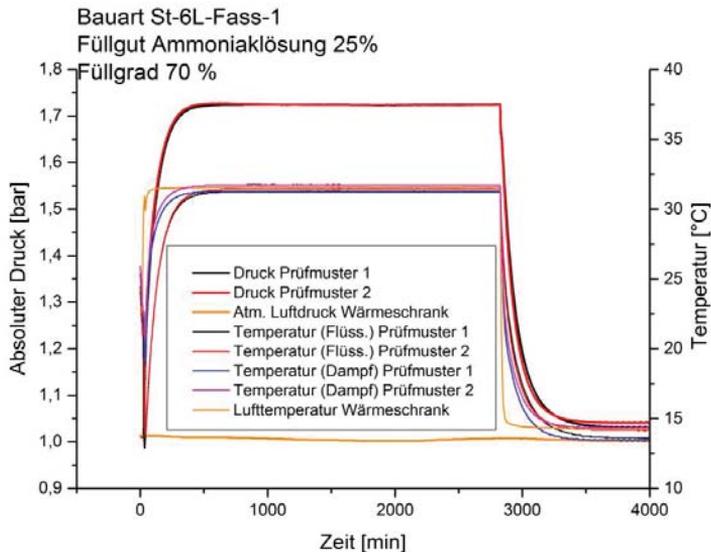


Abb. 5.3: Druck und Temperatur in der Bauart St-6L-Fass-1, Füllgut 25 % Ammoniaklösung, bei der Erwärmung von 15 °C auf 32 °C, Füllgrad 70 % [135]

Der Verlauf von Druck und Temperatur ist vergleichbar mit den Erkenntnissen bei der Erwärmung von Dichlormethan (Abbildung 5.1). Im hier gezeigten Fall tritt nach Einstellung des Druckmaximums jedoch kein geringfügiger Druckabfall auf wie bei Dichlormethan. Der Maximalwert des Überdrucks liegt bei 25 % Ammoniaklösung bei über 700 mbar, bei Dichlormethan

jedoch nur bei etwas über 300 mbar. Das Expansionsverhalten der Bauart ist folglich in diesen beiden Druckbereichen unterschiedlich.

Tabelle 5.5 stellt die gemessenen maximalen Überdrücke Δp nach Methode 1 für die vier untersuchten Füllgrade dar.

Tab. 5.5: Ergebnisse für Methode 1 (Direkte Druckmessung) bei der Erwärmung von 25 % Ammoniaklösung von 15 °C auf 32 °C in Bauart St-6L-Fass-1, Zusammenfassung für die vier Füllgrade [135]

| Füllgrad [%] | Prüfmuster Nr. | $p_{verp,max}$ [bar] | p_0 [bar] | Δp (max.) [mbar] | Δp (gemittelt) [mbar] |
|--------------|----------------|----------------------|-------------|--------------------------|-------------------------------|
| 90 | 1 | 1,578 | 1,009 | 569 | 581 |
| | 2 | 1,602 | 1,009 | 593 | |
| 80 | 1 | 1,681 | 1,013 | 668 | 670,5 |
| | 2 | 1,686 | 1,013 | 673 | |
| 70 | 1 | 1,723 | 1,013 | 710 | 712 |
| | 2 | 1,727 | 1,013 | 714 | |
| 60 | 1 | 1,753 | 1,010 | 743 | 740,5 |
| | 2 | 1,748 | 1,010 | 738 | |

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Prüfmuster für denselben Füllgrad. Der gemessene Überdruck nimmt mit sinkendem Füllgrad zu. [135]

Methode 2 (Berechnung des Überdrucks)

Für die Berechnung wird die Expansionsfunktion der Bauart St-6L-Fass-1 (Abbildung 5.2) zugrundegelegt. Die Ergebnisse der Überdruckberechnung pro Füllgrad sind in Tabelle 5.6 (absolut starre Verpackung, Fall 1 nach Gleichung (70) und Fall 2 nach Gleichung (72)) und Tabelle 5.7 (nicht-starre Verpackung, Fall 1 nach Gleichung (71) und Fall 2 nach Gleichung (73)) dargestellt.

Es werden folgende Größen für die Berechnung verwendet. Die Parameter zur Berechnung der Stoffdaten von 25 % Ammoniaklösung stammen aus [156]. [135]

$$p_0 = 1013 \text{ mbar}$$

$$\eta = 0,9, 0,8, 0,7, 0,6$$

$$T_1 = 288,15 \text{ K} = 15 \text{ °C}$$

$$T_2 = 305,15 \text{ K} = 32 \text{ °C}$$

$$\Delta T = 17 \text{ K}$$

$$p^{lv}(T_1) = p^{lv}(288,15 \text{ K}) = 396 \text{ mbar}$$

$$p^{lv}(T_2) = p^{lv}(305,15 \text{ K}) = 825 \text{ mbar}$$

$$\rho(T_1) = \rho(288,15 \text{ K}) = 914,29 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho(T_2) = \rho(305,15 \text{ K}) = 903,66 \text{ kg/m}^3$$

Die Berechnung des kubischen Expansionskoeffizienten von 25 % Ammoniaklösung anhand Gleichung (32) führt zu $\gamma_{fl} = 0,00069 \text{ 1/K}$.

Tab. 5.6: Ergebnisse für Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) für eine absolut starre Verpackung für Fall 1 (Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck, Gleichung (70)) und Fall 2 (Annahme Sättigungszustand, Gleichung (72)) [135]

| Füllgrad [%] | 90 | 80 | 70 | 60 |
|--------------------------|--------|-------|-------|-------|
| Δp [mbar] Fall 1 | 1011,5 | 937,4 | 914,7 | 903,7 |
| Δp [mbar] Fall 2 | 542,0 | 497,0 | 483,1 | 476,4 |

Tab. 5.7: Ergebnisse für Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) für Bauart St-6L-Fass-1 für Fall 1 (Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck, Gleichung (71)) und Fall 2 (Annahme Sättigungszustand, Gleichung (73)) [135]

| Füllgrad [%] | Prüfmuster Nr. | Fall 1 Δp [mbar] | Fall 1 Δp [mbar] (gemittelt) | Fall 2 Δp [mbar] | Fall 2 Δp [mbar] (gemittelt) |
|--------------|----------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 90 | 1 | 580,0 | 587,7 | 357,5 | 365,2 |
| | 2 | 597,0 | | 374,3 | |
| | 3 | 586,1 | | 363,9 | |
| 80 | 1 | 669,5 | 674,7 | 394,9 | 399,9 |
| | 2 | 680,8 | | 405,7 | |
| | 3 | 673,6 | | 399,0 | |
| 70 | 1 | 714,8 | 718,7 | 411,6 | 415,3 |
| | 2 | 723,4 | | 419,7 | |
| | 3 | 718,0 | | 414,6 | |
| 60 | 1 | 742,9 | 746,1 | 421,2 | 424,1 |
| | 2 | 749,9 | | 427,6 | |
| | 3 | 745,5 | | 423,6 | |

Auch bei 25 % Ammoniaklösung sind die berechneten Überdrücke Δp für die Annahme von Fall 1 (Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks beim Befüllen) höher als für Fall 2 (Annahme eines Sättigungszustands beim Befüllen).

Vergleich von Methode 1 (Direkte Druckmessung) und Methode 2 (Berechnung des Überdrucks)

In Tabelle 5.8 ist das Verhältnis K gemäß Gleichung (74) für die beiden Annahmen des Befüllzustands gegenübergestellt.

Tab. 5.8: Verhältnis K der ermittelten Überdrücke nach Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) und Methode 1 (Direkte Druckmessung) (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) [135]

| Füllgrad [%] | K [-] (Fall 1) | K [-] (Fall 2) |
|--------------|------------------|------------------|
| 90 | 1,01 | 0,62 |
| 80 | 1,01 | 0,60 |
| 70 | 1,01 | 0,58 |
| 60 | 1,01 | 0,57 |

In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse von Methode 1 (Direkte Druckmessung) und Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) in Abhängigkeit vom Füllgrad aufgetragen.

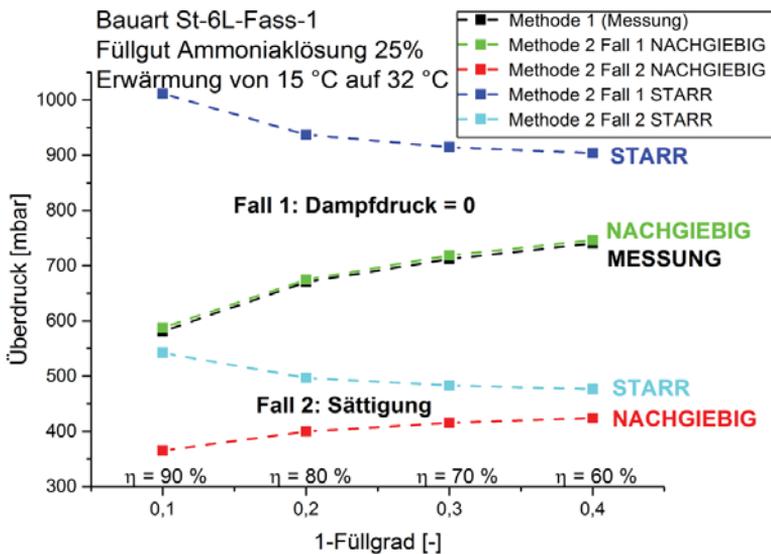


Abb. 5.4: Ergebnisse der direkten Messung des Überdrucks (Methode 1) und der Berechnung des Überdrucks (Methode 2) (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) [135]

Sowohl für die absolut starre Verpackung als auch für die nachgiebige Verpackung liegt das Rechenergebnis des Befüllzustands Fall 2 (Annahme eines Sättigungszustands) jeweils unter Fall 1 (Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks). Dies wird auch an den Faktoren K in Tabelle 5.8 sichtbar. Der Faktor K ist für Fall 1 stets größer als für Fall 2. Da im Fall 1 die maximal mögliche Luftmenge im freien Dampfraum des Prüfmusters eingeschlossen wird, führt dies jeweils zu einem maximalen berechneten Überdruck. Es lässt sich erkennen, dass für die absolut starre Verpackung der Überdruck mit sinkendem Füllgrad sinkt. Für das reale Stahlfass jedoch steigt sowohl für die direkte Messung (Methode 1) als auch für die Berechnung (Methode 2) der Überdruck mit sinkendem Füllgrad an. Dieser Sachverhalt stimmt mit den Beobachtungen von [133] [134] für Bauarten mit „flexiblem Verhalten“ (im folgenden: „relativ flexible Bauarten“) überein. Bei höheren Füllgraden ist der durch die Expansion der Verpackung zusätzlich zur Verfügung stehende Kopfraum im Verhältnis zum Kopfraum zum Zeitpunkt der Abfüllung größer als bei geringen Füllgraden. In „relativ flexiblen Bauarten“ wirkt bei einem hö-

heren Füllgrad die Expansion des Behälters stärker druckmindernd als bei kleinen Füllgraden. Mit zunehmendem Füllgrad wird der durch die Volumenausdehnung der Flüssigphase hervorgerufene Kompressionseffekt im Kopfraum der Verpackung gemindert [133]. [135]

Für den Befüllzustand Fall 2 (Annahme eines Sättigungszustands beim Befüllen) sind die Faktoren K kleiner als 1. Dies zeigt, dass im Fall von 25 % Ammoniaklösung der Fall 2 für den Befüllzustand nicht zu einer sicherheitstechnisch konservativen Abschätzung führt wie bei den bisher untersuchten Versuchsflüssigkeiten. Die Berechnung unter der Annahme von Fall 1 (Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks beim Befüllen), die einen maximalen Luftanteil im Dampfraum bewirkt, führt dagegen zu einer sehr guten Abschätzung der Messwerte. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Größe der relativen Dampfdichte der jeweiligen Versuchsflüssigkeit im Vergleich zu Luft. Zwei der in früheren Untersuchungen (Überblick siehe Abschnitt 5.1) verwendeten Füllgüter verfügen über wesentlich höhere relative Dampfdichten als Luft (Ethanol: 1,6; Dichlormethan: 2,93). Bei diesen Füllgütern ist damit zu rechnen, dass die während der Befüllung freigesetzten Dämpfe im freien Luftraum der Verpackung verbleiben und nicht nach oben entweichen. Hierdurch ist die Annahme des Sättigungszustands (Fall 2) für den Befüllzustand zutreffend. Die relative Dichte von Ammoniakgas beträgt jedoch nur ca. 0,6. Dies kann dazu führen, dass während des Befüllvorgangs freigesetztes Ammoniakgas nach oben entweicht und sich nicht im freien Innenraum der Verpackung ansammeln kann. Dadurch ist für 25 % Ammoniaklösung für den Befüllzustand die Annahme nach Fall 1 (Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks) realistischer. [135]

Der direkte Vergleich zwischen den beiden Versuchssubstanzen Dichlormethan (Abschnitt 5.1.1) und 25 % Ammoniaklösung, die über ein sehr ähnliches Dampfdruckniveau bei den betrachteten Temperaturen verfügen, zeigt folgendes: Dichlormethandämpfe sind wesentlich schwerer als Luft, weswegen für diese Substanz Fall 2 (Annahme eines Sättigungszustands beim Befüllen) zutreffend ist, für 25 % Ammoniaklösung dagegen Fall 1 (Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks). [135]

5.1.3 Messungen mit Wasser

Methode 1 (Direkte Druckmessung)

Abbildung 5.5 zeigt exemplarisch das Ergebnis der Druckmessung in der Dampfphase der Bauart St-6L-Fass-1 in den beiden Prüfmustern beim Füllgrad 70 %. Zusätzliche Kurven stellen die Temperaturen in der Flüssig- und in der Dampfphase der beiden Prüfmuster sowie Temperatur und Luftdruck im Wärmeschrank dar.

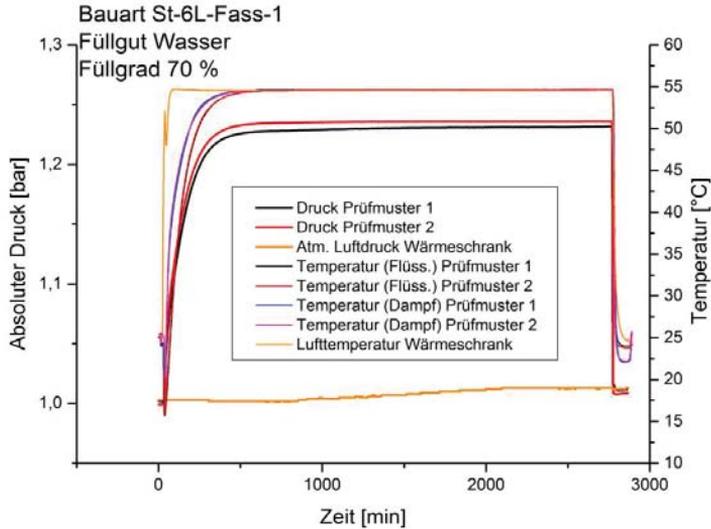


Abb. 5.5: Druck und Temperatur in der Bauart St-6L-Fass-1, Füllgut Wasser, bei der Erwärmung von 15 °C auf 55 °C, Füllgrad 70 % [137]

Tabelle 5.9 stellt die gemessenen maximalen Überdrücke Δp nach Methode 1 (Mittelwert der beiden Prüfmuster) für die beiden untersuchten Bauarten in Abhängigkeit vom Füllgrad dar.

Tab. 5.9: Ergebnisse für Methode 1 (Direkte Druckmessung) bei der Erwärmung von Wasser von 15 °C auf 55 °C, Zusammenfassung für die verschiedenen Füllgrade [137]

| Füllgrad [%] | Δp [mbar] (gemittelt) | |
|--------------|-------------------------------|-----------|
| | St-6L-Fass-1 | St-6L-Kan |
| 95 | 186 | 70,5 |
| 90 | 197 | 82 |
| 80 | 224 | 107 |
| 70 | 228 | 134 |
| 60 | 239 | 140 |
| 50 | - | 154 |
| 40 | - | 164 |
| 30 | 236 | 167 |
| 20 | - | 172 |
| 10 | 240 | 184 |

Für beide Bauarten zeigen die Messwerte des Überdrucks eine steigende Tendenz für kleinere Füllgrade [137].

Methode 2 (Berechnung des Überdrucks)

Für die Berechnung werden die Expansionsfunktionen der beiden Bauarten aus Abschnitt 5.1.1 zugrunde gelegt. Die Ergebnisse der Überdruckberechnung pro Füllgrad sind in Tabelle 5.10 dargestellt. Auch hierbei werden wieder die beiden Fälle für den Befüllzustand unterschieden. Für die absolut starre Verpackung wird der Überdruck für Fall 1 (Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks) nach Gleichung (70) berechnet, für Fall 2 (Annahme eines Sät-

tigungszustands beim Befüllen) nach Gleichung (72). Für die nicht-starren Verpackungen wird der Überdruck für Fall 1 gemäß Gleichung (71), für Fall 2 gemäß Gleichung (73) ermittelt.

Es werden folgende Größen für die Berechnung verwendet. Die Berechnung der Sättigungsdampfdrücke von Wasser erfolgt auf Grundlage der Parameter in [143]. [137]

$$p_0 = 1013 \text{ mbar}$$

$$\eta = 0,95, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,3, 0,1 \text{ (St-6L-Fass-1); } 0,95, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 \text{ (St-6L-Kan)}$$

$$T_1 = 288,15 \text{ K} = 15 \text{ °C}$$

$$T_2 = 328,15 \text{ K} = 55 \text{ °C}$$

$$\Delta T = 40 \text{ K}$$

$$p^{lv}(T_1) = p^{lv}(288,15 \text{ K}) = 17,1 \text{ mbar}$$

$$p^{lv}(T_2) = p^{lv}(328,15 \text{ K}) = 158 \text{ mbar}$$

$$\rho(T_1) = \rho(288,15 \text{ K}) = 999,10 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho(T_2) = \rho(328,15 \text{ K}) = 985,69 \text{ kg/m}^3$$

Die Berechnung des kubischen Expansionskoeffizienten von Wasser anhand Gleichung (32) führt zu $\gamma_{fl} = 0,00034 \text{ 1/K}$.

Tab. 5.10: Ergebnisse für Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) für eine absolut starre Verpackung und für die beiden Bauarten für Wasser bei Erwärmung von 15 °C auf 55 °C für die beiden Befüllzustände Fall 1 (Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck) und Fall 2 (Annahme Sättigungszustand) [137]

| Füllgrad [%] | Absolut starre Verpackung | | St-6L-Fass-1 | | St-6L-Kan | |
|--------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | Fall 1 Δp [mbar] | Fall 2 Δp [mbar] | Fall 1 Δp [mbar] | Fall 2 Δp [mbar] | Fall 1 Δp [mbar] | Fall 2 Δp [mbar] |
| 98 | 2610 | 2550 | 196 | 192 | 45,5 | 44,3 |
| 95 | 701 | 675 | 216 | 209 | 65,6 | 62,7 |
| 90 | 459 | 437 | 234 | 224 | 96,4 | 89,6 |
| 80 | 365 | 344 | 251 | 238 | 138 | 129 |
| 70 | 336 | 316 | 259 | 246 | 165 | 154 |
| 60 | 322 | 303 | 264 | 248 | 183 | 171 |
| 50 | 314 | 295 | 267 | 251 | 196 | 183 |
| 40 | 309 | 289 | 269 | 253 | 205 | 193 |
| 30 | 305 | 286 | 271 | 254 | 213 | 200 |
| 20 | 302 | 283 | 272 | 255 | 219 | 206 |
| 10 | 300 | 281 | 273 | 256 | 224 | 210 |

Wie in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 sind die berechneten Werte für Fall 1 (Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks beim Befüllen) höher als für Fall 2 (Annahme eines Sättigungszustands beim Befüllen). Für die absolut starre Verpackung steigen die berechneten Überdrücke mit steigendem Füllgrad. Für die beiden realen Verpackungsbauarten steigen die Überdrücke mit sinkendem Füllgrad. [137]

Vergleich von Methode 1 (Direkte Druckmessung) und Methode 2 (Berechnung des Überdrucks)

In Tabelle 5.11 ist das Verhältnis K gemäß Gleichung (74) für die beiden Annahmen des Befüllzustands gegenübergestellt.

Tab. 5.11: Verhältnis K der ermittelten Überdrücke nach Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) und Methode 1 (Direkte Druckmessung) (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand)

| Füllgrad [%] | St-6L-Fass-1 | | St-6L-Kan | |
|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | (Fall 1) K [-] | (Fall 2) K [-] | (Fall 1) K [-] | (Fall 2) K [-] |
| 95 | 1,16 | 1,12 | 0,93 | 0,88 |
| 90 | 1,19 | 1,13 | 1,18 | 1,09 |
| 80 | 1,12 | 1,06 | 1,29 | 1,21 |
| 70 | 1,14 | 1,08 | 1,23 | 1,15 |
| 60 | 1,10 | 1,04 | 1,31 | 1,22 |
| 50 | - | - | 1,27 | 1,19 |
| 40 | - | - | 1,25 | 1,18 |
| 30 | 1,15 | 1,08 | 1,28 | 1,20 |
| 20 | - | - | 1,27 | 1,20 |
| 10 | 1,14 | 1,07 | 1,22 | 1,14 |

In Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7 sind die Ergebnisse von Methode 1 (Direkte Druckmessung) und Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) für die beiden Bauarten in Abhängigkeit vom Füllgrad aufgetragen.

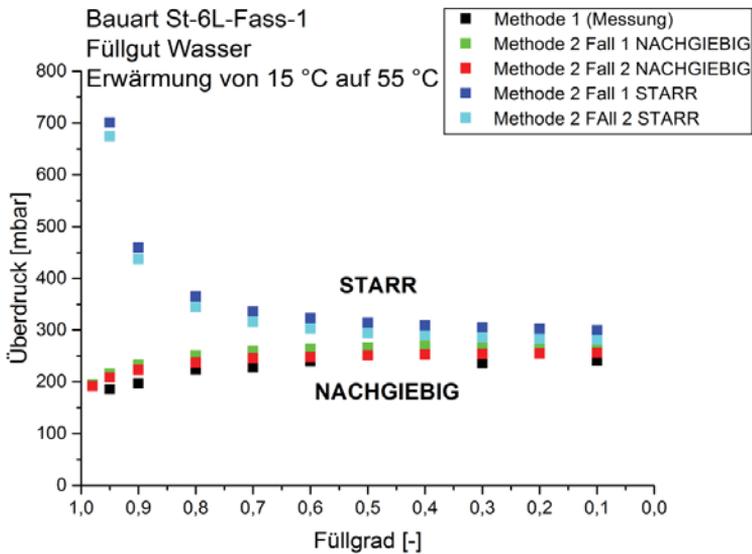


Abb. 5.6: Ergebnisse der direkten Messung des Überdrucks (Methode 1) und der Berechnung des Überdrucks (Methode 2) für Bauart St-6L-Fass-1 (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) [137]

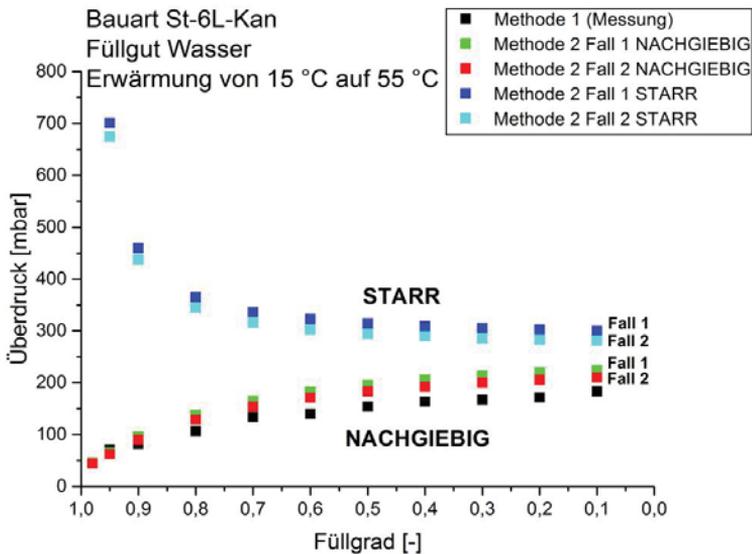


Abb. 5.7: Ergebnisse der direkten Messung des Überdrucks (Methode 1) und der Berechnung des Überdrucks (Methode 2) für Bauart St-6L-Kan (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) [137]

Wie in Tabelle 5.11 sichtbar, sind die Faktoren K für Fall 1 (Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks beim Befüllen) stets größer als für Fall 2 (Annahme eines Sättigungszustands beim Befüllen). Mit Ausnahme des Füllgrads 95 % für die Bauart St-6L-Kan sind die

Faktoren K größer als 1. Beim Druckmesswert für den Füllgrad 95 % (70,5 mbar, siehe Tabelle 5.9) handelt es sich um den kleinsten gemessenen Druck, so dass sich hier die Messabweichung des Druckloggers stärker auswirkt.

Es wird deutlich, dass für das Füllgut Wasser bereits die Annahme für den Befüllzustand nach Fall 2 (Annahme eines Sättigungszustands) zu konservativen Ergebnissen führt. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Elies [133] und Blümel et al. [134] für Methanol, Ethanol und Wasser und den Ergebnissen in Abschnitt 5.1.1 für Dichlormethan überein. Rein formal besitzt Wasserdampf bei der Befülltemperatur 15 °C eine Dampfdichte von ca. 0,75 (ideale Gasgleichung) und ist somit leichter als Luft. Der Partialdruck von Wasserdampf im freien Dampfraum im Befüllzustand wird jedoch dadurch erhöht, dass die Luft nicht trocken ist, sondern bereits Wasserdampf enthält. Ferner wird die von [133] [134] getätigte Aussage bestätigt, dass für „relativ flexible Bauarten“ der Überdruck für geringere Füllgrade ansteigt.

Zur Konkretisierung gilt folgender Zusammenhang: Wenn die relative Expansion der Verpackung geringer ist als die Volumenzunahme der Flüssigkeit, so steigt der Überdruck mit steigenden Füllgraden. Dieses Verhalten ist vergleichbar zu dem einer absolut starren Verpackung. Wenn hingegen die relative Expansion der Verpackung größer ist als die Volumenzunahme der Flüssigkeit, so steigt der Überdruck mit sinkenden Füllgraden. Die Unterscheidung einer Verpackung in „relativ starr“ oder „relativ flexibel“ ist also stets in Relation zur Volumenzunahme der jeweiligen Flüssigkeit zu sehen. [137]

5.1.4 Fazit der Überdruckmessungen

Die Modellgleichungen der Autoren [133] [134] werden um einen weiteren Extremfall für den Befüllzustand erweitert, bei dem die Annahme eines Dampf-Partialdrucks von null im freien Dampfraum zum Zeitpunkt des Verschließens der Verpackung angenommen wird (Gleichung (68)) [5] [135] [137]. Dies führt zu einem Maximalwert der in der Verpackung eingeschlossenen Luftmenge.

Je nach Füllgut und dessen spezifischen Eigenschaften muss eine passende Annahme hinsichtlich des Befüllzustandes getroffen werden (Fall 1: Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks; Fall 2: Annahme eines Sättigungszustands). Die Durchführung eigener Überdruckmessungen (Methode 1) an verschiedenen flüssigen Füllgütern und der Vergleich mit berechneten Überdrücken (Methode 2) zeigt, dass zur Berechnung von Überdrücken in Verpackungen bei flüssigen Gefahrgütern, deren Dämpfe schwerer als Luft sind, die Anwendung von Gleichung (73) zu einer konservativen Abschätzung des Überdrucks in einer Verpackung führt. Die auf diese Weise ermittelten Überdrücke ermöglichen eine realistische Abschätzung der Messwerte.

Die Anwendung dieser Gleichung ist folglich geeignet für die Berechnung des Überdrucks in der Verpackung unter Beförderungsbedingungen gemäß Tabelle 3.2, Berechnungsschritt 3, da für alle in Tabelle 3.1 aufgeführten Füllgüter die Dämpfe schwerer sind als Luft.

Die Anwendung von Gleichung (71) führt hingegen für Dämpfe schwerer als Luft zu einer starken Überschätzung der tatsächlichen Werte und wird daher im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet. Diese Gleichung ist dann geeignet, wenn flüssige Gefahrgüter mit Dämpfen leichter als Luft betrachtet werden.

Der generelle Vorteil der Methode zur Berechnung des Überdrucks (Methode 2) besteht darin, dass im Gegensatz zur direkten Druckmessung (Methode 1) nicht mit gefährlichen Originalfüllgütern hantiert werden muss. Die einzig notwendigen praktischen Versuche bestehen in der Messung der Expansionsfunktion der jeweiligen Verpackungsbauart [133] [5]. Diese Vorge-

hensweise stellt daher einen pragmatischen Ansatz zur Berechnung der Überdrücke dar, die sich beim Transport der in Tabelle 3.1 aufgelisteten 23 gefährlichen Flüssigkeiten einstellen. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

5.2 Bestimmung des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster

Die Bestimmung des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster ist sehr wichtig. Mit Hilfe dieses Wertes wird die Hochrechnung der gemessenen Helium-Leckagerate q_{He} des real vorliegenden Helium-Luft-Gemisches auf eine normierte 100 % Helium-Leckagerate $q_{He,100\%}$ vorgenommen (Gleichung (61)). Die für die Prüfungen eingesetzten Sensoren, der „T-Guard“ (Akkumulationsverfahren) und der „Protec P3000XL“ (Schnüffelprüfung) messen jedoch lediglich den Heliumanteil des aus dem Prüfmuster strömenden Helium-Luft-Gemisches [65].

Grundsätzlich lässt sich der Stoffmengenanteil von Helium im Prüfmuster auf zwei Arten berechnen. Diese werden nachfolgend einzeln vorgestellt und anschließend verglichen.

5.2.1 Berechnung des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster auf Grundlage der hinzudosierten Heliummasse (Weg A)

Für den Massenanteil der Komponente Helium im Helium-Luft-Gemisch im Prüfmuster gilt:

$$\xi_{He} = \frac{M_{He}}{M_{ges}} = \frac{M_{He}}{M_{He} + M_{Luft}} \quad (75)$$

Hierbei ist M_{ges} die Gesamtmasse des Gemischs. Anhand des bekannten freien Luftvolumens des Prüfmusters V_0 , der Raumtemperatur zum Zeitpunkt des Verschließens T_0 und des atmosphärischen Luftdrucks p_0 lässt sich über die ideale Gasgleichung die Anfangsmasse der im Prüfmuster eingeschlossenen Luft vor Beginn der Heliumbefüllung berechnen:

$$M_{Luft} = p_0 \cdot V_0 \cdot \frac{\tilde{M}_{Luft}}{R \cdot T_0} \quad (76)$$

Bei der Heliumbefüllung wird dem Prüfmuster so lange Helium hinzudosiert, bis der gewünschte Soll-Überdruck im Prüfmuster pro Druckstufe erreicht ist. Die hinzudosierte Masse an Helium M_{He} wird vom Display des Massendurchflussreglers „Mass Stream“ (Abschnitt 4.5) abgelesen. Mit M_{Luft} und M_{He} lässt sich aus Gleichung (75) der Massenanteil an Helium im Prüfmuster ξ_{He} berechnen. Die mittlere Molmasse des Helium-Luft-Gemischs \tilde{M}_{ges} errechnet sich zu [144]:

$$\frac{1}{\tilde{M}_{ges}} = \xi_{He} \cdot \frac{1}{\tilde{M}_{He}} + \xi_{Luft} \cdot \frac{1}{\tilde{M}_{Luft}} \quad (77)$$

Die Umrechnung in den gesuchten Stoffmengenanteil von Helium y_{He} im Prüfmuster erfolgt nach (vergleiche Gleichung (53))

$$y_{He} = \frac{\tilde{M}_{ges}}{\tilde{M}_{He}} \cdot \xi_{He} \quad (78)$$

Aufgrund der Hinzudosierung von Helium zur Erreichung der verschiedenen Druckstufen ist der Stoffmengenanteil y_{He} von Helium beim Prüfdruck 500 mbar am höchsten, beim Prüfdruck 100 mbar am niedrigsten. Bezüglich konkreter Werte des Stoffmengenanteils im Prüfmuster können die Tabellen A.7 bis A.26 (Anhang) einen Überblick geben.

5.2.2 Berechnung des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster auf Grundlage des Partialdrucks von Helium im expandierten Prüfmuster (Weg B)

Es werden zwei Zustände unterschieden:

Zustand I: Reine Luft im unexpandierten Prüfmuster zum Zeitpunkt des Verschließens

Zustand II: Helium-Luft-Gemisch im expandierten Prüfmuster nach Befüllen auf Überdruck

Zum Zeitpunkt des Verschließens (Zustand I) befindet sich zunächst nur Luft im Prüfmuster ($p_{Luft,I}$). Durch die Hinzudosierung von Helium wird der gewünschte Prüfüberdruck im Zustand II erreicht. Der Gesamtdruck im Zustand II ist $p_{ges,II}$. Im Zustand II weist die Verpackung durch Expansion ein größeres Volumen auf als im Zustand I ($V_{II} > V_I$). Aus den Vorversuchen zur Bestimmung der Expansionsfunktion [5] lässt sich das bei diesem Prüfüberdruck vorhandene Volumen der Verpackung berechnen (V_{II}).

Für die Partialdrücke der Luft im Zustand I und II gilt (isotherme Expansion)

$$p_{Luft,I} \cdot V_I = p_{Luft,II} \cdot V_{II} \quad (79)$$

Aufgelöst nach dem Partialdruck der Luft im Zustand II folgt

$$p_{Luft,II} = p_{Luft,I} \cdot \frac{V_I}{V_{II}} \quad (80)$$

Das Volumen der expandierten Verpackung im Zustand II lässt sich ausdrücken als [5]

$$V_{II} = V_I \cdot \left(1 + \frac{k}{100}\right) \quad (81)$$

Eingesetzt in Gleichung (80) ergibt sich für den Partialdruck der Luft im expandierten Prüfmuster

$$p_{Luft,II} = p_{Luft,I} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{k}{100}\right)} \quad (82)$$

Der Wert für die relative Expansion k der expandierten Verpackung lässt sich aus den Messwerten erhalten, in denen die relative Expansion der Bauart über dem inneren Überdruck aufgetragen ist (siehe Abschnitt 5.1.1). Der Partialdruck des Heliums im Zustand II lässt sich berechnen nach

$$p_{He,II} = p_{ges,II} - p_{Luft,II} \quad (83)$$

Mit diesem Wert lässt sich der Stoffmengenanteil von Helium im Zustand II berechnen:

$$y_{He} = \frac{p_{He,II}}{p_{ges,II}} \quad (84)$$

5.2.3 Vergleich der beiden Berechnungsmethoden

Der Stoffmengenanteil von Helium im Prüfmuster $y_{He,A}$ (nach Weg A) dient als Bezugswert. Für die relative Abweichung f der Stoffmengenanteile y_{He} der beiden Berechnungsmethoden gilt

$$f = \frac{y_{He,B} - y_{He,A}}{y_{He,A}} \cdot 100 \% \quad (85)$$

Die Werte der mittleren relativen Abweichung \bar{f} am Beispiel der Bauart St-6L-Fass-1 sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

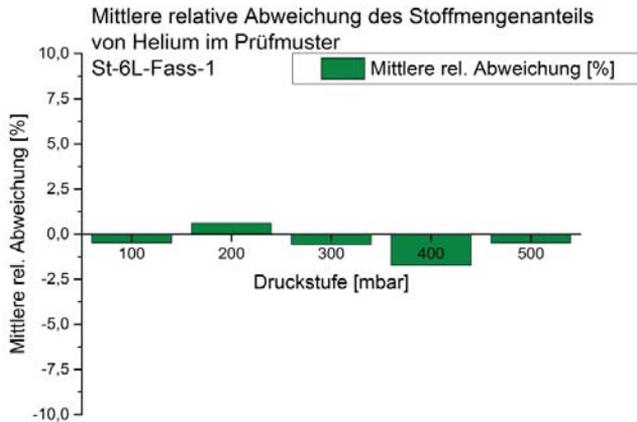


Abb. 5.8: Mittlere relative Abweichung \bar{f} der Berechnung des Stoffmengenanteils im Prüfmuster nach Weg A und Weg B (Bauart St-6L-Fass-1) nach [65]

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Berechnungsverfahren. Der maximale Betrag der mittleren relativen Abweichung \bar{f} für diese Verpackungsbauart beträgt 1,7 % bei der Druckstufe $\Delta p \approx 400$ mbar. Bei den Druckstufen $\Delta p \approx 100$ mbar und $\Delta p \approx 500$ mbar beträgt der Betrag der mittleren Abweichung lediglich 0,47 % [65].

Für den praktischen Gebrauch ist Weg A besser geeignet, da bei jeder Befüllung die hinzudosierte Heliummasse M_{He} vom Massendurchflussregler direkt angegeben wird. Daher wird bei allen Leckageratenmessungen (Kapitel 6) der für die Auswertung benötigte Stoffmengenanteil von Helium y_{He} stets nach Weg A ermittelt. Diese Herangehensweise ist auch für Kunststoffverpackungen geeignet. Denn aufgrund der starken Abhängigkeit ihres Formänderungsverhaltens von der Beanspruchungsgeschwindigkeit [155] kann nicht ausgeschlossen werden, dass sie während der nur wenigen Sekunden andauernden Befüllung mit Helium einen anderen Wert für die relative Volumenausdehnung aufweisen als im Rahmen der Versuche zur Bestimmung der relativen Expansion k , die mehrere Stunden in Anspruch nahm.

5.3 Druckhalteprüfung

Ziel der Druckhalteprüfung ist es, zwei verschiedene Arten von Befüllsystemen der Prüfmuster zu testen: Schottverschraubungen und Autoreifenventile. Hierfür werden verschiedene Bauarten von Gefahrgutverpackungen mit Helium befüllt. Zum einen soll der aufgebrachte Prüfüberdruck über einen definierten Prüfzeitraum möglichst konstant gehalten werden. Zum anderen ist die erzielte Dichtwirkung gegenüber Helium wichtig. Die gemessenen Leckageraten der Verpackungen sollen nicht durch eine zu große Stör-Leckagerate der Befüllsysteme beeinträchtigt werden. Der Versuchsaufbau zur Befüllung der Prüfmuster mit Helium ist in Abbildung 4.30 dargestellt.

Prüfmuster der Bauart St-6L-Fass-2 werden sowohl mit Autoreifenventilen als auch mit Schottverschraubungen zur Befüllung versehen. Das jeweilige Prüfmuster wird bis zu den Überdruckstufen Δp von 100 mbar, 200 mbar, 300 mbar, 400 mbar oder 500 mbar mit Helium beaufschlagt. Im Prüfmuster befindet sich jeweils ein Drucklogger „PR140“ zur Aufzeichnung des Druckverlaufs im Prüfmuster während der Prüfzeit. Das Druckhaltevermögen wird über einen Zeitraum von zwei Minuten geprüft. Die Ergebnisse der Druckhalteprüfung mit Schottver-

schraubungen und mit Autoreifenventilen an der Bauart St-6L-Fass-2 für verschiedene Druckstufen sind in Abbildung 5.9 dargestellt. [65]

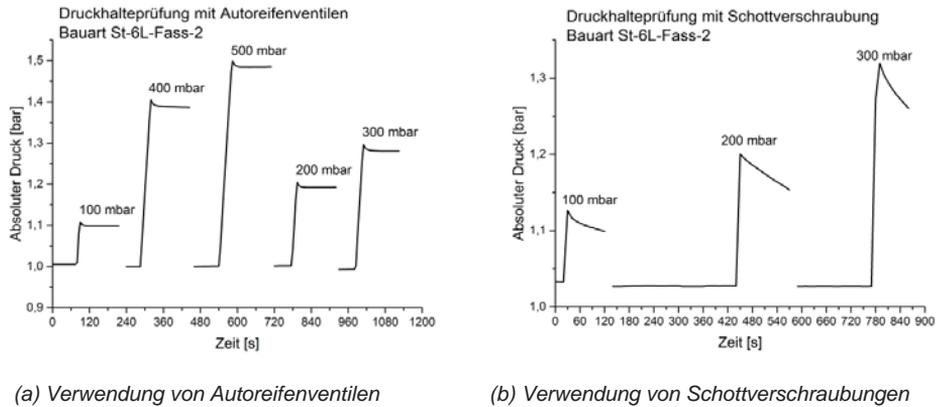


Abb. 5.9: Druckhalteprüfung an der Bauart St-6L-Fass-2 [65] [11]

Es wird deutlich, dass die Autoreifenventile besser zur Aufrechterhaltung des Prüfüberdrucks geeignet sind. Sie halten den aufgebrachten Prüfüberdruck im Prüfmuster über den Prüfzeitraum von zwei Minuten nahezu konstant (maximaler Druckabfall 15 mbar). Sie verfügen über eine elastische Gummiummantelung, die sich sehr gut der Bohrung im Prüfmuster anpasst. Bei den Schottverschraubungen kommt es dagegen innerhalb des Prüfzeitraums zu Druckabfällen von maximal 61 mbar. Die Erklärung liegt in der ungenügenden Abdichtbarkeit der starren Verschraubung in der Bohrung des Prüfmusters begründet. Die durchgeführten Messungen an anderen Bauarten (St-6L-Fass-1, St-6L-Fass-3, St-6L-Kan, Ku-6L-Kan-1 und Ku-6L-Kan-2) bestätigen die gute Eignung der Autoreifenventile zur Befüllung. Ein geringfügiger Druckabfall tritt zwar auf, kann aber auch auf die nachträgliche Ausdehnung der Verpackung zurückzuführen sein. [65] [11]

Auch bei Stahlverpackungen kann es durch die Druckbeaufschlagung im Laufe des Prüfzeitraums möglicherweise zu einer einsetzenden Auswölbung von Ober- und Unterboden sowie Seitenwänden kommen, durch die der Druckabfall mit verursacht wird. Eine klare Zuordnung des gemessenen Druckabfalls zu einer der beiden möglichen Ursachen (Leckagerate der Befüllsysteme oder nicht vorliegende Volumenkonstanz der Verpackung) lässt sich nicht vornehmen. Aus diesem Grund sollte auf die Umrechnung des gemessenen Druckabfalls in eine Leckagerate an dieser Stelle verzichtet werden.

Fazit dieses Vorversuchs ist, dass für die Durchführung von Leckageratenmessungen bei allen Bauarten Autoreifenventile zur Befüllung mit Helium eingesetzt werden. Diese werden im Unterboden eines jeden Prüfmusters installiert, um einen möglichst großen räumlichen Abstand zum Deckelbereich einzuhalten. Auch bei den Bauarten mit Volumina von ca. 60 L und ca. 220 L zeigt sich während der Leckageratenmessungen anhand des Druckloggers in den Verpackungen, dass der aufgebrachte Prüfdruck unter Verwendung der Autoreifenventile gut gehalten wird. Um den geringfügigen Druckabfall aufgrund der Ausdehnung der Verpackung zu kompensieren, wird für die Heliumbefüllung aller Prüfmuster (Kapitel 6) der Soll-Überdruck um 10 mbar erhöht.

5.4 Bestimmung der Verlustrate der Akkumulationskammern

Die Bestimmung der Heliumverlustraten n der verwendeten Prüfkammern ist notwendig, um sie in Form eines Korrekturfaktors $e^{n \cdot \Delta t}$ in die Berechnung der Leckageraten einfließen zu lassen.

Jeder Versuchsaufbau verfügt über eine Reihe von Stellen, an denen das Prüfgas Helium potentiell aus dem Versuchsaufbau verloren gehen kann und somit nicht zum Konzentrationsanstieg in der verwendeten Kammer beiträgt: Hierzu zählen Permeationslecks (siehe Abschnitt 2.2.4), z. B. für Helium durchlässige Kammerdichtungen oder Schläuche zum und vom Detektor. Aber auch Strömungslecks kommen in Frage, z. B. die Kammeranschlüsse der Schläuche, Verbindungsstellen zwischen Schläuchen und Pumpe, Leckstellen an den Trennflächen zwischen Dichtflächen und Dichtmaterial der Kammerdichtungen oder undichte Stellen in der Pumpe selbst. Diese lassen sich einzeln nur schwer quantifizieren und auch nicht vollständig vermeiden, durch Verwendung der von den Herstellern zertifizierten Komponenten jedoch minimieren. Das Potential für eine Heliumpermeation durch Schläuche und Dichtungskomponenten ist insgesamt als niedrig einzustufen, da die Heliumkonzentration innerhalb der Prüfkammer und somit auch in den Schläuchen im Rahmen der fünfminütigen Leckageratenmessungen (Abschnitt 4.3) vom Startwert von etwa 5 ppm auf Werte von maximal 100 ppm (je nach untersuchter Bauart) ansteigt. Ziel ist es, die Gesamtheit dieser unterschiedlichen Lecks in Form einer für den Versuchsaufbau charakteristischen Verlustrate zusammenzufassen.

Als Ausgangspunkt dient die Definition der Luftwechselrate eines Raumes. Diese ist nach VDI 4300-7 [128] definiert als der Quotient aus dem Zuluftvolumenstrom \dot{V} in einen Raum und dem Raumvolumen V_{frei} (Gleichung (39)). Sie kennzeichnet den Austausch des betrachteten Volumens pro Zeiteinheit [9]. In Anlehnung an diese Definition erfolgt die Betrachtung der Prüfkammer als Raum und die Definition der Verlustrate der Kammer.

Die Bestimmung der Heliumverlustrate n wird nach der Konzentrationsabklingmethode nach VDI 4300-7 vorgenommen. Hierzu dient der Versuchsaufbau gemäß Abbildung 4.32 für die 1 L-, 3 L- und 16 L-Akkumulationskammer und gemäß Abbildung 4.34 für die 40 L-Akkumulationskammer, wobei das Prüfmuster kein Helium enthält. Zu Beginn der Messung wird mit Hilfe einer Spritze eine bestimmte Menge Helium in die zu untersuchende Akkumulationskammer injiziert, so dass eine bestimmte Anfangs-Volumenkonzentration von Helium $c_{He,0}$ in der Kammer vorliegt. Es folgt eine Messung der Abklingkurve über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Mit Hilfe des Heliumdetektors „T-Guard“ im Dauermodus wird der Konzentrationsverlauf im Inneren der Kammer aufgezeichnet.

Für die Stoffmengenbilanz der Komponente Helium in der Prüfkammer gilt (vergleiche Gleichung (62))

$$\frac{dN_{He}}{dt} = -\dot{N}_{He,ab} \quad (86)$$

Mit der Stoffmengenkonzentration C_{He} der Komponente Helium und dem austretenden Volumenstrom \dot{V}_{aus} folgt

$$V \cdot \frac{dC_{He}}{dt} = -\dot{V}_{aus} \cdot C_{He} \quad (87)$$

Unter der Annahme einer starren Kammergeometrie und der Inkompressibilität der Luft entspricht der Abluftvolumenstrom \dot{V}_{aus} dem Zuluftvolumenstrom \dot{V} aus Gleichung (39). Somit lässt sich Gleichung (87) umformen in

$$\frac{dC_{He}}{dt} = -n \cdot C_{He} \quad (88)$$

Unter Berücksichtigung der idealen Gasgleichung lässt sich die Stoffmengenkonzentration von Helium C_{He} in eine Volumenkonzentration c_{He} umwandeln:

$$\frac{dc_{He}}{dt} = -n \cdot c_{He} \quad (89)$$

Hieraus folgt

$$\frac{1}{c} \cdot dc_{He} = -n \cdot dt \quad (90)$$

Die Integration vom Beginn t_0 bis zum Ende t_1 der Messung und von der Anfangskonzentration $c_{He,0}$ bis zur Endkonzentration $c_{He,1}$ ergibt

$$\ln c_{He,1} - \ln c_{He,0} = -n \cdot dt \quad (91)$$

Durch Umstellung und Anwendung des Logarithmusgesetzes für Brüche folgt die in VDI 4300-7 [128] angegebene Gleichung

$$n = \frac{1}{t_1 - t_0} \cdot \ln \frac{c_{He,0}}{c_{He,1}} \quad (92)$$

Für jeden Versuchsaufbau werden Wiederholungsmessungen durchgeführt und anschließend in Form einer mittleren Verlustrate zusammengefasst. Der Mittelwert der Verlustrate der jeweiligen Kammer fließt in den Korrekturfaktor $e^{n \cdot \Delta t}$ für die Berechnung der Leckagerate im Akkumulationsverfahren ein (Gleichung (64)).

5.4.1 3 L-Akkumulationskammer

Für den Versuchsaufbau unter Verwendung der 3 L-Akkumulationskammer (Abschnitt 4.6.1) werden sechs Einzelmessungen durchgeführt. Abbildung 5.10 zeigt eine exemplarische Abklingkurve. Tabelle A.3 (Anhang) listet die Einzelergebnisse auf.

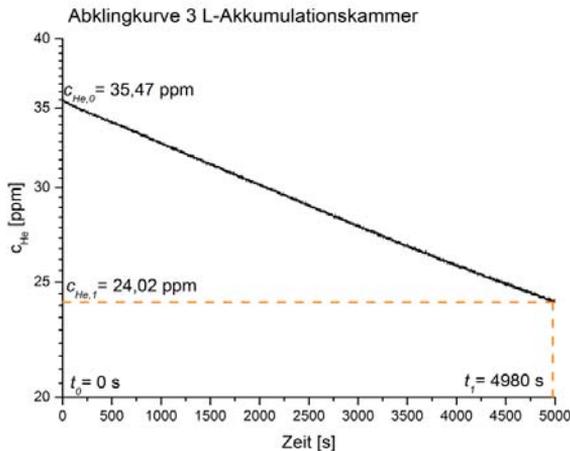


Abb. 5.10: Exemplarische Abklingkurve der 3 L-Akkumulationskammer

Die gemittelte Verlustrate der 3 L-Kammer n beträgt $0,27 \text{ h}^{-1}$ mit einer Messunsicherheit $u_n = \pm 9,33 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1} = \pm 2,59 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Die Messunsicherheit u_n wird durch Anwendung des linearen Fehlerfortpflanzungsgesetzes (Gleichung (106) auf Gleichung (92)) erhalten. [65]

5.4.2 40 L-Akkumulationskammer

Für den Versuchsaufbau unter Einsatz der 40 L-Akkumulationskammer (Abschnitt 4.6.2) werden neun Einzelmessungen durchgeführt. Hierbei wird das innere freie Volumen V variiert, so dass sich drei unterschiedliche Beladungszustände der Kammer ergeben. Denn bei den späte-

ren Leckageratenmessungen ändert sich das innere freie Volumen der Kammer in Abhängigkeit von der in die Akkumulationskammer eingebrachten Verpackungsbauart. Es werden folgende drei Zustände geprüft: Freies Kammervolumen $V = 41,31$ L, $30,31$ L und $19,31$ L. Hierdurch wird der relevante Bereich des freien Kammervolumens abgedeckt. Abbildung 5.11 zeigt eine exemplarische Abklingkurve. Tabelle A.4 (Anhang) listet die Einzelergebnisse auf.

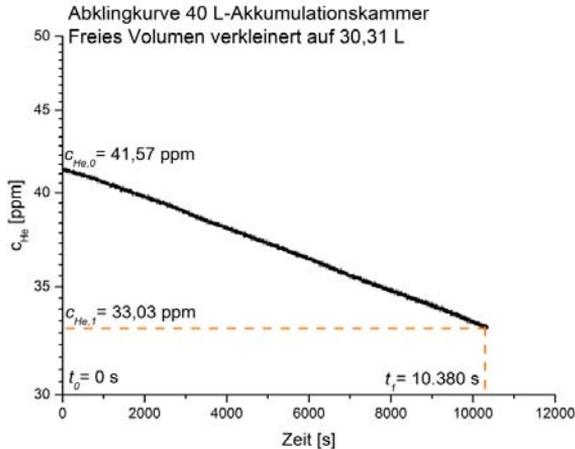


Abb. 5.11: Exemplarische Abklingkurve der 40 L-Akkumulationskammer

Eine Übersicht der gemittelten Verlustraten der 40 L-Kammer in Abhängigkeit vom freien Kammervolumen V ist in Tabelle 5.12 gegeben.

Tab. 5.12: Gemittelte Verlustraten der 40 L-Kammer [65]

| Freies Kammervolumen V [L] | Gemittelte Verlustrate n [h^{-1}] | Messunsicherheit u_n [h^{-1}] |
|------------------------------|--|--|
| 19,31 | 0,136 | +/- 0,000611 |
| 30,31 | 0,074 | +/- 0,000505 |
| 41,31 | 0,045 | +/- 0,000507 |

Abbildung 5.12 zeigt die Einzelmesswerte und die gemittelten Verlustraten in Abhängigkeit vom reziproken freien Kammervolumen.

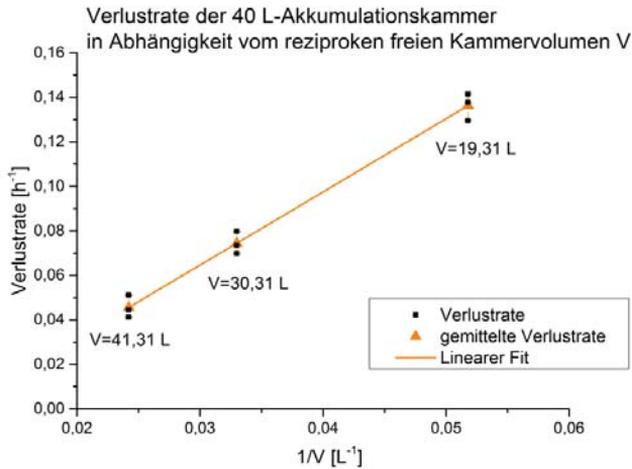


Abb. 5.12: Verlustrate n der 40 L-Akkumulationskammer in Abhängigkeit vom reziproken freien Kammervolumen

Im untersuchten Bereich des freien Volumens besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Verlustrate der Kammer und dem reziproken freien Kammervolumen. Unter Einbeziehung von Gleichung (39) und Gleichung (87) bedeutet das, dass der Abluftvolumenstrom \dot{V} aus der Kammer in diesem Bereich konstant ist. Dies ist plausibel, da sich an der äußeren Geometrie der Kammer und somit an den dort vorhandenen potentiellen Leckstellen durch die Verkleinerung des inneren Kammervolumens nichts ändert.

5.4.3 1 L-Akkumulationskammer

Für den Versuchsaufbau unter Verwendung der 1 L-Akkumulationskammer (Abschnitt 4.6.3) werden drei Einzelmessungen durchgeführt. Die Präparierung der Kammer mit dem Ventilator zur Homogenisierung und das Abkleben von Fügstellen entspricht den späteren Prüfbedingungen bei der Helium-Dichtheitsprüfung. Abbildung 5.13 zeigt eine exemplarische Abklingkurve. Tabelle A.5 (Anhang) listet die Einzelergebnisse auf.

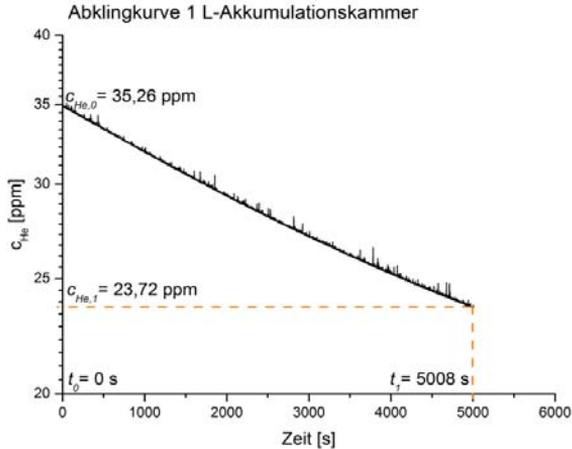


Abb. 5.13: Exemplarische Abklingkurve der 1 L-Akkumulationskammer

Die gemittelte Verlustrate der 1 L-Kammer beträgt $0,28 \text{ h}^{-1}$ mit einer Messunsicherheit $u_{\eta} = \pm 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1} = \pm 3,9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Die Messunsicherheit u_{η} wird durch Anwendung des linearen Fehlerfortpflanzungsgesetzes (Gleichung (106) auf Gleichung (92)) erhalten.

5.4.4 16 L-Akkumulationskammer

Für den Versuchsaufbau unter Verwendung der 16 L-Akkumulationskammer (Abschnitt 4.6.4) werden vier Einzelmessungen durchgeführt. Die Präparierung der Kammer mit den Ventilatoren zur Homogenisierung und dem Ableben von Fügestellen entspricht den späteren Prüfbedingungen bei der Helium-Dichtheitsprüfung. Abbildung 5.14 zeigt eine exemplarische Abklingkurve. Tabelle A.6 (Anhang) listet die Einzelergebnisse auf.

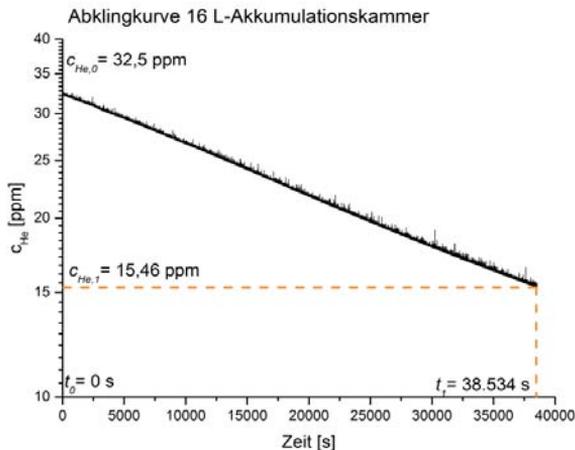


Abb. 5.14: Exemplarische Abklingkurve der 16 L-Akkumulationskammer

Die gemittelte Verlustrate der 16 L-Kammer beträgt $0,057 \text{ h}^{-1}$ mit einer Messunsicherheit $u_n = \pm 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1} = \pm 8,45 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Die Messunsicherheit u_n wird durch Anwendung des linearen Fehlerfortpflanzungsgesetzes (Gleichung (106) auf Gleichung (92)) erhalten.

5.5 Maßnahmen zur Abdichtung der Befüllventile

Bei der Durchführung der Leckageratenmessungen können unerwünschte Störleckageraten auftreten. Hierzu zählt zum einen die Permeation des Prüfgases Helium durch durchlässige Teile des Prüfobjekts. Hierauf wird in Abschnitt 5.7 eingegangen. Beim vorliegenden Versuchsaufbau treten nach dem Befüllen Störleckageraten durch Autoreifenventile und Absperrhähne auf [11]. Diese haben zwei ungünstige Auswirkungen: Durch die unkontrollierte Freisetzung von Helium aus diesen Befüllvorrichtungen kann es im Prüfbereich zu einer Anreicherung mit Helium kommen, wodurch die Helium-Untergrundkonzentration im Laufe eines Messtages ansteigt. Auch durch Lüftungsmaßnahmen des Prüfbereichs zwischen den einzelnen Messungen kann dies nicht vollständig verhindert werden. Zum anderen wird die Durchführung der Schnüffelpfprüfung durch diese Störleckagerate beeinträchtigt, vor allem bei den Prüfmustern der Baugröße $V_{verp} \approx 6 \text{ L}$. Diese Störleckagerate der Befüllventile gilt es daher zu minimieren.

5.5.1 Einsatz einer Plexiglashaube

Für die 6 L-Stahlfässer St-6L-Fass-1, St-6L-Fass-2 und St-6L-Fass-3 wird zur Reduzierung der Störleckageraten durch Autoreifenventile und Absperrhähne eine Plexiglashaube (PMMA) konstruiert und gefertigt. Nach der Befüllung des Prüfmusters mit Helium wird zunächst der Bereich um die Autoreifenventile und Absperrhähne mit einem Flachbeutel aus Aluminiumverbundfolie umhüllt (Spezifikationen siehe Abschnitt 4.6.2). Der Flachbeutel wird mit Aluminiumklebeband am Prüfmuster fixiert und abgedichtet. Anschließend wird die Plexiglashaube über den Flachbeutel gestülpt und ebenfalls mit Aluminiumklebeband befestigt und abgedichtet. Abbildung 5.15 zeigt exemplarisch ein präpariertes Prüfmuster der Bauart St-6L-Fass-1. [65]

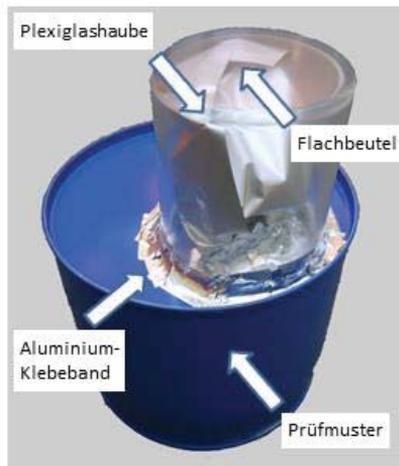


Abb. 5.15: Reduzierung von Störleckageraten durch Plexiglashaube

5.5.2 Einsatz von Flachbeuteln aus Aluminiumverbundfolie

Um bei allen anderen Bauarten den Störeinfluss der Leckagerate der Befüllvorrichtung zu vermindern, werden zunächst die Autoreifenventile mit den daran angebrachten Absperrhähnen nach der Befüllung des Prüfmusters mit Helium durch einen Flachbeutel aus Aluminiumver-

bundfolie (Spezifikationen siehe Abschnitt 4.6.2) abgedichtet. Der Flachbeutel wird mit Hilfe von Aluminiumklebeband am Unterboden des Prüfmusters befestigt.

Bei den 6 L-Bauarten St-6L-Kan, Ku-6L-Kan-1 und Ku-6L-Kan-2 wird zusätzlich das gesamte Prüfmuster in einen weiteren, größeren Aluminiumbeutel gegeben. Zur Messung der Deckelleckagerate wird dieser mit Aluminiumklebeband am Prüfmuster fixiert und abgedichtet, so dass nur der Deckelbereich frei bleibt (Abbildung 5.16 (a)). Das so vorbereitete Prüfmuster wird anschließend in die 40 L-Prüfkammer gelegt. Für die Schnüffelprüfung wird der Aluminiumbeutel lediglich über den Unterboden gezogen und mit Aluminiumklebeband abgedichtet. Dies hat jedoch zur Folge, dass bei der Bauart St-6L-Kan der Unterbodenfalz nicht im Schnüffelverfahren geprüft werden kann. Etwa das untere Drittel des Prüfmusters ist vom Aluminiumbeutel bedeckt (Abbildung 5.16 (b)). Der Oberbodenfalz und der größte Bereich der Seitennähe können hingegen abgesehen werden.



(a) Zur Messung der Deckelleckagerate [65]



(b) Für die Schnüffelprüfung

Abb. 5.16: Präpariertes Prüfmuster der Bauart St-6L-Kan

5.6 Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster

Für die Durchführung einer Leckageratenmessung ist es wichtig, dass im Fall der Anwendung eines verdünnten Prüfgases dieses im Prüfmuster ausreichend homogenisiert wird, um eine gleichmäßige Prüfgasleckagerate zu erhalten. Im vorliegenden Fall wird im Rahmen der Befüllung der Prüfmuster mit Helium das Prüfgas Helium zur bereits im Prüfmuster vorhandenen Luft so lange hinzudosiert, bis der gewünschte Prüfüberdruck erreicht ist (Abschnitt 4.5). Zur Überprüfung der ausreichenden Homogenisierung des Luft-Helium-Gemischs im Prüfmuster werden zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt.

5.6.1 Probenahme aus dem befülltem Prüfmuster und Analyse durch den Heliumdetektor

Das Ziel eines diskontinuierlichen Mischungsprozesses ist das Erreichen eines vorgegebenen Mischungsgrades oder einer Mischgüte M . Diese Größe ist definiert als [66]

$$M = 1 - \delta \quad (93)$$

Hierunter ist der Abbau zeitlicher und räumlicher Inhomogenitäten einer skalaren Größe, z. B. der Konzentration oder der Temperatur, bis auf einen angestrebten Wert zu verstehen [66]. Der Mischungsgrad M hängt folglich von der gewählten relativen Abweichung δ von der Endkonzentration ab [65]. Die Zeit zum Erreichen dieses Zustandes wird als Misch- oder Homogenisierungszeit θ bezeichnet [66].

Im vorliegenden Fall wird die Homogenisierung als ausreichend angesehen, wenn die Abweichung des berechneten Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster auf Grundlage des gemessenen Heliumkonzentrationsanstiegs in der 40 L-Akkumulationskammer maximal $\pm 10\%$ ($\delta = 0,1$) des Soll-Stoffmengenanteils (Weg A, siehe Abschnitt 5.2.1) beträgt. Dies gilt gemäß [128] in der Praxis als tolerabler Wert für lokale Konzentrationsabweichungen. Hieraus folgt nach [66] ein Mischungsgrad von $M = 0,9$ (90 %). [65]

Bauarten mit ca. 6 L Volumen

Als Repräsentant für diese Baugröße kommt ein mit einer Kanüle und einem Absperrhahn präpariertes Prüfmuster der Bauart St-6L-Fass-1 zum Einsatz. In diesem Prüfmuster befindet sich der in Tabelle 4.5 aufgeführte Ventilator „Mighty Mini Blower“ (Typ UB5U3-700) mit einem Sollvolumenstrom von 17,8 L/min.

Die Kanüle zur Probenahme des Helium-Luft-Gemischs aus dem Prüfmuster ist in dessen Oberboden eingeklebt und befindet sich somit gegenüber den Autoreifenventilen zur Befüllung mit Helium. Durch diese Positionierung kann eine Probe aus dem Bereich des Prüfmusters gezogen werden, welcher am weitesten von den Befüllventilen entfernt liegt und somit für die Überprüfung der Homogenisierung den ungünstigsten Fall darstellt. Das Prüfmuster wird nacheinander mit den fünf Druckstufen $\Delta p \approx 100$ mbar bis $\Delta p \approx 500$ mbar beaufschlagt. Nach einer Homogenisierungszeit von 30 s wird über den Absperrhahn die erste Gasprobe aus dem Prüfmuster entnommen. Zur Probenahme wird ein am Absperrhahn befestigter metallbeschichteter Luftballon verwendet. Durch kurzes Öffnen des Absperrhahns wird dieser mit dem Helium-Luft-Gemisch aus dem Prüfmuster befüllt. Das Helium-Luft-Gemisch wird dabei vom jeweiligen Überdruck im Prüfmuster auf atmosphärischen Druck entspannt. Der Stoffmengenanteil ändert sich nicht. Mit einer Gasspritze (Firma Hamilton, Modell „1025 TLL Syringe“, 25 mL, Nr. 82520) wird der Ballon angestochen und eine Gasprobe gezogen. Der Luftballon gewährleistet eine Probenahme bei Umgebungsdruck und verhindert das Einsaugen von Fremdluft [46]. Nach jeder Probenahme wird der Absperrhahn des Prüfmusters wieder geschlossen, um den restlichen Überdruck im Prüfmuster zu halten. [65]

Die für die Versuche genutzte Bauart St-6L-Fass-1 verfügt über ein inneres Volumen von ca. 7,2 L, so dass unter Berücksichtigung des Sollvolumenstroms des Ventilators von 17,8 L/min theoretisch nach 30 s von einer ausreichenden Homogenisierung ausgegangen werden kann. Alle weiteren Proben werden im Intervall von ca. 60 s entnommen. Pro Druckstufe wird aus dem Luftballon mit der Gasspritze eine Gasprobe mit einem Volumen V_{Spritze} von 5 mL ($\Delta p \approx 100$ mbar) bzw. 2,5 mL ($\Delta p \approx 200$ mbar bis $\Delta p \approx 500$ mbar) gezogen. Die entnommene Probe wird über eine Injektionskanüle, die in die 40 L-Prüfkammer (Abbildung 4.34) eingebaut ist, in diese injiziert. Anschließend wird die Öffnung der Kanüle verschlossen. Der durch die Injektion des Helium-Luft-Gemischs resultierende Konzentrationsanstieg in der Kammer wird vom Heliumdetektor „T-Guard“ gemessen. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt. Abbildung 5.17 (a) zeigt das präparierte Prüfmuster, Abbildung 5.17 (b) das Vorgehen bei der Probenahme mit Luftballon und Spritze. [65]



(a) Mit Kanüle und Absperrhahn präpariertes Prüfmuster [65]



(b) Probenahme mit Luftballon und Spritze [65]

Abb. 5.17: Probenahme aus befülltem Prüfmuster

Es werden zwei Zustände unterschieden:

Zustand I: Helium-Luft-Gemisch bei Soll-Überdruck im Prüfmuster

Zustand II: Helium-Luft-Gemisch nach Entspannung auf Umgebungsdruck im Ballon

Im Zustand I gilt für den Stoffmengenanteil der Komponente Helium $y_{He,I}$:

$$y_{He,I} = \frac{p_{He,I}}{p_{ges,I}} = \frac{N_{He}}{N_{ges}} \quad (94)$$

Im Zustand II liegt lediglich ein veränderter Gesamtdruck vor, die Zusammensetzung des Gasgemischs bleibt dabei jedoch konstant. Für den Stoffmengenanteil von Helium $y_{He,II}$ folgt:

$$y_{He,II} = \frac{N_{He}}{N_{ges}} = y_{He,I} = y_{He} \quad (95)$$

Bei der Entnahme einer Gasprobe mit der Probenahmespritze aus dem entspannten Gasgemisch (Zustand II) entspricht der Stoffmengenanteil in der Probenahmespritze y_{He} folglich dem Stoffmengenanteil im unter Überdruck gesetzten Prüfmuster $y_{He,I}$ (Zustand I). Für den Zusammenhang zwischen dem Stoffmengenanteil von Helium y_{He} und der Stoffmengenkonzentration von Helium C_{He} in der Probenahmespritze gilt [144]:

$$y_{He} = \frac{C_{He}}{C} \quad (96)$$

Aufgelöst nach C_{He} folgt:

$$C_{He} = y_{He} \cdot C = y_{He} \cdot \frac{p_{atm}}{R \cdot T} \quad (97)$$

Das Helium-Luft-Gemisch liegt im Ballon (Zustand II) bei p_{atm} vor und somit auch in der Probenahmespritze. In der entnommenen Probe mit dem Volumen $V_{Spritze}$ ist eine bestimmte Stoffmenge an Helium enthalten. Für diese Stoffmenge $N_{He,Spritze}$ gilt der Zusammenhang:

$$N_{He,Spritze} = C_{He} \cdot V_{Spritze} \quad (98)$$

Diese Stoffmenge wird in die Akkumulationskammer injiziert, in der ebenfalls p_{atm} herrscht. Es wird die Annahme getroffen, dass die gesamte initial in der Probenahmespritze enthaltene Stoffmenge $N_{He,Spritze}$ vollständig im Innern der Akkumulationskammer ankommt (Vernachlässigung von Heliumverlusten aus der Spritze und bei der Injektion in die Kammer). Diese Stoffmenge hat bei Umgebungsbedingungen (mit Umgebungsdruck p_{atm} in der Spritze und der Akkumulationskammer) folgendes Volumen:

$$V_{He} = \frac{N_{He,Spritze} \cdot R \cdot T}{p_{atm}} \quad (99)$$

Die Hinzudosierung dieses Volumens an Helium V_{He} in die Akkumulationskammer mit dem freien Volumen V_{Kammer} führt dort zu einem bestimmten Anstieg der Volumenkonzentration von Helium Δc_{He} . Diese Nomenklatur für die Volumenkonzentration von Helium in der Prüfkammer ist der DIN EN ISO 13185 [89] entommen (siehe Gleichung (60)).

$$\Delta c_{He} = \frac{V_{He}}{V_{Kammer}} \quad (100)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (99), (98) und (97) in Gleichung (100) und Kürzen folgt für den Konzentrationsanstieg in der Kammer:

$$\Delta c_{He} = y_{He} \cdot \frac{V_{Spritze}}{V_{Kammer}} \quad (101)$$

Aufgelöst nach dem Stoffmengenanteil im Prüfmuster ($y_{He,I} = y_{He}$, siehe Gleichung (95)) resultiert:

$$y_{He} = \Delta c_{He} \cdot \frac{V_{Kammer}}{V_{Spritze}} \quad (102)$$

Aus dem gemessenen Konzentrationsanstieg von Helium in der 40 L-Kammer Δc_{He} pro Injektion lässt sich also der im Prüfmuster an der Entnahmestelle herrschende Ist-Stoffmengenanteil von Helium y_{He} berechnen.

Abbildung 5.18 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Volumenkonzentration von Helium c_{He} in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster für die Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar. Abbildung 5.19 zeigt die daraus berechneten Ist-Stoffmengenanteile y_{He} im Prüfmuster und die Grenzwerte für die Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar. Der nach Weg A berechnete Stoffmengenanteil von Helium im Prüfmuster (Abschnitt 5.2.1) ist durch eine rote horizontale Linie dargestellt und wird als „Soll-Stoffmengenanteil“ bezeichnet. Der „Ist-Stoffmengenanteil“ kennzeichnet den berechneten Stoffmengenanteil auf Basis des gemessenen Helium-Konzentrationsanstiegs in der 40 L-Akkumulationskammer gemäß Gleichung (102) und wird als schwarze Linie dargestellt. Die Messunsicherheit jedes „Ist-Stoffmengenanteils“ ist als schwarzer Fehlerbalken aufgetragen. Auf die Berechnung von Messunsicherheiten wird in Abschnitt 5.8 eingegangen. Die zwei grünen Linien symbolisieren die Grenzwerte der zulässigen Abweichung des Ist-Stoffmengenanteils vom Soll-Stoffmengenanteil von maximal +/- 10 % und werden als „oberer / unterer Grenzwert (+/- 10 %)“ bezeichnet. [65]

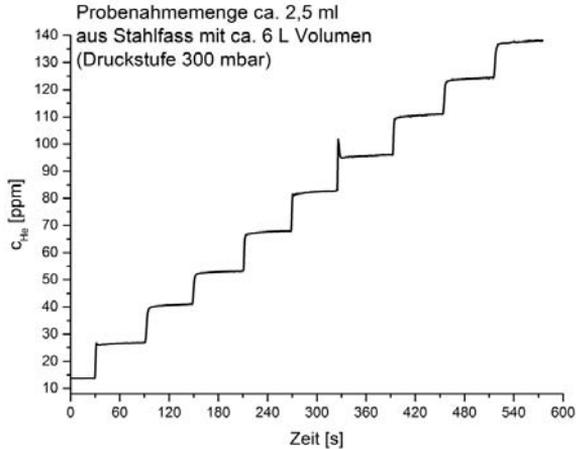


Abb. 5.18: Zeitlicher Verlauf der Heliumkonzentration in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster (ca. 6 L), Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar [65]

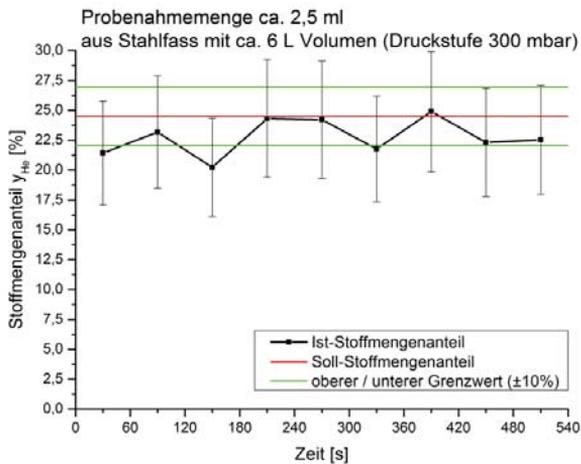


Abb. 5.19: Zeitlicher Verlauf des Stoffmengenanteils im Prüfmuster (ca. 6 L), Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar [65] [11]

Für die Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar werden neun Proben des Helium-Luft-Gemischs aus dem befüllten Prüfmuster entnommen und in die 40 L-Prüfkammer injiziert. Der Soll-Stoffmengenanteil für diese Befüllung beträgt ca. 24,5 % (Abbildung 5.19). Es ist ersichtlich, dass ohne Berücksichtigung der Messunsicherheiten bei der ersten Probenentnahme nach 30 s noch keine ausreichende Homogenisierung erreicht ist, jedoch nach 90 s. Der Ist-Stoffmengenanteil liegt hier bei ca. 23,2 % und weist damit eine relative Abweichung zum „Soll-Stoffmengenanteil“ von -5,4 % auf. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit des Ist-Stoffmengenanteils ist eine ausreichende Homogenisierung bereits nach 30 s erreicht (Messunsicherheit des Ist-Stoffmengenanteils: ca. $\pm 4,3$ %). Alle folgenden Injektionen führen zu einem Ist-Stoffmengenanteil innerhalb oder sehr nahe der Grenzwerte. Die Ursache für eine negative Abweichung des Ist- vom Soll-Stoffmengenanteil kann neben einer unzureichenden Homogenisierung auch in einer zu geringen Probenahmemenge $V_{Spritze}$ aufgrund des Ab-

lesefehlers (Parallaxenfehlers) der Glasspritzenskala liegen. Auch Heliumverluste aus der Spritze oder während der Injektion des Helium-Luft-Gemischs in die Kammer können dafür verantwortlich sein. Eine positive Abweichung kann aus einer zu hohen Probenahmemenge in der Spritze aufgrund des Ablesefehlers der Skala resultieren. [65]

Die Ist-Stoffmengenanteile, die Soll-Stoffmengenanteile und die Messunsicherheiten der Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar und der weiteren Druckstufen von $\Delta p \approx 100$ mbar bis $\Delta p \approx 500$ mbar sind im Anhang aufgeführt (Tabelle A.7 bis A.11). [65]

Das Fazit der Homogenisierungsversuche durch Probenahme aus dem befüllten Prüfmuster mit ca. 6 L Volumen ist, dass unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten der Ist-Stoffmengenanteile bei allen fünf Druckstufen eine ausreichende Homogenisierung bereits nach einer Homogenisierungszeit $\theta \approx 30$ s nachgewiesen werden kann. [65]

Bauarten mit ca. 60 L Volumen (Stahlfass)

Als Repräsentant für diese Baugröße kommt ein mit einer Kanüle und einem Absperrhahn präpariertes Prüfmuster der Bauart St-60L-Fass-1 zum Einsatz. In diesem Prüfmuster befinden sich drei der in Tabelle 4.5 aufgeführte Ventilatoren des Typs „Panasonic ASFN 40790 Axiallüfter“ mit einem Sollvolumenstrom von ca. 170 L/min. Hiermit müsste sich theoretisch innerhalb des Prüfmusters mit einem Volumen von ca. 60 L bereits innerhalb eines Zeitraums kleiner 10 s eine ausreichende Homogenisierung einstellen.

Verfahren und Durchführung der Versuche entsprechen denen für die 6 L-Verpackungen. Pro Druckstufe wird aus dem Luftballon mit der Gasspritze eine Gasprobe mit einem Volumen $V_{Spritze}$ von 5 mL ($\Delta p \approx 100$ mbar) bzw. 2,5 mL ($\Delta p \approx 200$ mbar bis $\Delta p \approx 500$ mbar) gezogen.

Abbildung 5.20 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Volumenkonzentration von Helium c_{He} in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster für die Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar. Abbildung 5.21 zeigt die daraus berechneten Ist-Stoffmengenanteile y_{He} , den Soll-Stoffmengenanteil von Helium und die Grenzwerte für die Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar. Der Soll-Stoffmengenanteil beträgt ca. 9,7 %.

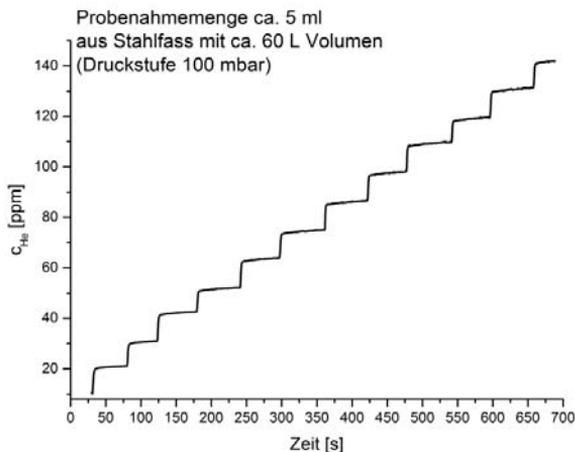


Abb. 5.20: Zeitlicher Verlauf der Heliumkonzentration in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster (ca. 60 L, Stahl), Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar

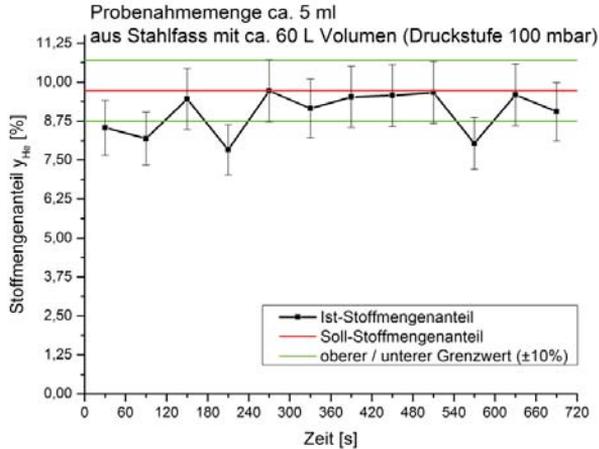


Abb. 5.21: Zeitlicher Verlauf des Stoffmengenanteils im Prüfmuster (ca. 60 L, Stahl), Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar

Die Ist-Stoffmengenanteile, die Soll-Stoffmengenanteile und die Messunsicherheiten der Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar und der weiteren Druckstufen von $\Delta p \approx 100$ mbar bis $\Delta p \approx 500$ mbar sind im Anhang aufgeführt (Tabelle A.12 bis A.16).

Das Fazit der Homogenisierungsversuche durch Probenahme aus dem befüllten Prüfmuster mit ca. 60 L Volumen (Stahl) ist, dass unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten der Ist-Stoffmengenanteile bei allen fünf Druckstufen eine ausreichende Homogenisierung bereits nach einer Homogenisierungszeit $\theta \approx 30$ s nachgewiesen werden kann.

Bauarten mit ca. 60 L Volumen (Kunststoffkanister)

Als Repräsentant für diese Baugröße kommt ein mit einer Kanüle und einem Absperrhahn präpariertes Prüfmuster der Bauart Ku-60L-Kan zum Einsatz. In diesem Prüfmuster befinden sich vier der in Tabelle 4.5 aufgeführten Ventilatoren des Typs „SEPA MFB30E05 Axiallüfter“ mit einem Sollvolumenstrom von ca. 63 L/min. Hiermit müsste sich theoretisch innerhalb des Prüfmusters mit einem Volumen von ca. 60 L bereits innerhalb eines Zeitraums kleiner 15 s eine ausreichende Homogenisierung einstellen.

Verfahren und Durchführung der Versuche entsprechen denen für die 6 L-Verpackungen. Pro Druckstufe wird aus dem Luftballon mit der Gasspritze eine Gasprobe mit einem Volumen V_{Spritze} von 5 mL ($\Delta p \approx 100$ mbar) bzw. 2,5 mL ($\Delta p \approx 200$ mbar bis $\Delta p \approx 500$ mbar) gezogen.

Abbildung 5.22 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Volumenkonzentration von Helium c_{He} in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster für die Druckstufe $\Delta p \approx 400$ mbar. Abbildung 5.23 zeigt die daraus berechneten Ist-Stoffmengenanteile y_{He} , den Soll-Stoffmengenanteil von Helium und die Grenzwerte für die Druckstufe $\Delta p \approx 400$ mbar. Der Soll-Stoffmengenanteil beträgt ca. 32,5 %.

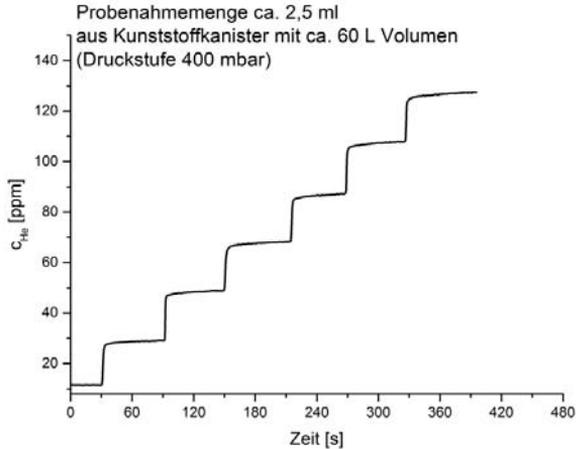


Abb. 5.22: Zeitlicher Verlauf der Heliumkonzentration in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster (ca. 60 L, Kunststoff), Druckstufe $\Delta p \approx 400$ mbar

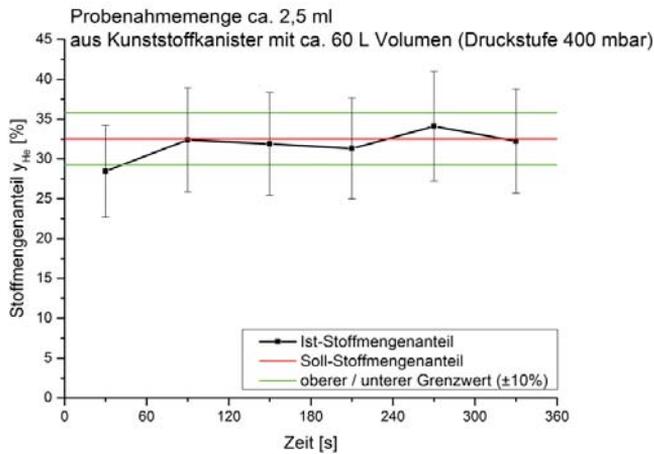


Abb. 5.23: Zeitlicher Verlauf des Stoffmengenanteils im Prüfmuster (ca. 60 L, Kunststoff), Druckstufe $\Delta p \approx 400$ mbar

Die Ist-Stoffmengenanteile, die Soll-Stoffmengenanteile und die Messunsicherheiten der Druckstufe $\Delta p \approx 400$ mbar und der weiteren Druckstufen von $\Delta p \approx 100$ mbar bis $\Delta p \approx 500$ mbar sind im Anhang aufgeführt (Tabelle A.17 bis A.21).

Das Fazit der Homogenisierungsversuche durch Probenahme aus dem befüllten Prüfmuster mit ca. 60 L Volumen (Kunststoff) ist, dass unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten der Ist-Stoffmengenanteile bei allen fünf Druckstufen eine ausreichende Homogenisierung bereits nach einer Homogenisierungszeit $\theta \approx 30$ s nachgewiesen werden kann.

Bauarten mit ca. 220 L Volumen

Als Repräsentant für diese Baugröße kommt ein mit einer Kanüle und einem Absperrhahn präpariertes Prüfmuster der Bauart Ku-220L-Fass zum Einsatz. In diesem Prüfmuster befinden sich vier der in Tabelle 4.5 aufgeführten Ventilatoren des Typs „Sunon HA30101V3 Axiallüfter“ mit einem Sollvolumenstrom von ca. 100 L/min. Hiermit müsste sich theoretisch innerhalb des Prüfmusters mit einem Volumen von ca. 220 L bereits innerhalb eines Zeitraums von ca. 30 s eine ausreichende Homogenisierung einstellen.

Verfahren und Durchführung der Versuche entsprechen denen für die 6 L-Verpackungen. Pro Druckstufe wird aus dem Luftballon mit der Gasspritze eine Gasprobe mit einem Volumen V_{Spritze} von 5 mL ($\Delta p \approx 100$ mbar) bzw. 2,5 mL ($\Delta p \approx 200$ mbar bis $\Delta p \approx 500$ mbar) gezogen.

Abbildung 5.24 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Volumenkonzentration von Helium c_{He} in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster für die Druckstufe $\Delta p \approx 500$ mbar. Abbildung 5.25 zeigt die daraus berechneten Ist-Stoffmengenanteile y_{He} , den Soll-Stoffmengenanteil von Helium und die Grenzwerte für die Druckstufe $\Delta p \approx 500$ mbar. Der Soll-Stoffmengenanteil beträgt ca. 54,3 %.

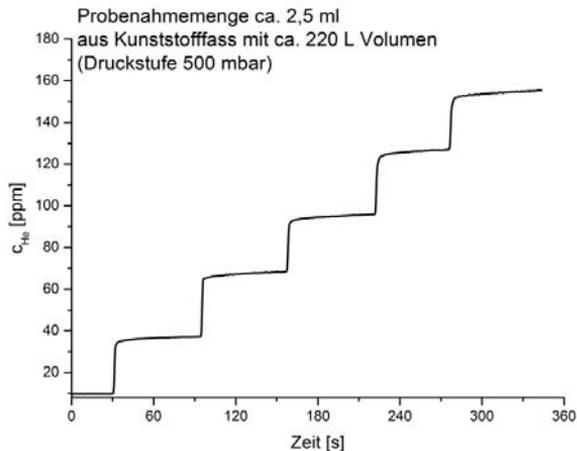


Abb. 5.24: Zeitlicher Verlauf der Heliumkonzentration in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster (ca. 220 L), Druckstufe $\Delta p \approx 500$ mbar

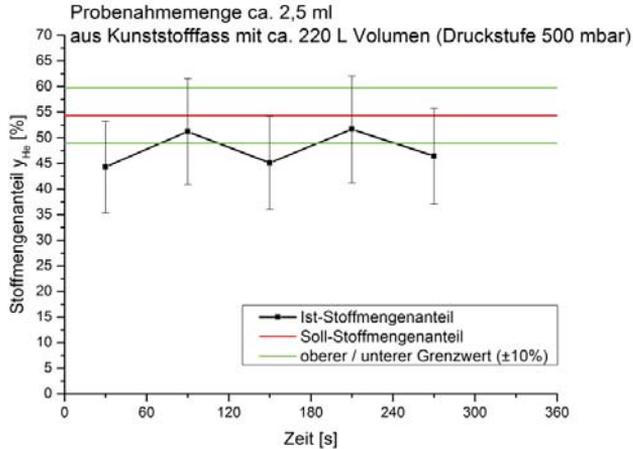


Abb. 5.25: Zeitlicher Verlauf des Stoffmengenanteils im Prüfmuster (ca. 220 L), Druckstufe $\Delta p \approx 500$ mbar

Die Ist-Stoffmengenanteile, die Soll-Stoffmengenanteile und die Messunsicherheiten der Druckstufe $\Delta p \approx 500$ mbar und der weiteren Druckstufen von $\Delta p \approx 100$ mbar bis $\Delta p \approx 400$ mbar sind im Anhang aufgeführt (Tabellen A.22 bis A.26).

Das Fazit der Homogenisierungsversuche durch Probenahme aus dem befüllten Prüfmuster mit ca. 220 L Volumen ist, dass unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten der Ist-Stoffmengenanteile bei allen fünf Druckstufen eine ausreichende Homogenisierung nach einer Homogenisierungszeit $\theta \approx 210$ s nachgewiesen werden kann.

Gesamtfazit der Versuche an allen drei Baugrößen

Für alle drei Baugrößen von Verpackungen (ca. 6 L, ca. 60 L und ca. 220 L) sind die bei ihnen eingesetzten Ventilatoren (Tabelle 4.5) unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten für eine ausreichende Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster nach einer Zeitdauer von maximal 30 s (Baugrößen 6 L und 60 L) bzw. maximal 210 s (Baugröße 220 L) geeignet. Die Validierung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemisches für den gewählten Mischungsgrad $M = 90$ % durch Probenahme aus dem betrachteten Bereich des Prüfmusters lässt auf eine ausreichende Homogenisierung innerhalb des kompletten Prüfmusters schließen [65].

Somit ist für die Leckageratenmessungen an Verpackungen dieser drei Baugrößen eine ausreichende Homogenisierung gewährleistet, da hierbei die Messungen frühestens 150 s (2,5 min, Baugrößen 6 L und 60 L) bzw. 240 s (4 min, Baugröße 220 L) nach der Befüllung beginnt (siehe Tabelle 5.14).

5.6.2 Leckageratenmessungen an einem Testleck

Das zweite Verfahren zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs innerhalb des Prüfmusters basiert auf der Leckageratenmessung an einem Testleck. Hierfür wird ein Deckel der Bauart St-6L-Fass-1 mit dem Testleck präpariert. Es handelt sich um eine annähernd kreiszylindrische Glaskapillare („Testleck in Einschraubhülse“, in dieser Arbeit als „Testleck Nr. 4“ bezeichnet) der Firma Inficon. Ihr mittlerer Durchmesser beträgt 52,8 μm und ihre Länge 38 mm [103]. Gemäß Kalibrierprotokoll der Firma Inficon verfügt es über eine 100 %

Helium-Leckagerate von $5,5 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s bei einem Druck von 1,2 bar Helium (absolut) gegen Atmosphäre.

Unter Verwendung des mit dem Testleck präparierten Deckels werden Prüfmuster der Bauart St-6L-Fass-1 mit Helium bei den Prüfüberdrücken $\Delta p \approx 100$ mbar bis $\Delta p \approx 500$ mbar befüllt. Es erfolgen vier Leckageratenmessungen pro Druckstufe. Das Anzugsdrehmoment für diesen Deckeltyp (G2"-Schraubverschluss) beträgt 20 Nm [147] [146] (siehe Tabelle 4.2).

Als Versuchsaufbau zur Messung der Leckageraten dient die 3 L-Akkumulationskammer (Abschnitt 4.6.1). Abbildung 5.26 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Volumenkonzentration von Helium in der 3 L-Akkumulationskammer bei der Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar. Aus diesem Verlauf wird die Heliumkonzentration $c_{He,0}$ zum Messbeginn t_0 sowie die Heliumkonzentration $c_{He,1}$ zum Zeitpunkt t_1 (Ende der Messung) bestimmt [65].

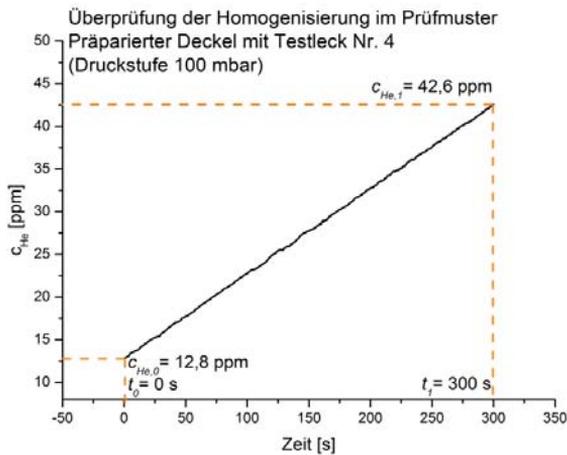


Abb. 5.26: Zeitlicher Verlauf der Heliumkonzentration in der 3 L-Prüfkammer, präparierter Deckel mit Testleck Nr. 4, Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar

Alle Konzentrationsverläufe zeigen einen linearen Anstieg entsprechend dem Beispiel in Abbildung 5.26, was auf eine gute Homogenisierung im Prüfmuster schließen lässt. Aus diesem Konzentrationsanstieg wird mit Gleichung (64) die gemessene Leckagerate q_{He} bestimmt. Dieser liegt jeweils ein unterschiedlicher Stoffmengenanteil an Helium pro Druckstufe zugrunde (Abschnitt 5.2.1). Daher erfolgt mit Gleichung (61) die Umrechnung der gemessenen Leckageraten q_{He} auf eine normierte 100 % Helium-Leckagerate $q_{He,100\%}$. Da die Einzelmessungen pro Druckstufe bei geringfügig voneinander abweichenden Druckniveaus durchgeführt werden (je nach individueller Nachgiebigkeit des jeweiligen Prüfmusters und aktuell herrschendem atmosphärischem Luftdruck), erfolgt als letzter Schritt die Umrechnung der realen einzelnen 100 % Helium-Leckageraten bei jeweiligem Prüfüberdruck $q_{He,100\%}$ auf ein standardisiertes Druckniveau. Hierzu dient die Umrechnungsgleichung für den Druck bei laminarer Strömung (Gleichung (16)). Aus der Größenordnung der normierten 100 % Helium-Leckageraten $q_{He,100\%}$ (minimaler Wert: $2,95 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 100$ mbar) geht hervor, dass diese dem laminarviskosen Strömungsregime zuzuordnen sind (Tabelle 2.4).

$$q_{He,100\%,std.} = q_{He,100\%} \cdot \frac{(p_1^2 - p_2^2)_{std.}}{(p_1^2 - p_2^2)_{real}} \quad (103)$$

Es wird nach [16] ein Standardumgebungsdruck $p_{2,std.}$ von 101.300 Pa angenommen. Für den absoluten Standarddruck im Prüfmuster $p_{1,std.}$ wird für die einzelnen Druckstufen ein Wert von

111.300 Pa ($\Delta p \approx 100$ mbar), 121.300 Pa ($\Delta p \approx 200$ mbar), 131.300 Pa ($\Delta p \approx 300$ mbar), 141.300 Pa ($\Delta p \approx 400$ mbar) und 151.300 Pa ($\Delta p \approx 500$ mbar) angesetzt. Diese Druckumrechnung auf ein standardisiertes Druckniveau führt zu einer besseren Vergleichbarkeit zwischen den gemessenen Leckageraten pro Druckstufe. Die standardisierten Helium-Leckageraten $q_{He,100\%,std.}$ sind in Abbildung 5.27 aufgetragen. Die schwarzen Fehlerbalken geben die Messunsicherheiten der einzelnen Leckageraten an. Außerdem ist die gemittelte standardisierte Leckagerate pro Druckstufe in rot aufgetragen. Die roten Fehlerbalken geben die Standardabweichung für die entsprechende Druckstufe an. Der Kalibrierwert des Testlecks der Firma Inficon, umgerechnet auf die standardisierten Druckbedingungen, ist in grün eingetragen. Die gesamten Einzelwerte für q_{He} , $q_{He,100\%}$ und $q_{He,100\%,std.}$ sind im Anhang (Tabelle A.27) aufgelistet.

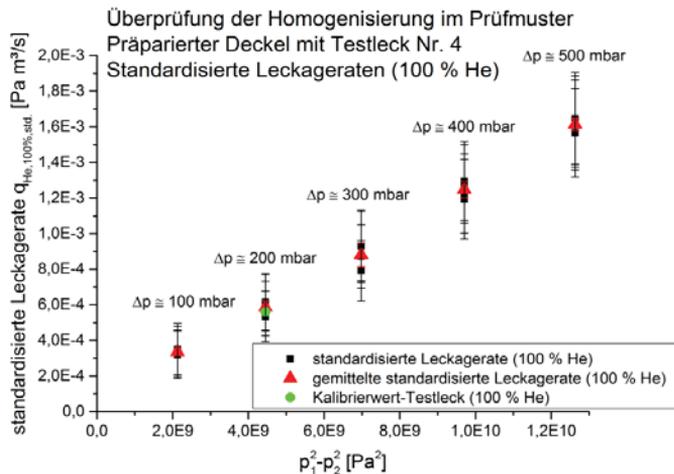


Abb. 5.27: Standardisierte Leckageraten von Testleck Nr. 4 (100 % Helium) über standardisierter Differenz der Quadrate der Absolutdrücke im Prüfmuster p_1 und außerhalb p_2 [65] [11]

Die standardisierten Leckageraten $q_{He,100\%,std.}$ liegen zwischen $3,19 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 100$ mbar und $1,65 \cdot 10^{-3}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 500$ mbar. Der auf die standardisierten Druckbedingungen umgerechnete Kalibrierwert des Testlecks beträgt $5,61 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s und befindet sich damit sehr nah an der gemittelten standardisierten Leckagerate von $5,85 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s der Druckstufe $\Delta p \approx 200$ mbar. Es ist ersichtlich, dass unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten die standardisierten Leckageraten in Abhängigkeit des Terms $p_1^2 - p_2^2$ ein lineares Verhalten zeigen, wie aus Gleichung (10) hervorgeht. Die Theorie für die laminar-viskose Strömung wird somit bestätigt. [65] [11]

Mit der Leckageratenmessung des Testlecks wird nachgewiesen, dass eine ausreichende Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im befüllten Prüfmuster vorliegt. Außerdem wird durch diese Versuche gleichzeitig die korrekte Funktion der Heliumbefüllanlage gezeigt. Die Messungen beweisen durch die geringen Standardabweichungen der Mittelwerte ebenfalls eine gute Reproduzierbarkeit der Leckageratenmessung. Indirekt wird über den Vergleich mit dem Kalibrierwert des Testlecks auch die korrekte Bestimmung des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster nach Weg A (Abschnitt 5.2.1) belegt. [65]

5.7 Berechnung der Induktionszeiten und Permeationsleckageraten von Helium

Da die Permeation des Prüfgesetzes Helium sowohl bei der quantitativen Leckageratenmessung als auch bei der Schnüffelpprüfung eine Störquelle darstellt, wird im Folgenden für jede der untersuchten Bauarten sowohl die Induktionszeit als auch die stationäre Permeationsleckagerate der kritischsten Bauteile berechnet (Abschnitt 2.4). Die hierfür benötigten Diffusions- und Permeationskoeffizienten von Helium sind der angegebenen Fachliteratur entnommen.

Induktionszeiten

Im Hinblick auf die Induktionszeit t_{ind} sind vor allem diejenigen Bauteile als kritisch anzusehen, die eine geringe Wanddicke aufweisen und deren Werkstoff über einen hohen Diffusionskoeffizienten D_{He} für Helium verfügt. Tabelle 5.13 zeigt die kritischsten Bauteile für die jeweilige Bauart, deren Werkstoff, den Diffusionskoeffizienten D_{He} , die am Bauteil gemessene Länge des Permeationsweges („Dicke des Bauteils“) d und die gemäß Gleichung (23) berechnete Induktionszeit t_{ind} . Bei den Stahlfässern aller Baugrößen bestehen alle Bauteile aus Stahl bis auf den Dichtring des jeweiligen Verschlusses. Eine Ausnahme bildet die Bauart St-6L-Fass-3, die über einen Ausziehbalg aus LDPE verfügt. Der 6 L-Feinstblechkanister St-6L-Kan besitzt ebenfalls einen Ausziehbalg aus LDPE. Bei den Bauarten aus Kunststoff kommt auch die Permeation durch die Wandung als Störquelle in Frage. Bei den beiden Stahlfässern, die jeweils über einen G2“- und einen G3/4“-Verschluss verfügen, ist der G3/4“-Verschluss vom Hersteller mit einer Kappe aus Stahl versiegelt. Theoretisch würde durch Permeation aus dem Verschluss austretendes Helium unter der Kappe zurückgehalten werden. Dies gilt jedoch gleichermaßen für eine strömungsbedingte Heliumfreisetzung aus diesem Verschluss. Die Heliumpermeation durch die 3/4“-Verschlüsse wird daher an dieser Stelle mit betrachtet.

Tab. 5.13: Übersicht der Induktionszeiten

| Bauart | Krit. Bauteil | Werkstoff | D_{He} [m^2/s] | Länge des Permeationsweges d [mm] | t_{ind} [min] |
|--|----------------------------|-----------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 6$ L [6] [65] | | | | | |
| St-6L-Fass-1 | G2": O-Ring | LDPE | $6,8 \cdot 10^{-10}$ [80] | 3 | 36,8 |
| St-6L-Fass-2 | G2": O-Ring | LDPE | $6,8 \cdot 10^{-10}$ [80] | 3 | 36,8 |
| St-6L-Fass-3 | Ausziehbalg | LDPE | $6,8 \cdot 10^{-10}$ [80] | 0,9 | 3,3 |
| St-6L-Kan | Ausziehbalg | LDPE | $6,8 \cdot 10^{-10}$ [80] | 0,9 | 3,3 |
| Ku-6L-Kan-2 | Wandung | HDPE | $3,07 \cdot 10^{-10}$ [80] | 1,7 | 25,2 |
| | Flachdichtung (Deckel) | LDPE | $6,8 \cdot 10^{-10}$ [80] | 2,5 | 25,5 |
| Ku-6L-Kan-1 | Wandung | HDPE | $3,07 \cdot 10^{-10}$ [80] | 0,9 | 7,5 |
| | Flachdichtung (Deckel) | LDPE | $6,8 \cdot 10^{-10}$ [80] | 2,5 | 25,5 |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 60$ L | | | | | |
| St-60L-Fass-1 | G2": Dicht-ring (quadr.) | EPDM | $1,7 \cdot 10^{-9}$ [157] | 2,9 | 13,7 |
| St-60L-Fass-2 | G3/4": Dicht-ring (quadr.) | EPDM | $1,7 \cdot 10^{-9}$ [157] | 2,4 | 9,4 |
| | G2": Dicht-ring (quadr.) | EPDM | $1,7 \cdot 10^{-9}$ [157] | 2,9 | 13,7 |
| Ku-60L-Kan | Wandung | HDPE | $3,07 \cdot 10^{-10}$ [80] | 3,0 | 81,4 |
| | Flachdichtung (Deckel) | LDPE | $6,8 \cdot 10^{-10}$ [80] | 4,7 | 90,2 |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 220$ L | | | | | |
| St-220L-Fass | G3/4": Dicht-ring (quadr.) | EPDM | $1,7 \cdot 10^{-9}$ [157] | 2,4 | 9,4 |
| | G2": Dicht-ring (quadr.) | EPDM | $1,7 \cdot 10^{-9}$ [157] | 2,9 | 13,7 |
| Ku-220L-Fass | Wandung | HDPE | $3,07 \cdot 10^{-10}$ [80] | 3,0 | 81,4 |
| | S54x4: O-Ring | EPDM | $1,7 \cdot 10^{-9}$ [157] | 2,8 | 12,8 |
| | S70x6: O-Ring | EPDM | $1,7 \cdot 10^{-9}$ [157] | 4,7 | 36,1 |

Bei den Verpackungen mit ca. 6 L Volumen ist die kleinste ermittelte Induktionszeit bei den Ausziehbalgern der Bauarten St-6L-Fass-3 und St-6L-Kan anzutreffen. Sie beträgt in beiden Fällen nur ca. 3,3 min. Eine weitere sehr geringe Induktionszeit liegt bei der Bauart Ku-6L-Kan-1 in Bezug auf deren Wandung vor. Diese beträgt ca. 7,5 min. Während der Leckageratenmessung des Deckelbereichs der beiden 6 L-Kunststoffkanister sind diese jedoch bis auf den Deckelbereich komplett von Flachbeuteln aus Aluminiumverbundfolie umschlossen (Abschnitt 5.5). An keiner äußeren Stelle dieser Folie kann mit dem Heliumschnüffler „Protec P3000XL“ eine Leckagerate nachgewiesen werden. Durch diese Maßnahme wirkt sich die Heliumpermeation durch die Behälterwandung nicht aus.

Bei den Verpackungen mit ca. 60 L und 220 L Volumen wird die kleinste Induktionszeit zu ca. 9,4 min berechnet. Sie bezieht sich für beide Baugrößen auf die Stahlfässer mit einem EPDM-Dichtring ihres G3/4“-Verschlusses.

Stationäre Permeationsleckageraten

Für die Abschätzung der maximal auftretenden Störleckagerate aufgrund von Heliumpermeation durch die jeweilige Komponente erfolgt eine Berechnung der stationären Permeationsleckagerate nach Gleichung (22), wobei der Permeationskoeffizient von Helium P_{He} eingesetzt wird. Hierfür ist die Kenntnis des Faktors A/d erforderlich, wobei A die Durchtrittsfläche der Permeation und d die Länge des Permeationswegs darstellt.

Bei den Verpackungen mit einer Flachdichtung wird die Dichtungsquerschnittsfläche A als das Produkt aus mittlerem Umfang und Dicke der Flachdichtung δ ermittelt. Der mittlere Durchmesser ist die Summe aus dem Innendurchmesser der Flachdichtung d_i und der Länge des Permeationswegs d : [52]

$$\frac{A}{d} = \frac{(d_i + d) \cdot \pi \cdot \delta}{d} \quad (104)$$

Für die Bauarten mit einem O-Ring und einem Dichtring mit quadratischem Profil wird die Durchtrittsfläche A als Kreisringfläche abgeschätzt. Bei den Bauarten mit einem Ausziehbalg wird die Durchtrittsfläche als zylindrische Mantelfläche berechnet. Bei der Berechnung der stationären Permeationsleckageraten nach Gleichung (22) wird der Druck $p_{2,He}$ (Partialdruck von Helium außerhalb des Prüfmusters) zu null gesetzt. Der Druck $p_{1,He}$ entspricht dem Partialdruck von Helium innerhalb des Prüfmusters bei der entsprechenden Druckstufe. [65]

Eine Zusammenfassung der berechneten stationären Permeationsleckageraten $q_{He,perm}$ können dem Anhang entnommen werden (Verpackungsgröße 6 L: Tabelle A.28; Verpackungsgröße 60 L: Tabelle A.29; Verpackungsgröße 220 L: Tabelle A.30). Hierbei sind alle in Tabelle 5.13 betrachteten Bauteile aufgeführt bis auf folgende Ausnahmen: Bei den 6 L-Verpackungen die Wandungen der beiden Kunststoffkanister Ku-6L-Kan-2 und Ku-6L-Kan-1, da sie komplett von Aluminiumverbundfolie umschlossen sind; bei den 60 L-Verpackungen die Wandung des Kunststoffkanisters Ku-60L-Kan, da dieser Bereich außerhalb der Prüfkammer für die Deckelleckageratenmessung liegt und zusätzlich die Induktionszeit mit über 81 min sehr lang ist. Bei den 220 L-Verpackungen wird ebenfalls die Wandung des Kunststofffasses Ku-220L-Fass nicht betrachtet, da auch deren Induktionszeit mit über 81 min sehr lang ist.

Zeitlicher Ablauf bei der Prüfung

Um abzuschätzen, ob die Permeation hinsichtlich ihres Zeitverhaltens einen Störeinfluss darstellt, werden die berechneten Induktionszeiten von Helium durch die in Tabelle 5.13 aufgelisteten Bauteile mit der tatsächlichen Versuchsdauer der Leckageratenmessungen verglichen. Je nach Prüfaufgabe (Messung der Deckelleckagerate oder Schnüffelpprüfung) und untersuchter Bauart erfolgt nach der Befüllung des Prüfmusters mit Helium zunächst eine Präparierung zur Abdichtung der Befüllventile (Abschnitt 5.5), die je nach Bauart unterschiedlich lang andauert [65]. Erst danach erfolgt die Durchführung der eigentlichen Messaufgabe. Tabelle 5.14 zeigt den Zeitpunkt des Beginns und des Endes der Messung nach der Heliumbefüllung für die untersuchten Bauarten.

Tab. 5.14: Beginn und Ende der Messung nach Heliumbefüllung

| V_{verp} [L] | Bauart | Deckelleckageratenmessung: Beginn / Ende der Messung nach Heliumbefüllung [min] |
|----------------|---------------|---|
| ca. 6 [65] | St-6L-Fass-1 | 2,5 / 7,5 |
| | St-6L-Fass-2 | 2,5 / 7,5 |
| | St-6L-Fass-3 | 2,5 / 7,5 |
| | St-6L-Kan | 8,0 / 13,0 |
| | Ku-6L-Kan-1 | 5,0 / 10,0 |
| | Ku-6L-Kan-2 | 7,0 / 12,0 |
| ca. 60 | St-60L-Fass-1 | 3,0 / 8,0 |
| | St-60L-Fass-2 | 3,0 / 8,0 (G2"); 8,0 / 13,0 (G3/4") |
| | Ku-60L-Kan | 3,0 / 8,0 |
| ca. 220 | St-220L-Fass | 4,0 / 9,0 (G2"); 9,0 / 14,0 (G3/4") |
| | Ku-220L-Fass | 4,0 / 9,0 |

Für alle Bauarten mit einem Volumen von ca. 60 L und ca. 220 L erfolgt nach dem Befüllen stets dieselbe Art der Präparierung, nämlich die Abdichtung der Befüllventile durch einen Aluminiumflachbeutel (Abschnitt 5.5.2). Da die Bauarten mit ca. 220 L Volumen jedoch aufgrund ihrer Größe schwerer zu handhaben sind, wird bei ihnen eine Zeit von ca. 4 min zur Präparierung bis zum Beginn der Leckageratenmessung benötigt. Obwohl die G3/4"-Schraubverschlüsse der Bauarten St-60L-Fass-2 und St-220L-Fass mit einer Kappe aus Stahl versiegelt sind, wird für sie dennoch eine Leckageratenmessung durchgeführt. Diese Messung der Deckelleckageraten der G3/4"-Verschlusses wird jeweils unmittelbar im Anschluss an die Messung der Deckelleckageraten des G2"-Verschlusses an demselben Prüfmuster durchgeführt.

Die Schnüffelprüfung erfolgt bei den Bauarten mit einem Volumen von ca. 6 L jeweils an eigenen Prüfmustern (Abschnitt 4.4). Nach der Befüllung des jeweiligen Prüfmusters mit Helium wird zunächst die Abdichtung der Befüllventile nach den in Abschnitt 5.5 geschilderten Maßnahmen vorgenommen. Für diese Bauarten entspricht der zeitliche Ablauf der Schnüffelprüfung den in Tabelle 5.14 für die Deckelleckageratenmessung angegebenen Werten.

Bei den Bauarten mit einem Volumen von ca. 60 L und ca. 220 L erfolgt die Schnüffelprüfung direkt unmittelbar nach den Leckageratenmessungen der Deckel (Abschnitt 4.4). Beginn der Schnüffelprüfung ist also der in Tabelle 5.14 angegebene Wert für das Ende der Deckelleckageratenmessung. Hierdurch sind bei diesen großen Bauarten die Randbedingungen im Hinblick auf eine Störung der Schnüffelprüfung durch Heliumpermeation kritischer als bei den kleinen Bauarten, da seit der Befüllung mehr Zeit vergangen ist.

Eine integrale Leckageratenmessung der gesamten Verpackung erfolgt lediglich bei Bauart St-6L-Kan. Die Maßnahmen zur Abdichtung der Befüllventile entsprechen denen für die Schnüffelprüfung für diese Bauart. Somit gelten für die zeitliche Einschätzung der Heliumpermeation ebenfalls die Angaben in Tabelle 5.14.

Gesamtfazit der Berechnung der Induktionszeiten und der stationären Permeationsleckageraten

Bauarten mit ca. 6 L Volumen

Die Bauarten St-6L-Fass-1 und St-6L-Fass-2 weisen eine lange Induktionszeit von ca. 37 min sowie eine geringe stationäre Permeationsleckagerate (maximal ca. $2 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 500$ mbar) auf. Die Messung der Leckagerate des Deckels beginnt bei diesen Bauarten ca. 2,5 min nach der Heliumbefüllung und endet ca. 7,5 min nach der Befüllung. Ein Störeinfluss durch Heliumpermeation auf die Leckageratenmessung dieser zwei Bauarten ist daher auszuschließen. [65]

Analoges gilt für die Bauarten Ku-6L-Kan-1 und Ku-6L-Kan-2, die über eine ähnlich lange Induktionszeit der Deckeldichtung (ca. 26 min) verfügen. Die Messung der Deckelleckagerate endet spätestens nach einer Gesamtdauer von ca. 12 min nach der Befüllung. Aufgrund der großen zeitlichen Differenz zwischen dem Ende der Deckelleckageratenmessung und der berechneten Induktionszeit ist ein Störeinfluss durch Permeation auszuschließen [65]. Eine Heliumpermeation durch die Wandung kann sich bei diesen Bauarten nicht auf die Leckageratenmessung der Deckel auswirken, da diese von einer Aluminiumverbundfolie umschlossen sind.

Die Induktionszeit durch die Ausziehbälge der Bauarten St-6L-Fass-3 und St-6L-Kan ist mit ca. 3 min im Vergleich zu den anderen Bauarten sehr kurz. Daher ist ein Störeinfluss durch Heliumpermeation während der Deckelleckageratenmessung bei diesen Bauarten nicht zu vermeiden. Die maximal auftretenden stationären Permeationsleckageraten der Bauart St-6L-Fass-3 liegen zwischen ca. $2,6 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s und ca. $1,3 \cdot 10^{-6}$ Pa m³/s und können daher bei dieser Bauart als Störeinfluss nicht vernachlässigt werden. Bei der Bauart St-6L-Kan kann die Einschätzung der Relation von $q_{He,perm}$ zu den Deckelleckageraten erst nach deren Messung (Abschnitt 6.1.1) erfolgen. [65]

Die Einschätzung des Störeinflusses der Heliumpermeation auf die Schnüffelprüfung (Abschnitt 6.2.1) kann ebenfalls erst nach deren Durchführung vorgenommen werden.

Bauarten mit ca. 60 L

Bei den Bauarten St-60L-Fass-1 und St-60L-Fass-2 stellen die G2“-Dichtringe aus EPDM mit einer Induktionszeit von ca. 14 min die kritischsten Komponenten dar. Aufgrund der Tatsache, dass die Leckageratenmessung des Deckels bereits 8 min nach der Befüllung abgeschlossen ist und aufgrund der relativ geringen stationären Permeationsleckageraten (geringer als 10^{-7} Pa m³/s für alle Druckstufen, siehe Tabelle A.29 (Anhang)), ist ein Störeinfluss der Heliumpermeation auf die Deckelleckageratenmessung unwahrscheinlich.

Bei der Bauart Ku-60L-Kan kann ein Störeinfluss durch Heliumpermeation auf die Leckageratenmessung der Deckel aufgrund der sehr langen berechneten Induktionszeiten von mehr als 80 min ausgeschlossen werden.

Die Schnüffelprüfung für die Bauarten dieser Baugröße kann jeweils erst nach Abschluss der Deckelleckageratenmessung an demselben Prüfmuster durchgeführt werden (Abschnitt 4.4). Bei der Bauart Ku-60L-Kan scheidet auch hierbei ein Störeinfluss der Heliumpermeation wegen der sehr großen berechneten Induktionszeit aus. Bei den beiden Stahlfässern könnte während der Durchführung der Schnüffelprüfung theoretisch eine Heliumpermeation durch den Deckeldichtring einsetzen. Aufgrund des großen räumlichen Abstands, der bei den 60 L-Bauarten zwischen dem Deckelbereich und dem Oberbodenfalz liegt, ist ein Störeinfluss aufgrund von Heliumpermeation auf die Resultate der Schnüffelprüfung als eher unwahrscheinlich einzustufen.

Bauarten mit ca. 220 L

Bei den Bauarten St-220L-Fass (G2“-Verschluss) und Ku-220L-Fass (S54x4-Verschluss) beträgt die Induktionszeit der Dichtringe ca. 13 min. Die Leckageratenmessung des Deckels ist jedoch bereits 9 min nach der Befüllung abgeschlossen. Auch hier sind die stationären Permeationsleckageraten geringer als 10^{-7} Pa m³/s für alle Druckstufen (siehe Tabelle A.30 (Anhang)) und ein Störeinfluss durch Permeation eher unwahrscheinlich.

Auch bei den Bauarten dieser Baugröße kann die Schnüffelprüfung erst nach Abschluss der Deckelleckageratenmessung an demselben Prüfmuster durchgeführt werden.

Beim Stahlfass St-220L-Fass liegt der Bereich, der im Rahmen der Schnüffelprüfung mit der Schnüffelsonde abgesucht wird (Oberbodenfalz, Seitennaht und Unterbodenfalz) räumlich sehr weit vom Deckelbereich entfernt. Der Störeinfluss einer theoretisch während der Schnüffelprüfung einsetzende Heliumpermeation durch den Dichtring dieser Bauart auf die Resultate der Schnüffelprüfung ist daher als gering anzusehen. Ähnliches gilt für die Bauart Ku-220L-Fass.

Die Ergebnisse der Berechnung der Induktionszeit werden bei der Diskussion der Leckageratenmessungen (Abschnitt 6.1.3) wieder aufgenommen.

5.8 Berechnung der Messunsicherheiten

Die Messunsicherheit u_y einer Ergebnisgröße y bei einer quantitativen Messung setzt sich aus den Messunsicherheiten u_{x_i} der Eingangsgrößen x_i zusammen [158].

Der Einfluss einer fehlerbehafteten Größe x_i auf das Ergebnis einer Messung y kann formal durch eine Taylorreihe abgeschätzt werden, sofern der funktionale Zusammenhang $y = f(x_i)$ bekannt ist. Unter der Voraussetzung eines kleinen absoluten Fehlers Δx_i gegenüber der Messgröße x_i ($\Delta x_i/x_i \ll 1$) lässt sich die Taylorreihenentwicklung nach dem linearen Term abbrechen (lineare Fehlerfortpflanzung). Bei k voneinander unabhängigen (unkorrelierten) Größen x_i gilt für den maximalen absoluten Fehler Δy : [159]

$$\Delta y = \sum_{i=1}^k \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right| \quad (105)$$

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Schreibweise in Anlehnung an die in [158] vorgestellte Nomenklatur. Für den Höchstwert der Messunsicherheit u_y einer Ergebnisgröße y , die von k verschiedenen Eingangsgrößen x_i mit der Messunsicherheit u_{x_i} abhängt, gilt [158] [65]

$$u_y = \sum_{i=1}^k \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u_{x_i} \right| \quad (106)$$

5.8.1 Messunsicherheiten des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster auf Basis der Probenahme

Die Berechnung des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster y_{He} auf Basis der Probenahme aus dem befüllten Prüfmuster und anschließender Analyse durch den Heliumdetektor erfolgt nach Gleichung (102).

Die Messunsicherheit des Stoffmengenanteils $u_{y_{He}}$ wird nach dem linearen Fehlerfortpflanzungsgesetz gemäß Gleichung (106) ermittelt und ergibt sich zu [65]

$$u_{y_{He}} = \left| \frac{\partial y_{He}}{\partial \Delta c_{He}} \cdot u_{\Delta c_{He}} \right| + \left| \frac{\partial y_{He}}{\partial V_{Kammer}} \cdot u_{V_{Kammer}} \right| + \left| \frac{\partial y_{He}}{\partial V_{Spritze}} \cdot u_{V_{Spritze}} \right| \quad (107)$$

$$u_{y_{He}} = \left| \frac{V_{Kammer}}{V_{Spritze}} \cdot u_{\Delta c_{He}} \right| + \left| \frac{\Delta c_{He}}{V_{Spritze}} \cdot u_{V_{Kammer}} \right| + \left| -\Delta c_{He} \cdot \frac{V_{Kammer}}{V_{Spritze}^2} \cdot u_{V_{Spritze}} \right| \quad (108)$$

Das freie Volumen V_{Kammer} für die 40 L-Akkumulationskammer beträgt $41,31 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (Abschnitt 4.6.2). Als $V_{Spritze}$ wird je nach Probenahmemenge 2,5 mL oder 5,0 mL eingesetzt. Die Messunsicherheit der Konzentrationsmessung $u_{\Delta c}$ durch den Heliumdetektor „T-Guard“ beträgt $\pm 2,5 \cdot 10^{-8}$ (Abschnitt 4.3). Die Messunsicherheit hinsichtlich der Ermittlung des freien Kammer Volumens $u_{V_{Kammer}}$ ist $\pm 3,65 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$. Die Messunsicherheit beim Spritzenvolumen $u_{V_{Spritze}}$ beträgt $\pm 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ [65]. Durch Einsetzen dieser Größen und des jeweils gemessenen Konzentrationsanstiegs Δc_{He} in der Kammer ergeben sich die in den Abbildungen 5.19, 5.21, 5.23 und 5.25 dargestellten Fehlerbalken der einzelnen Stoffmengenanteile. Die Werte können dem Anhang, Tabelle A.7 bis A.26 entnommen werden.

5.8.2 Messunsicherheiten der Leckageraten

Die Berechnung der gemessenen Leckageraten q_{He} wird gemäß Gleichung (64) vorgenommen. Die Messunsicherheit der gemessenen Leckagerate $u_{q_{He}}$ wird nach dem linearen Fehlerfortpflanzungsgesetz gemäß Gleichung (106) ermittelt und ergibt sich zu [65]

$$u_{q_{He}} = \left| \frac{\partial q_{He}}{\partial p} \cdot u_p \right| + \left| \frac{\partial q_{He}}{\partial V} \cdot u_V \right| + \left| \frac{\partial q_{He}}{\partial \Delta c} \cdot u_{\Delta c} \right| + \left| \frac{\partial q_{He}}{\partial \Delta t} \cdot u_{\Delta t} \right| + \left| \frac{\partial q_{He}}{\partial n} \cdot u_n \right| \quad (109)$$

$$u_{q_{He}} = \left| V \cdot \frac{\Delta c_{He}}{\Delta t} \cdot e^{n \cdot \Delta t} \cdot u_p \right| + \left| p \cdot \frac{\Delta c_{He}}{\Delta t} \cdot e^{n \cdot \Delta t} \cdot u_V \right| + \left| p \cdot V \cdot \frac{1}{\Delta t} \cdot e^{n \cdot \Delta t} \cdot u_{\Delta c} \right| + \left| \left(-p \cdot V \cdot \frac{\Delta c_{He}}{\Delta t^2} \cdot e^{n \cdot \Delta t} + p \cdot V \cdot \frac{\Delta c_{He}}{\Delta t} \cdot e^{n \cdot \Delta t} \cdot n \right) \cdot u_{\Delta t} \right| + \left| p \cdot V \cdot \frac{\Delta c_{He}}{\Delta t} \cdot e^{n \cdot \Delta t} \cdot \Delta t \cdot u_n \right| \quad (110)$$

Das freie Volumen V für die jeweilige Prüfkammer und die Messunsicherheiten u_V sind Abschnitt 4.6 zu entnehmen. Der jeweilige Druck in der Prüfkammer p wird bei jeder Leckageratenmessung durch den Drucklogger „PR140“ aufgezeichnet, dessen Messgenauigkeit $u_p = \pm 3000 \text{ Pa}$ beträgt. Das Zeitintervall Δt bei den Messungen beträgt jeweils etwa 300 s, die jeweilige Konzentration Δc_{He} pro Messung wird durch den Heliumdetektor „T-Guard“ aufgezeichnet. Die mittlere Verlustrate n jeder Kammer und die Messunsicherheit u_n sind in Abschnitt 5.4 aufgeführt. Die Messunsicherheit des Heliumdetektors „T-Guard“ zur Konzentrationsmessung $u_{\Delta c}$ beträgt $\pm 2,5 \cdot 10^{-8}$ (Abschnitt 4.3), die Messunsicherheit der Zeitmessung $u_{\Delta t}$ 0,5 s. [65]

Die Berechnung der auf 100 % Helium normierten Leckagerate $q_{He,100\%}$ wird gemäß Gleichung (61) vorgenommen. Die Messunsicherheit der normierten Leckagerate $u_{q_{He,100\%}}$ wird nach dem linearen Fehlerfortpflanzungsgesetz gemäß Gleichung (106) ermittelt und ergibt sich zu [65]

$$u_{q_{He,100\%}} = \left| \frac{\partial q_{He,100\%}}{\partial q_{He}} \cdot u_{q_{He}} \right| + \left| \frac{\partial q_{He,100\%}}{\partial y_{He}} \cdot u_{y_{He}} \right| \quad (111)$$

$$u_{q_{He,100\%}} = \left| \frac{1}{y_{He}} \cdot u_{q_{He}} \right| + \left| -q_{He} \cdot \frac{1}{y_{He}^2} \cdot u_{y_{He}} \right| \quad (112)$$

Der Wert für $u_{q_{He}}$ wird hierbei Gleichung (110) entnommen. Für die Berechnung der Messunsicherheit des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster $u_{y_{He}}$ (nach Weg A, Abschnitt 5.2.1) sind eine Reihe von Zwischenschritten erforderlich. Diese sind in [65] aufgeführt und lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Berechnung der Messunsicherheit $u_{M_{Luft}}$ der Masse der im Prüfmuster eingeschlossenen Luft M_{Luft} (Anwendung von Gleichung (106) auf die Gleichung (76))
- Berechnung der Messunsicherheit $u_{M_{He}}$ der hinzudosierten Heliummasse M_{He} (aufgrund Herstellerangabe des Massendurchflussreglers)
- Berechnung der Messunsicherheit $u_{\xi_{He}}$ des Massenanteils von Helium im Prüfmuster ξ_{He} (Anwendung von Gleichung (106) auf die Gleichung (75))
- Berechnung der Messunsicherheit $u_{\tilde{M}_{ges}}$ der mittleren Molmasse im Prüfmuster \tilde{M}_{ges} (Anwendung von Gleichung (106) auf den Kehrwert von Gleichung (77))
- Berechnung der Messunsicherheit $u_{y_{He}}$ des Stoffmengenanteils von Helium im Prüfmuster y_{He} (Anwendung von Gleichung (106) auf Gleichung (78))

Durch Einsetzen dieser Größen ergeben sich die in Kapitel 6 dargestellten Fehlerbalken der einzelnen 100 % Helium-Leckageraten.

Die Berechnung der standardisierten Leckagerate $q_{He,100\%,std.}$ wird gemäß Gleichung (103) vorgenommen. Die Messunsicherheit der standardisierten Leckagerate $u_{q_{He,100\%,std.}}$ wird nach dem linearen Fehlerfortpflanzungsgesetz gemäß Gleichung (106) ermittelt und ergibt sich zu [65]

$$u_{q_{He,100\%,std.}} = \left| \frac{\partial q_{He,100\%,std.}}{\partial q_{He,100\%}} \cdot u_{q_{He,100\%}} \right| + \left| \frac{\partial q_{He,100\%,std.}}{\partial p_{1,real}} \cdot u_{p_{1,real}} \right| + \left| \frac{\partial q_{He,100\%,std.}}{\partial p_{2,real}} \cdot u_{p_{2,real}} \right| \quad (113)$$

Der Wert für $u_{q_{He,100\%}}$ wird hierbei Gleichung (112) entnommen. Die Werte $u_{p_{1,real}}$ und $u_{p_{2,real}}$ sind die Messgenauigkeiten der verwendeten Drucklogger. Einzelheiten zur Berechnung können [65] entnommen werden. Durch Einsetzen dieser Größen ergeben sich die in Abbildung 5.27 dargestellten Fehlerbalken der standardisierten Helium-Leckageraten von Testleck Nr. 4.

5.9 Fazit der Vorversuche

Der Überdruck in der Verpackung unter Beförderungsbedingungen besitzt einen besonderen Stellenwert für die spätere Durchführung und Auswertung der Dichtheitsprüfung. Er bestimmt die Wahl der Prüfüberdruckstufen. Die Berechnung des Überdrucks erfolgt auf Grundlage eines durch Elies [133] und Blümel et al. [134] entwickelten, durch eigene experimentelle Untersuchungen bestätigten und erweiterten Modells. Die Durchführung von Überdruckmessungen mit verschiedenen Verpackungsbauarten und Füllgütern zeigt, dass für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten flüssigen Füllgüter die Anwendung der Berechnungsgleichung (73) für den Überdruck zu sicherheitstechnisch konservativen Ergebnissen führt.

Für die Durchführung einer validen und reproduzierbaren Leckageratenmessung an Gefahrgutverpackungen mit Hilfe des Akkumulationsverfahrens und des Schnüffelverfahrens unter Verwendung des Prüfgases Helium sind eine Reihe von Vorversuchen notwendig. Diese liefern wichtige Erkenntnisse für die quantitativen Leckageratenmessungen und sind eine Voraussetzung für deren Durchführbarkeit. [65]

Die Bestimmung des Stoffmengenanteils im Prüfmuster (Abschnitt 5.2) wird im Folgenden auf Grundlage der vom Massendurchflussregler gemessenen hinzudosierten Heliummasse vorgenommen. Leckageratenmessungen an einem Testleck (Abschnitt 5.6.2) bestätigen durch die gute Übereinstimmung mit dem Kalibrierwert den auf diese Weise bestimmten Stoffmengenanteil. Hiermit wird eine essentielle Grundlage für die Umrechnung der gemessenen Leckageraten auf eine 100 % Helium-Leckagerate geschaffen.

Die Druckhalteprüfung (Abschnitt 5.3) zeigt, dass sich unter Verwendung von Autoreifenventilen der angestrebte Prüfüberdruck im Prüfmuster für die fünf Druckstufen ($\Delta p \approx 100$ mbar bis

$\Delta p \approx 500$ mbar) gut halten lässt. Um einen geringfügigen Druckabfall aufgrund der Dehnung des Verpackungswerkstoffes zu kompensieren, wird für die folgenden Befüllungen der Überdrucksollwert um 10 mbar erhöht.

Aufgrund der Bestimmung der kammer-spezifischen Heliumverlustraten für die verwendeten vier Akkumulationskammern (Abschnitt 5.4) kann auf dieser Basis ein Korrekturfaktor ermittelt werden, der in Gleichung (64) zur Ermittlung der gemessenen Leckagerate einfließt.

Die Maßnahmen zur Abdichtung der Befüllventile (Abschnitt 5.5) stellen sicher, dass die Leckageratenmessungen nicht durch Störleckageraten der Autoreifenventile und Absperrhähne beeinträchtigt werden. Die vorgestellten Maßnahmen sind jeweils auf die Geometrie der spezifischen Verpackungsbauart zugeschnitten.

Die Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs innerhalb der Prüfmuster (Abschnitt 5.6) zeigt, dass in allen drei Baugrößen (6 L, 60 L und 220 L) zu Beginn der Leckageratenmessung von einer ausreichenden Homogenisierung ausgegangen werden kann.

Durch Ermittlung der Induktionszeit und der stationären Permeationsleckageraten (Abschnitt 5.7) durch kritische Komponenten jeder Bauart kann der Störeinfluss der Permeation auf die nachfolgenden Messergebnisse abgeschätzt werden.

Die Berechnung von Messunsicherheiten (Abschnitt 5.8) ist ein elementarer Bestandteil bei der Angabe eines Messergebnisses.

Hiermit ist die Grundlage gelegt für die Durchführung und Auswertung der nachfolgenden quantitativen Leckageratenmessungen. Das im Abschnitt 1.1 „Motivation und Zielsetzung“ genannte sechste Zwischenziel ist somit erreicht.

6 Ergebnisse und Diskussion der Leckageratenmessungen

6.1 Quantitative Leckageratenmessung der Deckel

Abbildung 6.1 zeigt einen typischen im Rahmen der Leckageratenmessung der Deckel mit dem Heliumdetektor „T-Guard“ gemessenen Konzentrationsanstieg über dem gewählten Prüfzeitraum von 5 min (exemplarisch anhand Bauart Ku-6L-Kan-2 in der 40 L-Akkumulationskammer) [6]. Dieser wird anschließend in Gleichung (64) eingesetzt, um die gemessene Leckagerate q_{He} zu erhalten. Mit Gleichung (61) wird hieraus die normierte 100 % Helium-Leckagerate $q_{He,100\%}$ für die jeweilige Messung berechnet. Die Leckageraten werden in dieser Darstellungsweise benötigt, um in Kapitel 7 einen Vergleich mit den berechneten Grenzleckageraten durchzuführen. Ein linearer Konzentrationsanstieg im Akkumulationsverfahren spricht dafür, dass es sich um tatsächliche, „echte“ Strömungslecks handelt. Dies ist äquivalent zu einem linearen Druckanstieg bei der Druckanstiegsprüfung [24]. Ein nach oben abknickender Verlauf wäre hingegen ein Indiz dafür, dass während der Prüfdauer eine Überlagerung durch allmählich einsetzende Heliumpermeation vorliegt.

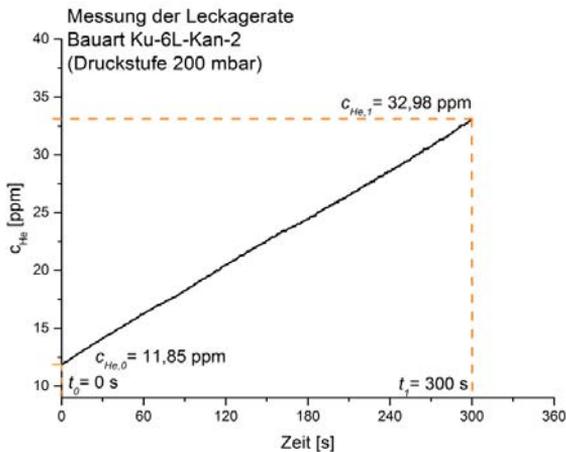


Abb. 6.1: Linearer Konzentrationsanstieg bei der Leckageratenmessung der Deckel (anhand Bauart Ku-6L-Kan-2 in 40 L-Akkumulationskammer) [6]

Die Herangehensweise bei der Beurteilung der Leckageratenmesswerte ist zunächst für alle Bauarten gleich und erfolgt anhand von vier Kriterien. Ziel ist es, eine Einordnung der Ergebnisse hinsichtlich der maßgeblichen Stofftransportvorgänge vorzunehmen.

Zunächst erfolgt für jede Bauart die Auftragung der auf einen Stoffmengenanteil von 100 % Helium normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$, siehe exemplarisch Abbildung 6.2. Diese Auftragung wird gewählt, weil anfangs ein laminar-viskoses Strömungsregime angenommen wird (siehe Gleichung (10)). An den gemittelten Leckageraten $\bar{q}_{He,100\%}$ dieser Diagramme ist die Standardabweichung der jeweiligen Messreihe pro Druckstufe als roter Fehlerbalken aufgetragen. Die Messunsicherheit jeder einzelnen Leckagerate ist als schwarzer Fehlerbalken eingezeichnet. Die berechnete garantierte Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus unter Verwendung der jeweiligen Kammer ist als grüne horizontale Linie dargestellt (in Abbildung 6.2: $1,18 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s, siehe Tabelle 6.2). Das Minimum und Maximum der Leckageraten $q_{He,100\%}$, die gemittelte Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$, die Standardabweichung sowie das Minimum und Maximum der Messunsicherheiten

$u_{q_{He,100\%}}$ pro Druckstufe sind jeweils in einer Tabelle im Anhang aufgeführt (siehe exemplarisch Tabelle A.31).

Für alle Bauarten wurde bereits in Abschnitt 5.7 eine Einschätzung bezüglich eines möglichen Störeinflusses durch Heliumpermeation vorgenommen. Dies erfolgte durch die Berechnung der Induktionszeit t_{ind} durch die jeweiligen kritischen Bauteile der Verpackungsbauart und die Berechnung der maximal auftretenden Störleckagerate in Form der stationären Helium-Permeationsleckagerate $q_{He,perm}$. Erst nach der jetzt realisierten Messung der Deckelleckageraten kann jedoch durch einen Vergleich der Größenordnungen von $q_{He,perm}$ und $q_{He,100\%}$ eine konkrete Beurteilung im Hinblick auf einen relevanten Störeinfluss durch Heliumpermeation durchgeführt werden. Um eine Beeinflussung der Messergebnisse bei allen fünf Druckstufen auszuschließen, sollten die normierten Leckageratenmesswerte der Deckel $q_{He,100\%}$ um mindestens zwei Zehnerpotenzen größer als die stationären Permeationsleckageraten $q_{He,perm}$ sein. Der Stoffmengenanteil y_{He} von Helium im befüllten Prüfmuster beträgt mindestens ca. 10 %. Er ist für die Druckstufe 100 mbar am kleinsten, für die Druckstufe 500 mbar am höchsten (siehe auch Abschnitt 4.3 sowie Tabellen A.28 bis A.30). Als Folge ist dann unter Berücksichtigung von Gleichung (61) gewährleistet, dass die gemessenen Leckageraten q_{He} mindestens eine Zehnerpotenz höher als die Permeationsleckageraten sind (Kriterium 1).

Für alle Bauarten wird zudem die Größenordnung der normierten Werte $q_{He,100\%}$ in Bezug auf die Nachweisgrenze q_{NWG} der jeweils eingesetzten Prüfkammer betrachtet. Hierbei sollte der Abstand mindestens eine Zehnerpotenz betragen. Unter Einbeziehung der eben geschilderten Zusammenhänge zwischen Stoffmengenanteil im Prüfmuster y_{He} und den Leckageraten q_{He} und $q_{He,100\%}$ lässt sich folglich nachweisen, dass alle Messwerte q_{He} oberhalb der zertifizierten Nachweisgrenze liegen (Kriterium 2). Liegt ein Messwert q_{He} unterhalb der Nachweisgrenze, so bedeutet dies, dass der im Rahmen der jeweiligen Messung erfasste Helium-Konzentrationsanstieg geringer ist als vom Hersteller des Heliumdetektors „T-Guard“ garantiert nachweisbar. In diesem Fall ist nicht auszuschließen, dass der Konzentrationsanstieg durch die immanente Drift des Sensors und nicht durch eine Leckagerate hervorgerufen wird [152].

Als Kriterium 3 werden die Werte $q_{He,100\%}$, multipliziert mit dem minimalen Stoffmengenanteil von 10 %, in Bezug auf die Größenordnungen der Leckageratenbereiche der Strömungsregime gemäß Tabelle 2.4 eingeordnet. Als Regelfall wird zunächst angenommen, dass es sich aufgrund der Versuchskonstellation (Überdruckverfahren mit Strömung gegen atmosphärischen Druck) um Leckageraten im laminar-viskosen Strömungsregime handelt (Abschnitt 2.3.1).

Anschließend wird der Verlauf der Leckageraten $q_{He,100\%}$ in Abhängigkeit der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$ bewertet. Bei Vorliegen eines laminar-viskosen Strömungsregimes besteht im Fall eines konstanten Leckquerschnitts theoretisch ein proportionaler Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen (siehe Gleichung (10) und Abbildung 5.27) (Kriterium 4). Eine Zusammenfassung der vier Kriterien ist in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tab. 6.1: Zusammenfassung der vier Analyse Kriterien für die Deckelleckageraten für alle Bauarten

| Krit. | Forderung | Falls Nein: |
|-------|--|--|
| 1 | $q_{He,100\%} > 100 \cdot q_{He,perm}$ oder t_{ind} ausreichend groß (gemäß Abschnitt 5.7) | Störeinfluss durch Heliumpermeation ist wahrscheinlich |
| 2 | $q_{He,100\%} > 10 \cdot q_{NWG}$ | Es existieren Messwerte q_{He} unterhalb der zertifizierten Nachweisgrenze |
| 3 | $0,1 \cdot q_{He,100\%}$ innerhalb des laminar-viskosen Strömungsregimes (Tabelle 2.4) | Andere Stofftransporteffekte in Betracht ziehen |
| 4 | $q_{He,100\%} \sim (p_1^2 - p_2^2)$ | |

In Tabelle 6.2 ist die Datenbasis aufgelistet, welche in einem ersten Schritt für alle Bauarten gleichermaßen anhand dieser vier Kriterien ausgewertet wird. In Tabelle 6.3 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Analyse der vier Kriterien pro Bauart aufgeführt.

Für den Fall, dass auf Grundlage der Gesamtbetrachtung der vier Kriterien ein Hinweis darauf besteht, dass neben einem laminar-viskosen Strömungsregime andere Stofftransporteffekte in Betracht gezogen werden müssen, erfolgt für die jeweilige Bauart zusätzlich die Auftragung der gemessenen Leckageraten q_{He} (ohne Normierung auf 100 % Helium) nach Gleichung (64) über der Helium-Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ innerhalb und außerhalb des Prüfmusters in einem weiteren Diagramm (siehe exemplarisch Abbildung 6.3). Eine detaillierte Auflistung der Werte befindet sich jeweils in einer Tabelle im Anhang (siehe beispielhaft Tabelle A.32). Für die betroffenen Bauarten wird nun zusätzlich eine Bewertung des Verlaufs der Leckageraten q_{He} in Abhängigkeit der Helium-Partialdruckdifferenz vorgenommen. Bei Vorliegen eines molekularen Strömungsregimes oder eines nicht vernachlässigbaren Störeinflusses durch Heliumpermeation besteht theoretisch ein proportionaler Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen (siehe Gleichung (11) und (22)). Abschließend erfolgt für jede Bauart eine Gesamtcharakterisierung der Messergebnisse hinsichtlich der mutmaßlich vorliegenden Stofftransportvorgänge. Die Diskussionen dazu können den Abschnitten 6.1.1 bis 6.1.3 entnommen werden.

Tab. 6.2: Übersicht über die beurteilten Daten der Leckageratenmessung der Deckel für alle Bauarten

| Bauart | Heliumpermeation (Abschn. 5.7) | | Kammer (Abschn. 4.6) | q_{NWG} [Pa m ³ /s] (Tab. 4.3) | $q_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | |
|---|-----------------------------------|------------|-------------------------|---|---------------------------------------|-----------|
| | t_{ind} | q_{perm} | | | | |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 6$ L | | | | | | |
| St-6L-Fass-1 | Tab. 5.13 | Tab. A.28 | 3 L | $1,18 \cdot 10^{-7}$ | Abb. 6.2 | Tab. A.31 |
| St-6L-Fass-2 | Tab. 5.13 | Tab. A.28 | 3 L | $1,18 \cdot 10^{-7}$ | Abb. 6.8 | Tab. A.35 |
| St-6L-Fass-3 | Tab. 5.13 | Tab. A.28 | 3 L | $1,18 \cdot 10^{-7}$ | Abb. 6.4 | Tab. A.33 |
| St-6L-Kan | Tab. 5.13 | Tab. A.28 | 40 L | $1,72 \cdot 10^{-6}$ | Abb. 6.9 | Tab. A.36 |
| Ku-6L-Kan-1 | Tab. 5.13 | Tab. A.28 | 40 L | $1,72 \cdot 10^{-6}$ | Abb. 6.11 | Tab. A.37 |
| Ku-6L-Kan-2 | Tab. 5.13 | Tab. A.28 | 40 L | $1,72 \cdot 10^{-6}$ | Abb. 6.12 | Tab. A.38 |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 60$ L | | | | | | |
| St-60L-Fass-1 | Tab. 5.13 | Tab. A.29 | 3 L | $1,18 \cdot 10^{-7}$ | Abb. 6.14 | Tab. A.39 |
| St-60L-Fass-2, G2" | Tab. 5.13 | Tab. A.29 | 3 L | $1,18 \cdot 10^{-7}$ | Abb. 6.16 | Tab. A.41 |
| St-60L-Fass-2, G3/4" | Tab. 5.13 | Tab. A.29 | 3 L | $1,18 \cdot 10^{-7}$ | Abb. 6.18 | Tab. A.43 |
| Ku-60L-Kan | Tab. 5.13 | Tab. A.29 | 1 L | $6,04 \cdot 10^{-8}$ | Abb. 6.20 | Tab. A.45 |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 220$ L | | | | | | |
| St-220L-Fass, G2" | Tab. 5.13 | Tab. A.30 | 3 L | $1,18 \cdot 10^{-7}$ | Abb. 6.21 | Tab. A.46 |
| St-220L-Fass, G3/4" | Tab. 5.13 | Tab. A.30 | 3 L | $1,18 \cdot 10^{-7}$ | Abb. 6.23 | Tab. A.48 |
| Ku-220L-Fass | Tab. 5.13 | Tab. A.30 | 16 L | $6,95 \cdot 10^{-7}$ | Abb. 6.25 | Tab. A.50 |

Tab. 6.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Analyse der vier Kriterien und optionale zusätzliche Betrachtung der gemessenen Deckelleckageraten q_{He} pro Bauart

| Bauart | Krit. 1 $q_{He,100\%} > 100 \cdot q_{He,perm}$ oder t_{ind} groß | Krit. 2 $q_{He,100\%} > 10 \cdot q_{NWG}$ | Krit. 3 0, 1 · $q_{He,100\%}$ in lam. Bereich | Krit. 4 $q_{He,100\%} \sim (p_1^2 - p_2^2)$ | Zusatz: q_{He} [Pa m ³ /s] | | Zusatz: $q_{He} \sim (p_{1,He} - p_{2,He})$ |
|---|--|--|---|--|--|-----------|--|
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 6$ L | | | | | | | |
| St-6L-Fass-1 | Ja | Nein | Nein | Nein | Abb. 6.3 | Tab. A.32 | Nein |
| St-6L-Fass-2 | Siehe Bauart St-6L-Fass-1 | | | | Keine separate Darstellung | | |
| St-6L-Fass-3 | Nein | Ja | Nein | Nein | Abb. 6.5 | Tab. A.34 | Ja |
| St-6L-Kan | Ja | Ja | Ja | Bedingt (erste 3 Stufen) | Nicht bewertet | | |
| Ku-6L-Kan-1 | Ja | Ja | Ja | Nein | Nicht bewertet | | |
| Ku-6L-Kan-2 | Ja | Ja | Ja | Nein | Nicht bewertet | | |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 60$ L | | | | | | | |
| St-60L-Fass-1 | Nein | Nein | Nein | Nein | Abb. 6.15 | Tab. A.40 | Nein |
| St-60L-Fass-2 G2'' | Nein | Nein | Nein | Nein | Abb. 6.17 | Tab. A.42 | Nein |
| St-60L-Fass-2 G3/4' | Nein | Nein | Nein | Nein | Abb. 6.19 | Tab. A.44 | Nein |
| Ku-60L-Kan | Ja | Ja | Ja | Bedingt (erste 4 Stufen) | Nicht bewertet | | |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 220$ L | | | | | | | |
| St-220L-Fass G2'' | Nein | Nein | Nein | Nein | Abb. 6.22 | Tab. A.47 | Nein |
| St-220L-Fass G3/4' | Nein | Nein | Nein | Nein | Abb. 6.24 | Tab. A.49 | Nein |
| Ku-220L-Fass | Nein | Nein | Nein | Nein | Abb. 6.26 | Tab. A.51 | Nein |

6.1.1 Bauarten mit ca. 6 L Volumen

Stahlfass der Bauart St-6L-Fass-1

In Abbildung 6.2 wird zunächst die Auftragung der normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$ vorgenommen.

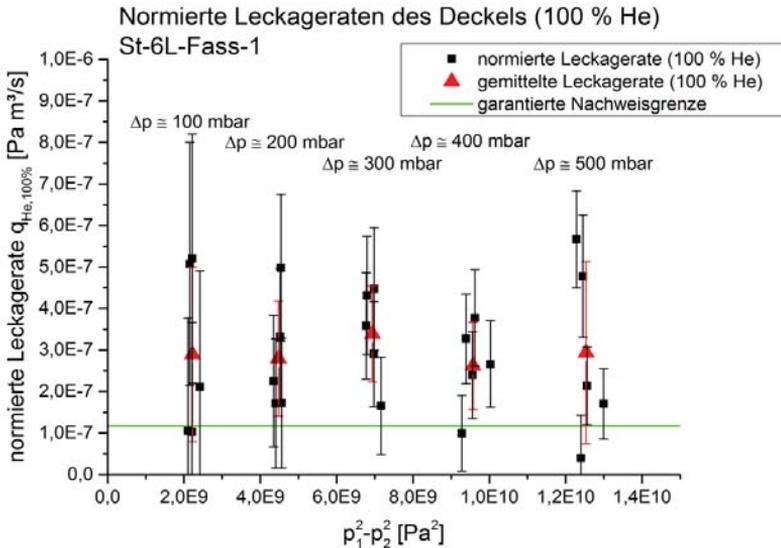


Abb. 6.2: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-1 [6] [65]

Die Analyse der vier Kriterien für diese Bauart ergibt Folgendes (Tabelle 6.3):

Die berechneten maximalen stationären Permeationsleckageraten dieser Bauart (je nach Druckstufe zwischen etwa $4,5 \cdot 10^{-9}$ Pa m³/s und $2,1 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s, siehe Anhang, Tabelle A.28) sind ein bis zwei Zehnerpotenzen geringer als die Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.31). Die erste Forderung nach Kriterium 1 ist somit nicht erfüllt. Der hohe Wert der berechnete Induktionszeit t_{ind} von ca. 37 min (Tabelle 5.13) in Relation zum zeitlichen Ablauf bei der Durchführung der Prüfung (Tabelle 5.14) lässt jedoch einen Störeinfluss durch Heliumpermeation eher unwahrscheinlich erscheinen. Die Forderung gemäß Kriterium 1 wird daher zusammengefasst als erfüllt bewertet.

Bereits einige normierte Leckageraten $q_{He,100\%}$ liegen unterhalb der berechneten Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus. Die Leckageraten $q_{He,100\%}$ weisen über alle fünf Druckstufen sehr geringe Werte zwischen $3,98 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 500$ mbar bis maximal $5,66 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s, ebenfalls bei $\Delta p \approx 500$ mbar, auf. Kriterium 2 ist somit nicht gewährleistet.

Ein Vergleich der Werte $0,1 \cdot q_{He,100\%}$ mit den in Tabelle 2.4 gegebenen Größenordnungen der Leckageratenbereiche der Strömungsregime zeigt, dass die Leckageraten sich nicht dem laminar-viskosen Strömungsregime ($q > 10^{-7}$ Pa m³/s) zuordnen lassen (Kriterium 3).

Eine Proportionalität zwischen den Leckageraten $q_{He,100\%}$ und dem Überdruck im Prüfmuster ist in der gewählten Auftragung $p_1^2 - p_2^2$ nicht erkennbar [6]. Die Leckageraten $q_{He,100\%}$ steigen trotz Erhöhung des Überdrucks im Prüfmuster nicht an, wie es bei Vorliegen eines laminar-viskosen Strömungsregimes zu erwarten wäre. Die Forderung nach Kriterium 4 ist somit nicht erfüllt.

Aufgrund der Analyse der vier Kriterien erfolgt für diese Bauart zusätzlich die Auftragung der gemessenen Leckageraten q_{He} über der Helium-Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ (Abbildung 6.3).

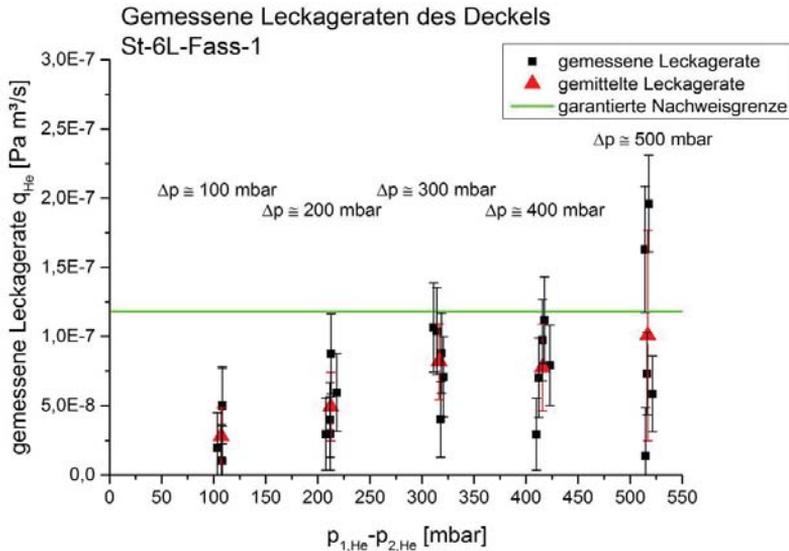


Abb. 6.3: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-6L-Fass-1 [6]

Durch diese Art der Auftragung bestätigt sich als Folge des nicht erfüllten Kriteriums 2 der Sachverhalt, dass die überwiegende Anzahl der Messwerte q_{He} sich unterhalb der Nachweisgrenze bewegt.

Die maximalen stationären Permeationsleckageraten $q_{He,perm}$ für diese Bauart (Anhang, Tabelle A.28) betragen pro Druckstufe nur etwa 20 % der gemittelten Leckageraten \bar{q}_{He} (Anhang, Tabelle A.32). [6]

Für die ersten drei Druckstufen ist eine annähernd proportionale Abhängigkeit der gemittelten Leckageraten \bar{q}_{He} von der Helium-Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ erkennbar. Da der Effekt der Heliumpermeation aufgrund einer Induktionszeit von ca. 37 min als vernachlässigbar eingestuft werden kann (Kriterium 1), käme als Ursache theoretisch auch das Vorliegen eines molekularen Strömungsregimes in Frage. Die Größenordnung der gemessenen Leckageraten würde das nicht ausschließen. Für die Druckstufen 400 mbar und 500 mbar liegen jedoch die Leckageraten q_{He} niedriger als erwartet. Die Ursache kann theoretisch in einer nicht konstanten Leckgeometrie begründet sein. Gemäß [77] ist die Voraussetzung geometrisch stabiler Lecks oftmals nicht gegeben. Formänderungen können daher dazu führen, dass bei Drucksteigerungen die Dichtwirkung vermindert oder verstärkt wird. Eine konstante Leckgeometrie ist jedoch die Grundvoraussetzung für einen proportionalen Zusammenhang zwischen q_{He} und $p_{1,He} - p_{2,He}$ gemäß der Theorie nach Gleichung (11). In vorliegendem Fall könnte sich bei höheren Überdrücken aufgrund einer stärkeren Anpressung des Dichtrings der Leckspalt verkleinern. Da die Leckageraten q_{He} für die Druckstufen 400 mbar und 500 mbar bei ansteigendem Potential $p_{1,He} - p_{2,He}$ nicht größer werden, würde dies darauf schließen lassen, dass sich im vorliegenden Fall die Dichtwirkung verbessert. Beim Testleck in Form der Glaskapillare (Abschnitt 5.6.2) konnte hingegen von einer annähernd konstanten sowie von den Dimensionen bekannten Leckgeometrie ausgegangen werden, wodurch der proportionale Zusammenhang $q_{He,100\%} \sim p_1^2 - p_2^2$ gemäß der Theorie für die laminar-viskose Strömung gut sichtbar war.

Zusammenfassend lässt sich für die Deckelleckageraten der Bauart St-6L-Fass-1 festhalten, dass diese aufgrund der Lage der Messwerte unterhalb der garantierten Nachweisgrenze nicht abgesichert sind und sich nicht eindeutig einem bestimmten Stofftransportmechanismus zuordnen lassen.

Stahlfass der Bauart St-6L-Fass-3

In Abbildung 6.4 sind die normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart St-6L-Fass-3 über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$ dargestellt.

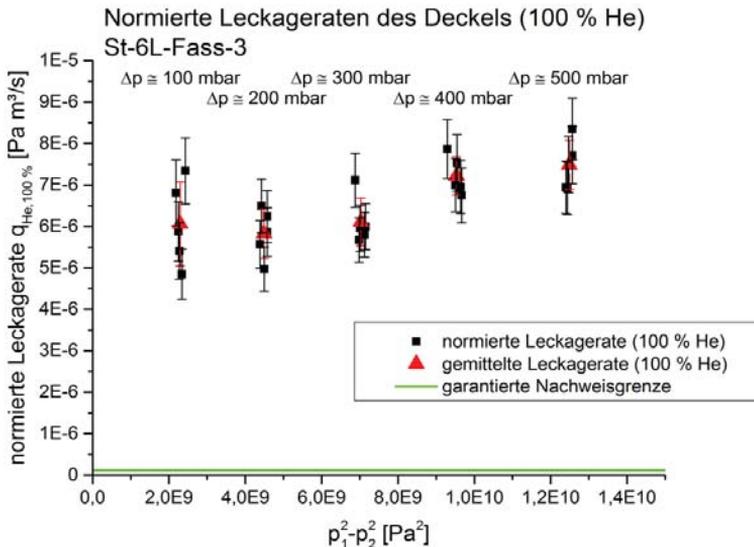


Abb. 6.4: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-3 [6] [65]

Die berechneten maximalen stationären Permeationsleckageraten dieser Bauart liegen je nach Druckstufe zwischen etwa $2,6 \cdot 10^{-7}$ Pa·m³/s und $1,3 \cdot 10^{-6}$ Pa·m³/s (Anhang, Tabelle A.28). Sie sind nur etwa eine Zehnerpotenz geringer als die Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.33). Die erste Forderung nach Kriterium 1 ist somit nicht erfüllt. Die berechnete Induktionszeit beträgt nur ca. 3 min (Tabelle 5.13). Daher kann bei dieser Bauart der Störeinfluss durch Heliumpermeation nicht vernachlässigt werden. [65]

Die normierten Leckageraten $q_{He,100\%}$ liegen zwischen $4,85 \cdot 10^{-6}$ Pa·m³/s bei $\Delta p \approx 100$ mbar und $8,35 \cdot 10^{-6}$ Pa·m³/s bei $\Delta p \approx 500$ mbar und befinden sich damit alle mehr als eine Zehnerpotenz oberhalb der berechneten Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus (Kriterium 2).

Die Werte $0,1 \cdot q_{He,100\%}$ lassen sich nicht eindeutig dem laminar-viskosen Strömungsregime zuordnen (Kriterium 3). Gemäß der Übersicht in Tabelle 2.4 wäre zumindest mit dem Auftreten von Übergangströmung zu rechnen.

Eine Proportionalität zwischen den Leckageraten $q_{He,100\%}$ und dem Term $p_1^2 - p_2^2$ ist nicht erkennbar. Insgesamt betrachtet liegt das Niveau der Leckageraten über alle fünf Druckstufen in einer vergleichbaren Größenordnung. [65] [6]

Auch für diese Bauart wird aufgrund der Analyse der vier Kriterien die Auftragung der gemessenen Leckageraten q_{He} über der Differenz der Helium-Partialdrücke $p_{1,He} - p_{2,He}$ vorgenommen (Abbildung 6.5).

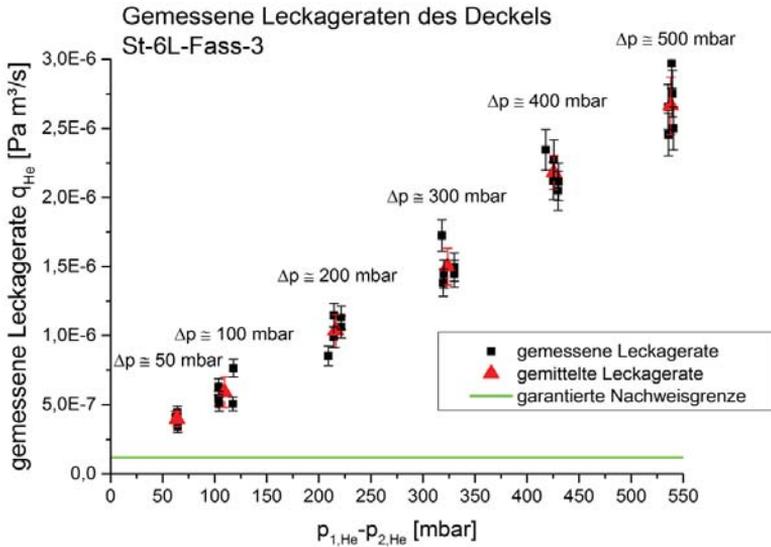


Abb. 6.5: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-6L-Fass-3 [6]

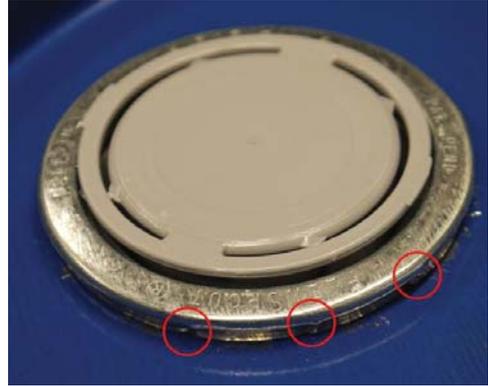
Bei dieser Art der Auftragung ergibt sich über alle Druckstufen ein annähernd proportionaler Zusammenhang zwischen den Leckageraten q_{He} und der Helium-Partialdruckdifferenz. Diese Abhängigkeit besteht theoretisch sowohl bei der Heliumpermeation als auch bei Vorliegen eines molekularen Strömungsregimes. Die maximalen stationären Permeationsleckageraten $q_{He,perm}$ für diese Bauart (Anhang, Tabelle A.28) betragen pro Druckstufe jedoch nur etwa 50 % der gemittelten Leckageraten \bar{q}_{He} (Anhang, Tabelle A.34). Daher kann nicht der gesamte Betrag von q_{He} durch den Effekt der Permeation erklärt werden. Die zweite Möglichkeit kann im Vorliegen von molekularer Strömung liegen. Da im vorliegenden Fall mit einer Strömung gegen Atmosphärendruck gearbeitet wird, würde dies theoretisch sehr kleine Leckdurchmesser bedeuten (für Helium unter atmosphärischen Bedingungen in einem Einzelleck etwa 0,18 μm , siehe Abschnitt 2.3.1). Bei Existenz mehrerer paralleler Leckkanäle im Bereich des Umfangs der Dichtung wären die betreffenden Querschnitte noch niedriger. [6]

Im vorliegenden Fall ist bei dieser Bauart eine eindeutige Zuordnung (Heliumströmung oder Heliumpermeation) nicht möglich. Denkbar ist auch eine Überlagerung beider Effekte. Unabhängig vom Transportmechanismus werden jedoch im Rahmen eines konservativen Ansatzes die ermittelten Leckageraten als strömungsbedingte Leckageraten interpretiert. [6]

Die Bauart St-6L-Fass-3 verfügt über einen Crimp-Verschluss (siehe Tabelle 4.2). Mit Hilfe einer Crimp-Zange wird der äußere Deckelbereich plastisch deformiert und somit verschlossen. Abbildung 6.6 (a) zeigt die Crimp-Zange, die aus mehreren Segmenten besteht. Hierdurch entstehen beim Verschließen Strömungskanäle am gesamten Umfang des Deckels. Abbildung 6.6 (b) zeigt einen der durch plastische Deformation verschlossenen Crimp-Verschlüsse. Die entstandenen Strömungskanäle sind durch rote Kreise markiert. Die Bildung solcher Kanäle kann beim Gebrauch des Crimp-Werkzeugs nicht beeinflusst oder verhindert werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass beim Verschließen eines jeden Prüfmusters stets anders geformte Kanäle in dessen Deckel entstehen. [65]



(a) Crimp-Zange



(b) Verschlossener Crimp-Verschluss

Abb. 6.6: Verschließen der Bauart St-6L-Fass-3 [65]

Vergleich der Bauart St-6L-Fass-3 mit der Bauart St-6L-Fass-1

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Größenordnung der Deckelleckageraten der Bauart St-6L-Fass-1 und St-6L-Fass-3 sind diese in einem gemeinsamen Diagramm aufgetragen (Abbildung 6.7). Die gemittelten Leckageraten $\bar{q}_{He,100\%}$ des Deckels der Bauart St-6L-Fass-3 sind pro Druckstufe mehr als eine Zehnerpotenz größer. Die Deckelbauart hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Größenordnung der Leckageraten $q_{He,100\%}$. Während die Bauart St-6L-Fass-1 über einen Schraubverschluss mit O-Ring als Abdichtung verfügt, besitzt der Crimp-Verschluss der Bauart St-6L-Fass-3 keinen Dichtring, sondern wird durch plastische Deformation verschlossen. Die Dichteigenschaften des Deckels mit Gewinde und O-Ring sind deutlich besser als die des Crimp-Verschlusses. [65]

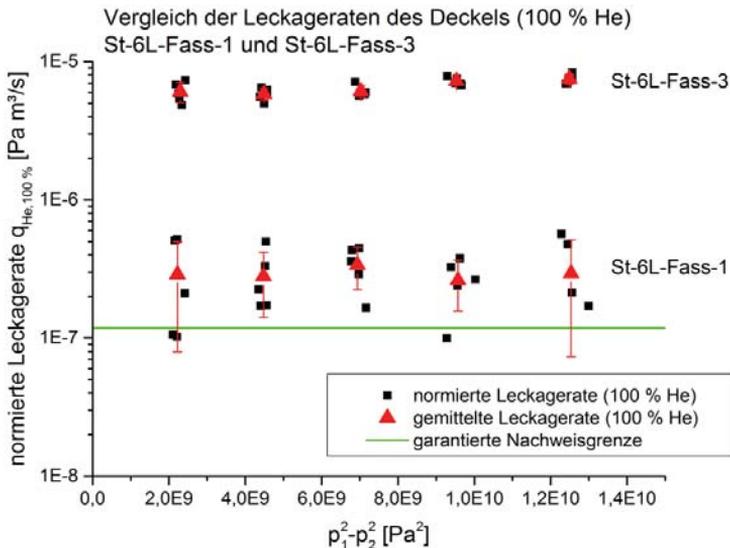


Abb. 6.7: Vergleich der normierten Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-1 und St-6L-Fass-3

Stahlfass der Bauart St-6L-Fass-2

Die guten Dichteigenschaften eines Stahl-Schraubverschlusses mit Gewinde und O-Ring werden durch die Messung der Leckageraten $q_{He,100\%}$ des Verschlusses der Bauart St-6L-Fass-2 bestätigt, welche in Abbildung 6.8 über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$ dargestellt sind.

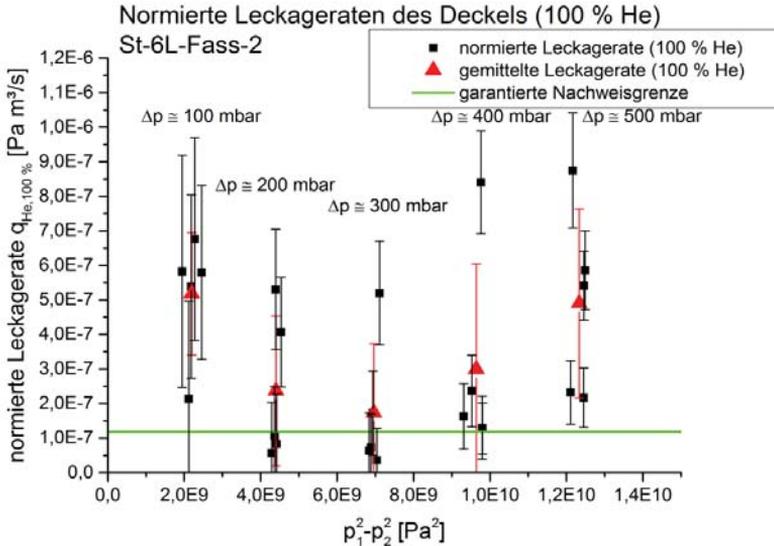


Abb. 6.8: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-2 [65]

Die normierten Leckageraten des Verschlusses sind über alle Druckstufen sehr gering und betragen minimal $3,59 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 300$ mbar und maximal $8,75 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 500$ mbar (Anhang, Tabelle A.35). Sie ähneln quantitativ den normierten Leckageraten des Deckels der Bauart St-6L-Fass-1, da dieselbe Verschlussbauart verwendet wird. Die Mittelwerte $\bar{q}_{He,100\%}$, liegen für alle Druckstufen in einer vergleichbaren Größenordnung.

Die Analyse der vier Kriterien liefert analoge Erkenntnisse wie bei der Bauart St-6L-Fass-1. Es wird daher auf die detaillierte Diskussion bei dieser Bauart verwiesen (siehe Tabelle 6.3). Auf eine separate Darstellung der normierten Leckageraten q_{He} wird für die Bauart St-6L-Fass-2 verzichtet.

Feinstblechkanister der Bauart St-6L-Kan

Abbildung 6.9 zeigt die normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart St-6L-Kan über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$. Die berechnete garantierte Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus unter Verwendung der 40 L-Akkumulationskammer beträgt $1,72 \cdot 10^{-6}$ Pa m³/s (Tabelle 6.2).

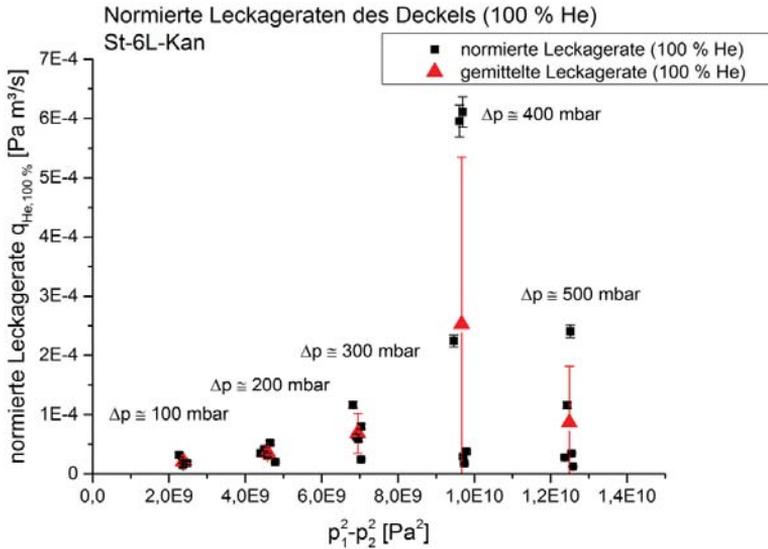


Abb. 6.9: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Kan [6] [65]

Die maximalen stationären Permeationsleckageraten dieser Bauart liegen zwischen $1,7 \cdot 10^{-7}$ $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ und $6,9 \cdot 10^{-7}$ $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ (Anhang, Tabelle A.28). Sie sind zwei bis drei Zehnerpotenzen geringer als die Leckageraten des Deckels $q_{\text{He},100\%}$ dieser Bauart (Anhang, Tabelle A.36). Daher ist ein Störeinfluss durch Heliumpermeation im Hinblick auf die Größenordnung der Leckageraten vernachlässigbar, auch wenn die berechnete Induktionszeit mit ca. 3 min vergleichsweise gering ist (siehe Tabelle 5.13) [65]. Kriterium 1 wird daher zusammengefasst als zutreffend bewertet.

Die normierten Leckageraten $q_{\text{He},100\%}$ liegen mindestens eine Zehnerpotenz oberhalb der berechneten Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus. Die Leckageraten $q_{\text{He},100\%}$ betragen minimal $1,22 \cdot 10^{-5}$ $\text{Pa m}^3/\text{s}$ bei $\Delta p \approx 500$ mbar und maximal $6,1 \cdot 10^{-4}$ $\text{Pa m}^3/\text{s}$ bei $\Delta p \approx 400$ mbar. Die Forderung nach Kriterium 2 ist erfüllt.

Die Größenordnung der Leckageraten $0,1 \cdot q_{\text{He},100\%}$ lässt darauf schließen, dass laminarviskoses Strömungsregime vorherrscht (Kriterium 3). [65] [6]

Der Verlauf der Leckageraten $q_{\text{He},100\%}$ zeigt zunächst eine Abhängigkeit vom Term $p_1^2 - p_2^2$. Die Mittelwerte der Leckageraten $\bar{q}_{\text{He},100\%}$ steigen zwischen den Druckstufen $\Delta p \approx 100$ mbar und $\Delta p \approx 300$ mbar annähernd proportional an. Auch dies spricht dafür, dass es sich um eine laminare Strömung handelt. Bei der Druckstufe $\Delta p \approx 400$ mbar kommt es zu einer sehr starken Streuung der Leckageraten. Einige Messwerte sind etwa um den Faktor 10 höher als die Messwerte der bisherigen Druckstufen. Andere Messwerte hingegen sind sogar geringer als bei $\Delta p \approx 200$ mbar. Dieses Verhalten ist auf eine starke plastische Verformung des Oberbodens der Prüfmuster durch die Heliumbefüllung zurückzuführen, die bei den vorangegangenen Druckstufen noch nicht eintritt. Abbildung 6.10 zeigt exemplarisch die Deformation des Oberbodens nach der Heliumbefüllung bei der Druckstufe $\Delta p \approx 400$ mbar. Durch die plastische Deformation des Oberbodens im Rahmen der Befüllung kann die korrekte Position des Eindrückdeckels und damit dessen Dichtwirkung beeinträchtigt werden. Es können sowohl größere als auch kleinere Strömungslecks entstehen als bei den Druckstufen $\Delta p \approx 100$ mbar bis $\Delta p \approx 300$ mbar. Da die Ausprägung der Deformation und somit die Geometrie der Leckkanäle bei jedem Prüfmuster geringfügig anders ausfällt, streuen die Messwerte bei den Druckstufen

$\Delta p > 300$ mbar stärker. Beim Prüfüberdruck $\Delta p \approx 500$ mbar liegt der Mittelwert der Leckageraten $q_{He,100\%}$ wieder tiefer. Bei diesem Druckniveau erreicht die Verpackung eine gleichmäßigere, rundere Form, so dass die Dichtwirkung des Deckels wieder besser wird. [65] [6]

Mit der Einschränkung, dass nicht von einer konstanten Leckgeometrie für die Druckstufen $\Delta p > 300$ mbar ausgegangen werden kann, wird das Kriterium 4 als bedingt zutreffend bewertet.

Aufgrund des Gesamtbildes der Analyse der vier Kriterien ist bei dieser Bauart nicht davon auszugehen, dass zusätzlich zur laminar-viskosen Strömung weitere Stofftransportmechanismen einen relevanten Einfluss haben. Eine separate Darstellung der normierten Leckageraten q_{He} wird daher nicht vorgenommen.

Der Deckel der Bauart St-6L-Kan verfügt über schlechtere Dichteigenschaften als die Deckel der Bauarten St-6L-Fass-1, St-6L-Fass-2 und St-6L-Fass-3. Die Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart St-6L-Kan sind bereits bei den Druckstufen $\Delta p \approx 100$ mbar bis $\Delta p \approx 300$ mbar etwa eine Zehnerpotenz höher als die der bisher untersuchten Bauarten. Im Vergleich mit den zuvor betrachteten Bauarten liegen die Leckageraten $q_{He,100\%}$ bei den Druckstufen $\Delta p \approx 400$ mbar und $\Delta p \approx 500$ mbar eine bis drei Zehnerpotenzen höher. [65]



Abb. 6.10: Deformation des Oberbodens bei Überdrücken > 300 mbar, St-6L-Kan [6] [65]

Kunststoffkanister der Bauart Ku-6L-Kan-1

In Abbildung 6.11 sind die normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart Ku-6L-Kan-1 über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$ aufgetragen.

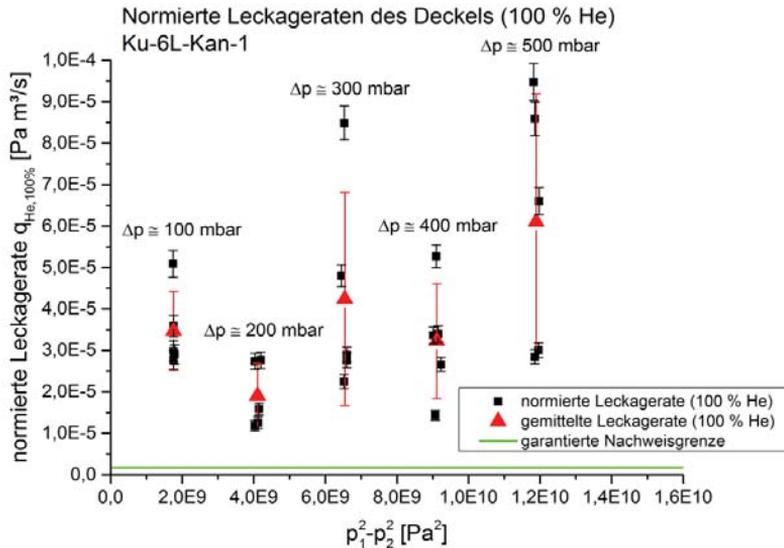


Abb. 6.11: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-6L-Kan-1 [6] [65]

Die berechneten maximalen Permeationsleckageraten (Anhang, Tabelle A.28) dieser Bauart sind drei Zehnerpotenzen niedriger als die Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.37). Die berechnete Induktionszeit beträgt ca. 25 min (Tabelle 5.13). Somit ist eine ausreichend große Zeitdifferenz zwischen dem Ende der Messung und einsetzender Heliumpermeation gewährleistet. Bei dieser Bauart kann daher ein Störeinfluss durch Heliumpermeation vernachlässigt werden (Kriterium 1). [65]

Die Leckageraten weisen Werte zwischen $1,18 \cdot 10^{-5}$ $\text{Pa m}^3/\text{s}$ bei der Druckstufe $\Delta p \approx 200$ mbar und $9,48 \cdot 10^{-5}$ $\text{Pa m}^3/\text{s}$ bei $\Delta p \approx 500$ mbar auf. Sie liegen damit etwa eine Zehnerpotenz oberhalb der berechneten garantierten Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus unter Verwendung der 40 L-Akkumulationskammer ($1,72 \cdot 10^{-6}$ $\text{Pa m}^3/\text{s}$, Tabelle 6.2) (Kriterium 2).

Die Werte $0,1 \cdot q_{He,100\%}$ weisen auf ein vorherrschendes laminar-viskoses Strömungsregime hin (Kriterium 3).

In Bezug auf den Gesamtverlauf steigen die Leckageraten $q_{He,100\%}$ tendenziell mit dem Term $p_1^2 - p_2^2$. Ein eindeutig proportionaler Zusammenhang liegt jedoch nicht vor (Kriterium 4) [65] [6]. Die relativ starke Streuung pro Druckstufe könnte ein Indiz dafür sein, dass die Geometrie der inneren Leckkanäle pro Prüfmuster sehr unterschiedlich ist.

Auf Basis der Auswertung der vier Kriterien wird für diese Bauart keine Auftragung der gemessenen Leckageraten q_{He} über der Helium-Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ vorgenommen, da der Einfluss anderer Stofftransportmechanismen als vernachlässigbar angesehen werden kann.

Kunststoffkanister der Bauart Ku-6L-Kan-2

Abbildung 6.12 illustriert die normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart Ku-6L-Kan-2 über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit der Größenordnung der Leckageraten der Bauart Ku-6L-Kan-1 (Abbildung 6.11) ist eine blaue Hilfslinie bei $1,0 \cdot 10^{-3}$ $\text{Pa m}^3/\text{s}$ eingefügt.

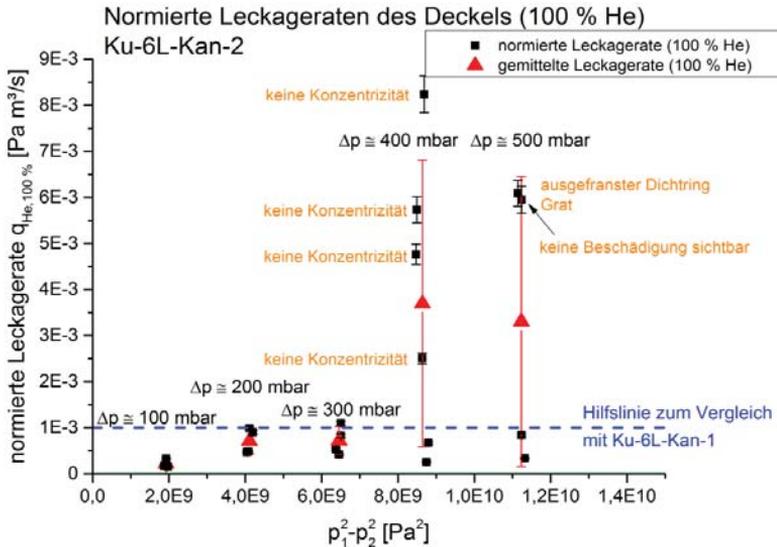


Abb. 6.12: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-6L-Kan-2 [6] [65]

Die berechneten maximalen Permeationsleckageraten (Anhang, Tabelle A.28) sind im Vergleich mit den Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ dieser Bauart (Anhang, Tabelle A.38) vier bis fünf Zehnerpotenzen niedriger. Die berechnete Induktionszeit beträgt ca. 25 min (Tabelle 5.13). Daher kann ein Störeinfluss durch Heliumpermeation bei dieser Bauart ausgeschlossen werden (Kriterium 1). [65]

Die minimale Leckagerate beträgt $1,53 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 100$ mbar, die maximale Leckagerate $3,80 \cdot 10^{-2}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 400$ mbar. Alle normierten Leckageraten $q_{He,100\%}$ liegen mehr als zwei Zehnerpotenzen oberhalb der berechneten Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus ($1,72 \cdot 10^{-6}$ Pa m³/s, Tabelle 6.2) (Kriterium 2).

Die Werte $0,1 \cdot q_{He,100\%}$ befinden sich im Bereich eines dominierenden laminar-viskosen Strömungsregimes (Kriterium 3).

Der qualitative Verlauf der Leckageraten $q_{He,100\%}$ in Abhängigkeit vom Term $p_1^2 - p_2^2$ ist ähnlich wie bei der Bauart St-6L-Kan, jedoch auf einem höheren Niveau. Bei den Druckstufen $\Delta p \approx 400$ mbar und $\Delta p \approx 500$ mbar kommt es zu einer sehr starken Streuung der normierten Leckageraten. Der Maximalwert der Leckageraten $q_{He,100\%}$ ist mit einem Pfeil angedeutet, um die Skalierung der y-Achse nicht zu beeinflussen. [65] [6]

Tendenziell steigen die Leckageraten $q_{He,100\%}$ mit dem Term $p_1^2 - p_2^2$ an, wobei ein eindeutig proportionaler Zusammenhang nicht erkennbar ist (Kriterium 4).

Auf Grundlage der Gesamtbetrachtung der vier Kriterien wird keine zusätzliche Betrachtung der gemessenen Leckageraten q_{He} vorgenommen, da kein Hinweis darauf besteht, dass zusätzlich zum vorherrschenden laminar-viskosen Strömungsregime andere Stofftransporteffekte eine Rolle spielen.

Das Gesamtniveau der Leckagerate $q_{He,100\%}$ der Bauart Ku-6L-Kan-2 ist höher als bei der Bauart Ku-6L-Kan-1, die über denselben Verschlussstyp verfügt (Abbildungen 6.11 und 6.12). Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei 51 % der Prüfmuster der Bauart Ku-6L-Kan-2 (53 gezählte Exemplare) ein oder mehrere der folgenden drei Schädigungsmuster vorliegen: [6] [65]

- Keine Konzentrizität zwischen Dichtring und Gewindeschaft
- Riefen im Dichtring
- Grat an Gewindeschaft in Kombination mit ausgefranstem Dichtring

Liegt keine Konzentrizität zwischen Dichtring und Gewindeschaft vor, so führt dies zu einem merklichen Spiel zwischen dem Außengewinde der Verpackung und dem Innengewinde des Deckels, wodurch Leckkanäle entstehen können. Abbildung 6.13 (a) zeigt einen Deckel der Bauart Ku-6L-Kan-2. Auf dem Dichtring ist der Abdruck des Gewindeschafes zu erkennen. Ein roter Kreis markiert die Stelle, an der sichtbar ist, dass keine Konzentrizität zwischen diesen beiden Bauteilen vorliegt. [65]

Riefen im Dichtring entstehen vermutlich dadurch, dass während des Verschließens der Dichtring durch das Anzugsdrehmoment tordiert wird. Die Haftreibung des Gewindeschafes ist größer als die des Deckels. Dadurch dreht sich der Dichtring während des Verschließens nicht mehr mit dem Deckel mit, sondern haftet am Gewindeschaft und wird durch die Rotation des Deckels tordiert. Die so entstandenen Riefen bilden Strömungskanäle (Abbildung 6.13 (b)), die zu erhöhten Deckelleckageraten führen. [65]

Die ausgefransten Dichtringe entstehen durch einen abstehenden Grat am Gewindeschaft während des Verschließens. Abbildung 6.13 (c) zeigt einen solchen Grat, Abbildung 6.13 (d) den daraus resultierenden ausgefranstem Dichtring.



(a) Keine Konzentrizität zwischen Dichtring und Gewindeschaft



(b) Riefen im Dichtring



(c) Grat am Gewindeschaft



(d) Ausgefranstes Dichtring

Abb. 6.13: Schädigungsmuster an der Bauart Ku-6L-Kan-2 [6] [65]

Die beschriebenen Schädigungsmuster der Bauart Ku-6L-Kan-2 wirken sich bei den Druckstufen $\Delta p \approx 400$ mbar und $\Delta p \approx 500$ mbar stärker aus, wie die starke Streuung der Messwerte zeigt. Sie führen im Vergleich zur Bauart Ku-6L-Kan-1 zu wesentlich höheren Deckelleckageraten $q_{He,100\%}$. Die γ -Skala in Abbildung 6.11 (Ku-6L-Kan-1) reicht bis $1,0 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s. In Abbildung 6.12 (Ku-6L-Kan-2) ist eine blau gestrichelte Hilfslinie bei $1,0 \cdot 10^{-3}$ Pa m³/s, dem zehnfachen Wert, dargestellt. Dadurch wird der Anstieg der Leckageraten der Bauart Ku-6L-Kan-2 um ein bis zwei Zehnerpotenzen ab Überdrücken von mehr als 300 mbar im Vergleich zu den Deckelleckageraten der Bauart Ku-6L-Kan-1 sichtbar. Das Prüfmuster, bei dem die maximale Leckagerate von $3,80 \cdot 10^{-2}$ Pa m³/s gemessen wird, weist eine starke Riefenbildung im Dichtring auf. Ebenfalls besteht keine Konzentrität zwischen Dichtring und Gewindeschraft der Gefahrgutverpackung. [65] [6]

Zusammenfassung Bauarten mit 6 L

Die normierten Deckelleckageraten $q_{He,100\%}$ der sechs Bauarten zeigen im Überdruckbereich $\Delta p \approx 100$ mbar bis $\Delta p \approx 500$ mbar bei den Bauarten mit ca. 6 L Volumen einen Unterschied von mehreren Größenordnungen [65] [6]. Die Stahlfässer mit Schraubverschluss (Bauarten St-6L-Fass-1 und St-6L-Fass-2) weisen die kleinsten Deckelleckageraten auf. Diese liegen in der Größenordnung von etwa 10^{-7} Pa m³/s (Abbildung 6.2 und 6.8). Die gemessenen Leckageraten sind so gering, dass die Nachweisgrenze des gewählten Versuchsaufbaus erreicht ist. Beim Stahlfass mit Crimpverschluss (Bauart St-6L-Fass-3) hingegen sind die Leckageraten um mehr als eine Zehnerpotenz höher (Abbildung 6.4), die Dichteigenschaften dieses Verschlusstyps sind deutlich schlechter. Der Eindrückdeckel des Feinstblechkanisters der Bauart St-6L-Kan verfügt über Leckageraten im Bereich zwischen 10^{-5} Pa m³/s und knapp 10^{-3} Pa m³/s (Abbildung 6.9). Durch die starke plastische Deformation des Prüfmusters durch die Heliumbefüllung kann für diese Bauart davon ausgegangen werden, dass die Strömungskanäle sich in Abhängigkeit von den Druckstufen verändern und keine konstante Leckgeometrie vorliegt.

Die größten Deckelleckageraten besitzt der Kunststoffkanister Ku-6L-Kan-2. Diese liegen im Bereich von etwa $1,5 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s bis über 10^{-3} Pa m³/s (Abbildung 6.12). Die Deckelbauart besitzt einen maßgeblichen Einfluss auf die Leckagerate. Daneben hat auch die Fertigungsgüte des Verschlusses einen Einfluss. Dies wird durch Vergleich der Deckelleckageraten der Bauarten Ku-6L-Kan-2 und Ku-6L-Kan-1 gezeigt, die beide über Kunststoffschraubverschlüsse verfügen. Die Deckelleckageraten der Bauart Ku-6L-Kan-1 liegen lediglich im Bereich von etwa 10^{-5} Pa m³/s bis maximal 10^{-4} Pa m³/s (Abbildung 6.11). Die Leckageraten der Bauart Ku-6L-Kan-2 liegen mindestens um eine Zehnerpotenz höher, da bei ihren Verschlüssen bestimmte Schädigungsmuster vorliegen. [6] [65]

Bei drei der sechs untersuchten Bauarten ist das Vorliegen eines rein laminar-viskosen Strömungsregimes nicht sichergestellt. Eine Überlagerung mit molekularer Strömung oder mit Störeffekten aufgrund von Heliumpermeation kann nicht ausgeschlossen werden. Bei den Verschlüssen der untersuchten Gefahrgutverpackungen kann im Vergleich zum Testleck (Abschnitt 5.6.2) nicht von einer konstanten Leckgeometrie ausgegangen werden. Dies ist eine mögliche Erklärung dafür, dass bei den übrigen drei Bauarten eine proportionale Abhängigkeit der normierten Deckelleckageraten $q_{He,100\%}$ in Abhängigkeit von der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$ nur bedingt (Bauart St-6L-Kan) sichtbar ist. Auch ist davon auszugehen, dass die gemessene Gesamtleckagerate des Verschlusses (partielle Prüfung nach Abschnitt 2.5.1 b)) sich aus den Leckageraten mehrerer kleinerer Einzellecks zusammensetzt, in denen das Vorliegen laminar-viskoser Strömung unter Umständen nicht gegeben ist.

6.1.2 Bauarten mit ca. 60 L Volumen

Stahlfass der Bauart St-60L-Fass-1 (G2“-Verschluss)

Abbildung 6.14 bildet die normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart St-60L-Fass-1 über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$ ab.

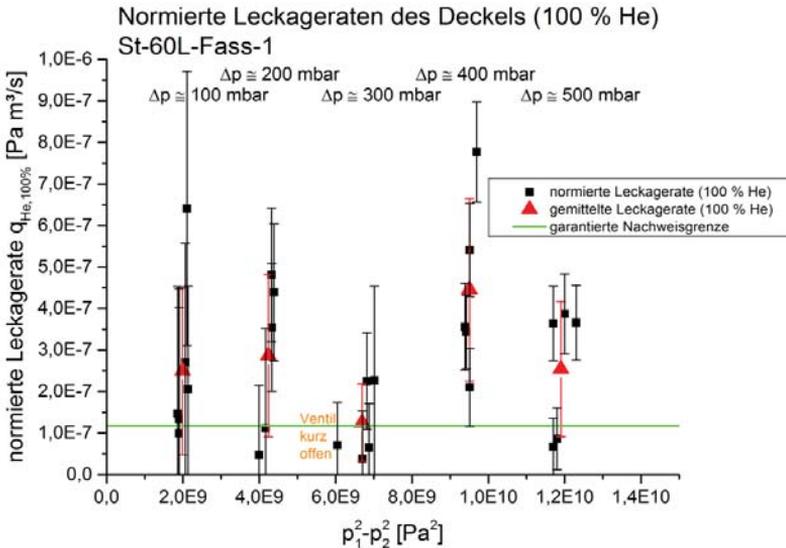


Abb. 6.14: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-1

Die maximalen stationären Permeationsleckageraten dieser Bauart (Anhang, Tabelle A.29) liegen zwischen etwa $1,6 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s und $8,5 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s und bewegen sich damit zum Teil in einer ähnlichen Größenordnung wie die Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.39). Die erste Forderung nach Kriterium 1 ist nicht erfüllt. Die Induktionszeit des Dichtrings t_{ind} dieser Bauart von ca. 14 min (siehe Tabelle 5.13) ist kürzer als bei den O-Ringen der 6 L-Bauarten St-6L-Fass-1 und St-6L-Fass-2. Grund dafür ist der andere Werkstoff (EPDM anstelle LDPE) und die andere Form (quadratischer Querschnitt anstelle O-Ring). Insgesamt wird somit Kriterium 1 als nicht zutreffend bewertet.

Die normierten Leckageraten $q_{He,100\%}$ liegen zwischen ca. $3,8 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 300$ mbar und ca. $7,88 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 400$ mbar und befinden sich somit bereits zum Teil unterhalb der berechneten Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus unter Verwendung der 3 L-Akkumulationskammer ($1,18 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s, siehe Tabelle 6.2) (Kriterium 2). Sie ähneln von der Größenordnung den normierten Leckageraten der Deckel der Bauarten St-6L-Fass-1 und St-6L-Fass-2 (Abbildung 6.2 und 6.8), auch wenn diese über einen anders geformten Dichtring verfügen.

Die Werte $0,1 \cdot q_{He,100\%}$ lassen sich nicht dem laminar-viskosen Strömungsregime zuordnen (Kriterium 3).

Wie bereits bei den Schraubverschlüssen der Stahlfässer mit einem Volumen von 6 L liegt keine Proportionalität zwischen den Leckageraten $q_{He,100\%}$ und dem Term $p_1^2 - p_2^2$ vor (Kriterium 4).

Anhand der Auswertung der vier Kriterien erfolgt daher zusätzlich die Auftragung der gemessenen Leckageraten q_{He} über der Helium-Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ (Abbildung 6.15).

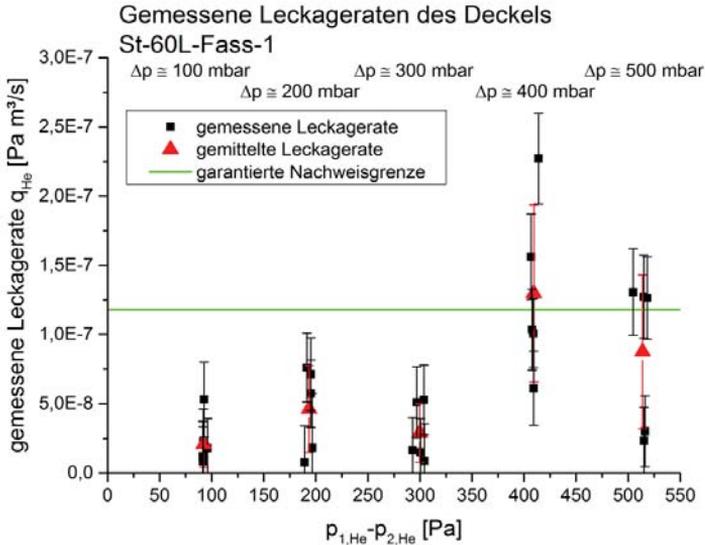


Abb. 6.15: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-1

Aus dieser Auftragung ist ersichtlich, dass die überwiegende Anzahl der gemessenen Leckageraten q_{He} sich unterhalb der berechneten garantierten Nachweisgrenze unter Verwendung der 3 L-Akkumulationskammer befindet. Eine klare Abhängigkeit der gemessenen Leckageraten q_{He} von der Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ ist nicht zu erkennen.

Zusammengefasst gilt für die Deckelleckageraten der Bauart St-60L-Fass-1 wie bereits für die bisher untersuchten Stahl-Schraubverschlüsse, dass diese aufgrund der Lage der Messwerte unterhalb der garantierten Nachweisgrenze nicht abgesichert sind und dass eine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Stofftransportphänomen nicht vorgenommen werden kann.

Stahlfass der Bauart St-60L-Fass-2 (G2“-Verschluss)

Abbildung 6.16 zeigt die normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart St-60L-Fass-2 (G2“-Verschluss) über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$.

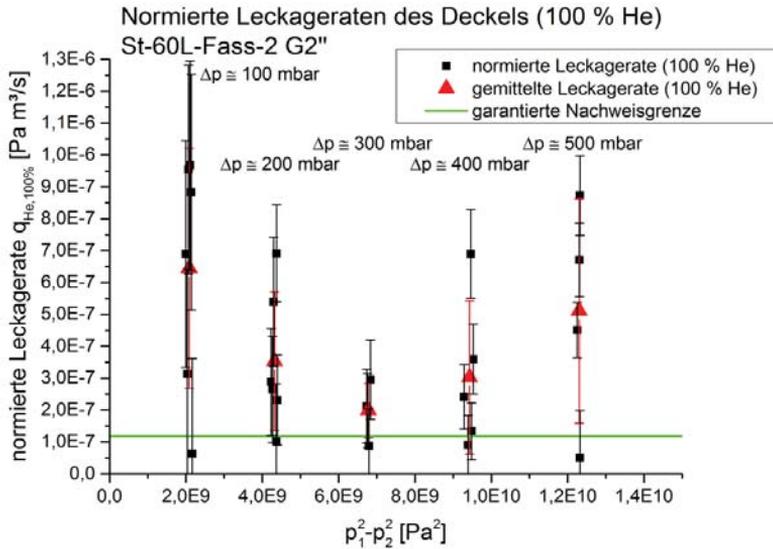


Abb. 6.16: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-2 (G2''-Verschluss)

Die maximalen stationären Permeationsleckageraten des G2''-Verschlusses dieser Bauart (Anhang, Tabelle A.29) sind nur etwa eine Zehnerpotenz geringer als die Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.41). Analog zur Bauart St-60L-Fass-1 beträgt die berechnete Induktionszeit des Dichtrings t_{ind} nur ca. 14 min (Tabelle 5.13). Kriterium 1 ist auch bei dieser Bauart nicht erfüllt.

Die Leckageraten $q_{He,100\%}$ ähnen denen der G2''-Verschlüsse der Bauarten St-6L-Fass-1, St-6L-Fass-2 und St-60L-Fass-1. Sie liegen zwischen ca. $5,1 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 500$ mbar und ca. $9,7 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 100$ mbar und befinden sich somit zum Teil bereits unterhalb der Nachweisgrenze. Ein Mindestabstand von einer Zehnerpotenz der Werte $q_{He,100\%}$ zur Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus ($1,18 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s, siehe Tabelle 6.2) liegt nicht vor (Kriterium 2).

Auch bei dieser Bauart können die Werte $0,1 \cdot q_{He,100\%}$ nicht in den Bereich des laminarviskosen Strömungsregimes eingeordnet werden (Kriterium 3).

Die normierten Leckageraten des Deckels (G2''-Verschluss) zeigen keine klare Abhängigkeit vom Term $p_1^2 - p_2^2$ (Kriterium 4).

In Abbildung 6.17 wird zusätzlich die Auftragung der gemessenen Leckageraten q_{He} über der Helium-Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ vorgenommen.

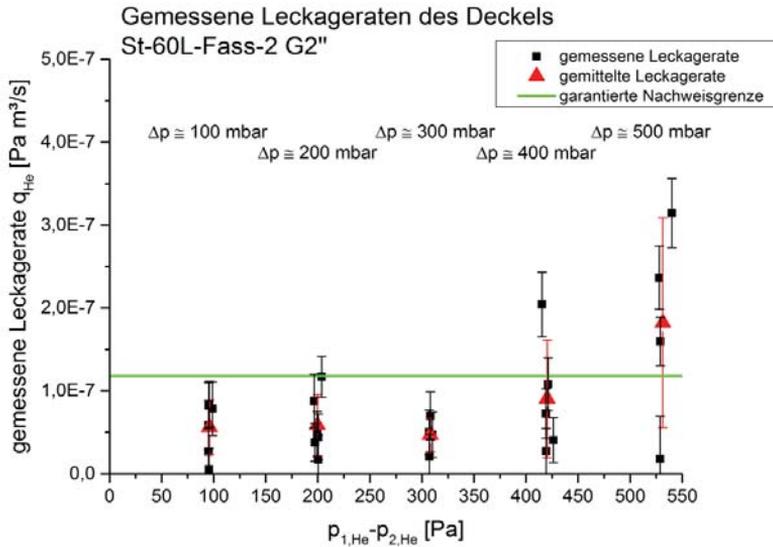


Abb. 6.17: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-2 (G2“-Verschluss)

Dieser Auftragung kann wie erwartet entnommen werden, dass die meisten der gemessenen Leckageraten q_{He} sich unterhalb der berechneten garantierten Nachweisgrenze unter Verwendung der 3 L-Akkumulationskammer ($1,18 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s, siehe Tabelle 4.3) befinden. Eine klare Abhängigkeit der gemessenen Leckageraten q_{He} von der Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ ist nicht zu erkennen. Tendenziell steigen die Werte für höhere Druckstufen, wobei die Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar eine Ausnahme bildet.

Auch für diesen Stahl-Schraubverschluss folgt, dass die Deckelleckageraten aufgrund der Lage der Messwerte unterhalb der garantierten Nachweisgrenze nicht abgesichert sind und dass eine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Stofftransportphänomen nicht vorgenommen werden kann.

Stahlfass der Bauart St-60L-Fass-2 (G3/4“-Verschluss)

In Abbildung 6.18 sind die normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart St-60L-Fass-2 (G3/4“-Verschluss) über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$ dargestellt.

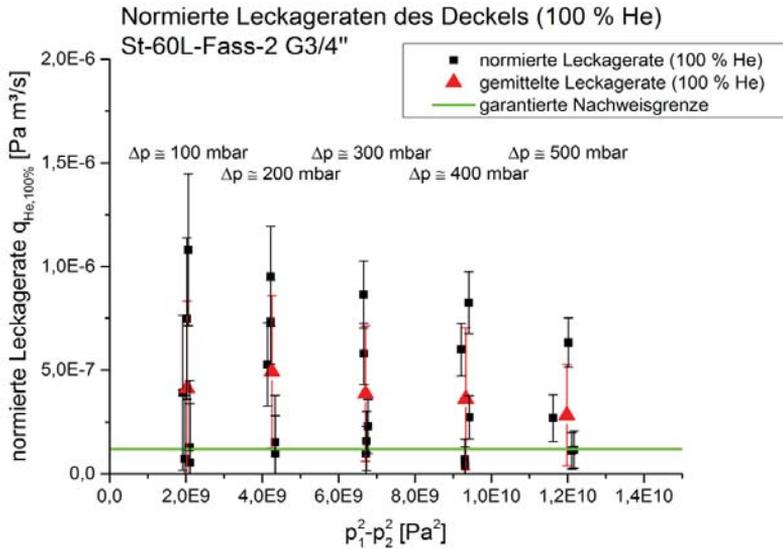


Abb. 6.18: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-2 (G3/4"-Verschluss)

Die maximalen stationären Permeationsleckageraten des G3/4"-Verschlusses dieser Bauart (Anhang, Tabelle A.29) liegen zwischen $7,7 \cdot 10^{-9} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ und $4,0 \cdot 10^{-8} \text{ Pa m}^3/\text{s}$. Sie sind nur etwa eine Zehnerpotenz geringer als die Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.43). Die berechnete Induktionszeit des Dichtrings t_{ind} beträgt nur ca. 9 min (Tabelle 5.13). Da die Prüfung des G3/4"-Verschlusses dieser Bauart zeitlich erst nach der Prüfung des G2"-Verschlusses an demselben Prüfmuster erfolgt, ist in jedem Fall mit einem Störeinfluss durch Heliumpermeation zu rechnen (Kriterium 1).

Die Leckageraten $q_{He,100\%}$ liegen zwischen ca. $4,1 \cdot 10^{-8} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ bei $\Delta p \approx 400 \text{ mbar}$ und ca. $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ bei $\Delta p \approx 100 \text{ mbar}$ (Anhang, Tabelle A.43). Auch hier ist ein ausreichender Mindestabstand zur Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus ($1,18 \cdot 10^{-7} \text{ Pa m}^3/\text{s}$) nicht gegeben (Kriterium 2).

Bezüglich Kriterium 3 und Kriterium 4 gelten die getätigten Aussagen bezüglich der bisher untersuchten Stahl-Schraubverschlüsse.

In Abbildung 6.19 ist die Auftragung der gemessenen Leckageraten q_{He} über der Helium-Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ dargestellt.

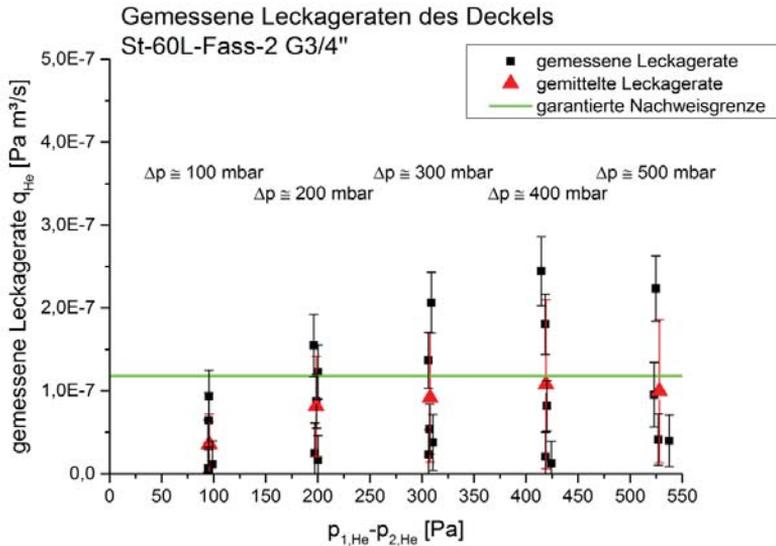


Abb. 6.19: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-2 (G3/4"-Verschluss)

Der direkte Vergleich sowohl der normierten Leckageraten $q_{He,100\%}$ als auch der gemessenen Leckageraten q_{He} des G3/4"-Verschlusses (Tabelle A.43 und A.44) mit denen des G2"-Verschlusses (Tabelle A.41 und A.42) zeigt, dass die gemittelten Leckageraten pro Druckstufe sich von der Größenordnung her nicht unterscheiden. Theoretisch wäre damit zu rechnen, dass die strömungsbedingte Leckagerate beim G3/4"-Verschluss aufgrund ihres geringeren Dichtungsumfangs kleiner ist. Dies könnte aber dadurch kompensiert werden, dass der Einfluss der Heliumpermeation beim G3/4"-Verschluss als kritischer zu bewerten ist.

Interessant ist ferner, dass die gemessenen Leckageraten denen des G2"-Verschlusses ähneln, obwohl doch der G3/4"-Verschluss mit einer Kappe aus Stahl versiegelt ist. Aus dem Verschluss freigesetztes Helium, sowohl strömungsbedingt als auch durch Permeation, sollte eigentlich unter der Kappe weitestgehend zurückgehalten werden und nicht in vollem Umfang in die Prüfkammer abgegeben werden. Unter diesem Aspekt müssten die Leckageraten des G3/4"-Verschlusses eigentlich unter denen des G2"-Verschlusses liegen.

Dies bestätigt die bislang bei den Stahl-Schraubverschlüssen vorgenommene Schlussfolgerung, dass die Ergebnisse dieser Messungen unter Vorbehalt betrachtet werden müssen. Bei Leckageraten in einer Größenordnung kleiner der Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus (in diesem Fall $1,18 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s) sind diese nicht zufriedenstellend interpretierbar, da andere Effekte, z. B. eine Drift des Messgerätes, die physikalischen Stofftransportvorgänge zu stark überlagern.

Kunststoffkanister der Bauart Ku-60L-Kan

In Abbildung 6.20 sind die normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart Ku-60L-Kan über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$ aufgetragen.

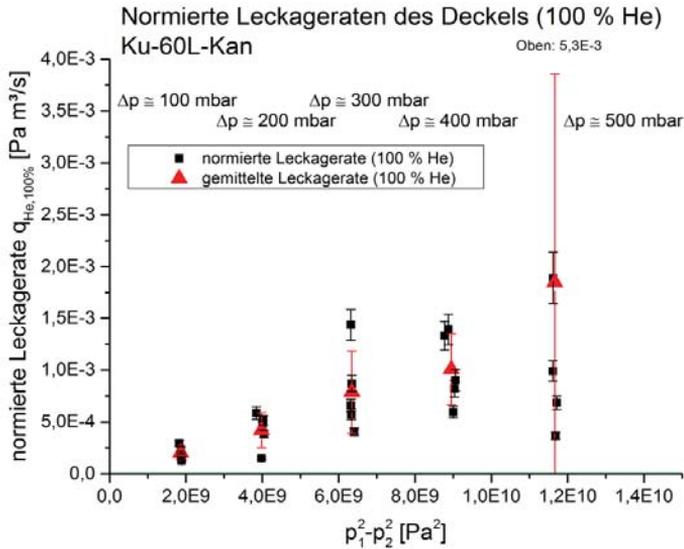


Abb. 6.20: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-60L-Kan

Die stationären Permeationsleckageraten dieser Bauart (Anhang, Tabelle A.29) befinden sich etwa vier Zehnerpotenzen unterhalb der Werte $\bar{q}_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.45). Die maßgebliche Induktionszeit beträgt mehr als 90 min (Tabelle 5.13). Ein Störeinfluss durch Heliumpermeation kann folglich ausgeschlossen werden (Kriterium 1).

Die Leckageraten $q_{He,100\%}$ liegen zwischen ca. $1,2 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 100$ mbar und ca. $5,3 \cdot 10^{-3}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 500$ mbar. Es ist somit ein ausreichender Abstand zur Nachweisgrenze dieses Versuchsaufbaus (ca. $6 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s, Tabelle 6.2) gegeben (Kriterium 2).

Die Größenordnung der Werte $0,1 \cdot q_{He,100\%}$ passt sehr gut in den Bereich des laminar-viskosen Strömungsregimes (Kriterium 3).

Die normierten Leckageraten des Deckels der Bauart Ku-60L-Kan zeigen eine klare Abhängigkeit vom Term $p_1^2 - p_2^2$. Diese ist für die ersten vier Druckstufen annähernd proportional.

Nach Analyse der vier Kriterien ist somit klar von einem laminar-viskosen Strömungsregime auszugehen. Der Einfluss anderer Stofftransportmechanismen kann vernachlässigt werden. Auf eine Auftragung der gemessenen Leckageraten q_{He} in Abhängigkeit von der Partialdruckdifferenz wird daher verzichtet.

Die Deckelleckageraten $q_{He,100\%}$ dieser Bauart (Kunststoff-Schraubverschluss mit Flachdichtung) liegen etwa drei Zehnerpotenzen oberhalb der bisher betrachteten Verschlüsse der 60 L-Verpackungen, bei denen es sich um eine komplett andere Konstruktion handelt (Stahl-Schraubverschlüsse mit Dichtring).

Zusammenfassung Bauarten mit 60 L

Bei der Messung der Deckelleckageraten $q_{He,100\%}$ an den Bauarten mit ca. 60 L Volumen zeigt sich ein Unterschied von mehreren Zehnerpotenzen zwischen den Stahlfässern und dem Kunststoffkanister. So weisen die Stahl-Schraubverschlüsse der Stahlfässer der Bauarten St-60L-Fass-1 und St-60L-Fass-2 Leckageraten in der Größenordnung von etwa 10^{-7} Pa m³/s auf. Wie bereits bei den Stahl-Schraubverschlüssen der 6 L-Verpackungen sind die gemessenen Leckageraten so gering, dass die garantierte Nachweisgrenze des gewählten Versuchs-

aufbaus unterschritten wird. Eine Differenzierung zwischen dem G3/4“-Verschluss der Bauart St-60L-Fass-2 und den G2“-Verschlüssen sowie eine Einordnung der Ergebnisse hinsichtlich der maßgeblichen Stofftransportvorgänge kann daher nicht vorgenommen werden.

Die Leckageraten des Schraubverschlusses des Kunststoffkanisters Ku-60L-Kan liegen im Bereich von 10^{-4} Pa m³/s bis 10^{-3} Pa m³/s und lassen sich dem laminar-viskosen Strömungsregime zuordnen.

6.1.3 Bauarten mit ca. 220 L Volumen

Stahlfass der Bauart St-220L-Fass (G2“-Verschluss)

Abbildung 6.21 zeigt die normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart St-220L-Fass (G2“-Verschluss) über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$.

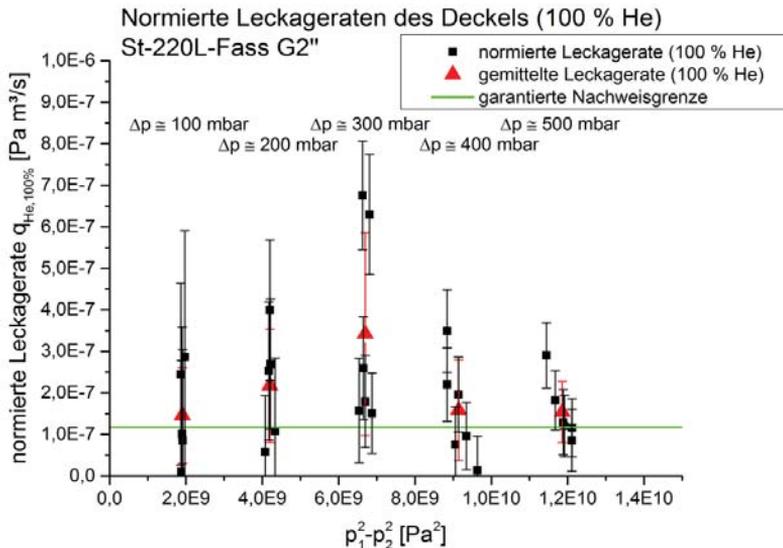


Abb. 6.21: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-220L-Fass (G2“-Verschluss)

Die stationären Permeationsleckageraten dieses Verschlusses (Anhang, Tabelle A.30) liegen zum Teil in der selben Größenordnung wie die Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.46). Die Auswertung von Kriterium 1 führt zu demselben Ergebnis wie bei den Stahl-Schraubverschlüssen der Stahlfässer mit ca. 60 L Volumen.

Die Leckageraten $q_{He,100\%}$ liegen zwischen ca. $1,1 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 100$ mbar und ca. $6,8 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 300$ mbar. Die Analyse der Kriterien 2, 3 und 4 führt zu analogen Resultaten wie bei den Stahl-Schraubverschlüssen der Verpackungen mit ca. 60 L Volumen.

In Abbildung 6.22 sind die gemessenen Leckageraten q_{He} über der Helium-Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ dargestellt.

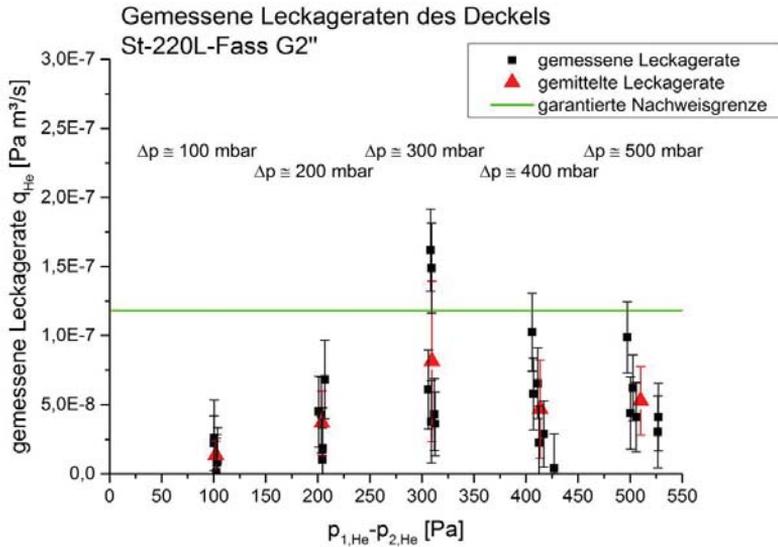


Abb. 6.22: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-220L-Fass (G2''-Verschluss)

Für die Interpretation dieser Messwerte und die Gesamteinordnung sei auf die Diskussion der G2''-Schraubverschlüsse der Stahlfässer mit 60 L Volumen verwiesen.

Stahlfass der Bauart St-220L-Fass (G3/4''-Verschluss)

In Abbildung 6.23 wird die Auftragung der normierten Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart St-220L-Fass (G3/4''-Verschluss) über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$ vorgenommen.

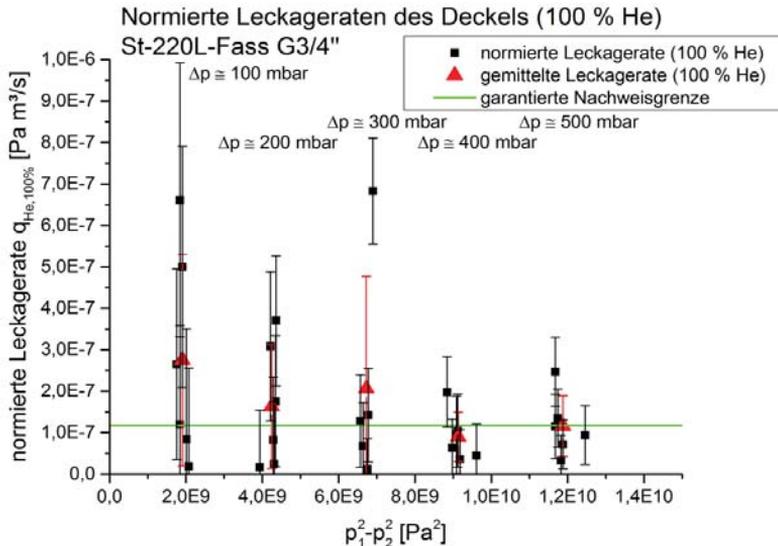


Abb. 6.23: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-220L-Fass (G3/4''-Verschluss)

Die Bewertung von Kriterium 1 führt zu denselben Ergebnissen wie beim G3/4“-Verschluss der 60 L-Bauart St-60L-Fass-2.

Die Leckageraten $q_{He,100\%}$ liegen zwischen ca. $1,2 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 300$ mbar und ca. $6,8 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s, ebenfalls bei $\Delta p \approx 300$ mbar. Auch hier befindet sich ein Großteil der Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze unter Verwendung der 3 L-Prüfkammer ($1,18 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s).

Bezüglich der Auswertung der Kriterien 3 und 4 gelten die Erkenntnisse für die anderen Stahl-Schraubverschlüsse.

In Abbildung 6.24 sind die gemessenen Leckageraten q_{He} über der Helium-Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ dargestellt.

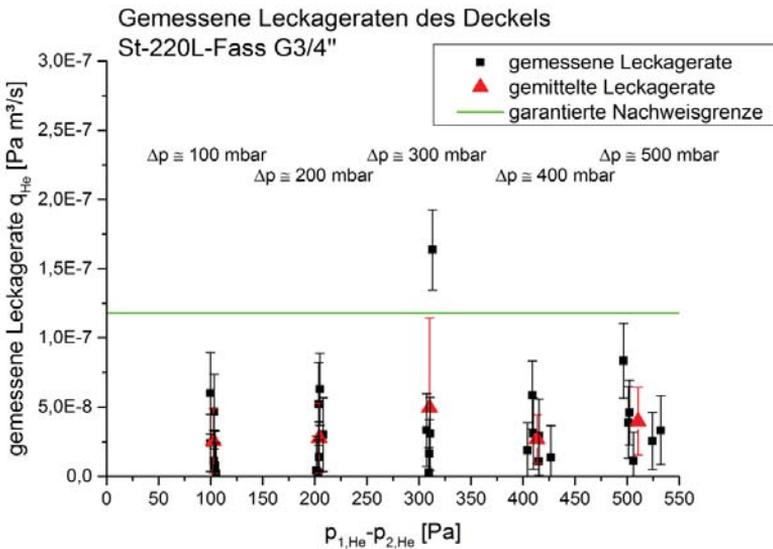


Abb. 6.24: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-220L-Fass (G3/4“-Verschluss)

Quasi alle gemessenen Leckageraten q_{He} befinden sich unterhalb der berechneten garantierten Nachweisgrenze unter Verwendung der 3 L-Akkumulationskammer. Auch für diesen versiegelten G3/4“-Verschluss gilt analog zur 60 L-Bauart St-60L-Fass-2, dass sich mit dem gewählten Versuchsaufbau keine Unterscheidung der Leckageraten im Vergleich zum G2“-Verschluss vornehmen lässt.

Kunststofffass der Bauart Ku-220L-Fass

Aufgrund der Geometrie des Oberbodens dieser Verpackungsbauart können mit der 16 L-Akkumulationskammer beide Verschlüsse nur gleichzeitig geprüft werden. Abbildung 6.25 zeigt die normierten Leckageraten (Summe der beiden Deckel) $q_{He,100\%}$ der Bauart St-220L-Fass über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$.

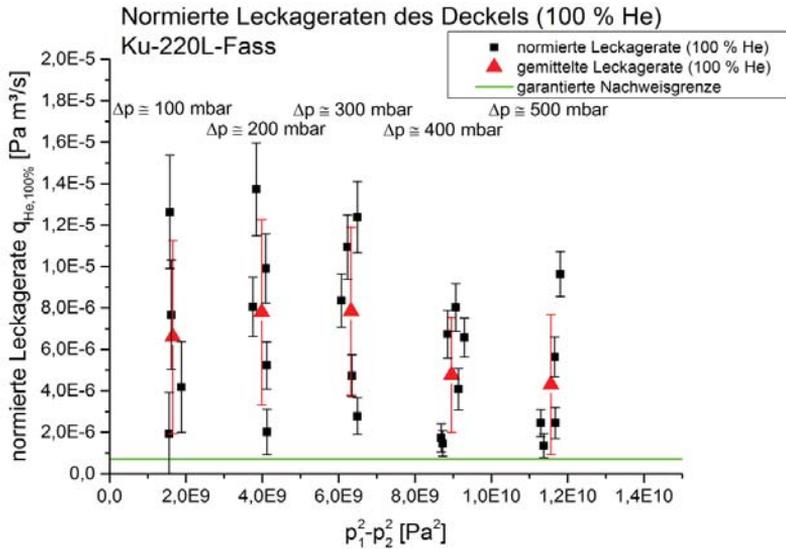


Abb. 6.25: Normierte Leckageraten der Summe beider Deckel (100 % Helium), Ku-220L-Fass

Die Summe der berechneten maximalen stationären Permeationsleckageraten der beiden Deckel dieser Bauart (Anhang, Tabelle A.30) beträgt je nach Druckstufe zwischen ca. $4,1 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s und ca. $2,0 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s. Die normierten Leckageraten $q_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.50) sind nicht durchgehend um mindestens den Faktor 100 höher. Die erste Forderung des Kriteriums 1 ist nicht erfüllt. Die minimale Induktionzeit der relevanten Komponenten beträgt etwa 13 min (Tabelle 5.13). Ein Störeinfluss durch Heliumpermatation kann nicht ausgeschlossen werden (Kriterium 1).

Die normierten Leckageraten $q_{He,100\%}$ (Summe beider Deckel) liegen zwischen ca. $1,4 \cdot 10^{-6}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 500$ mbar und ca. $1,4 \cdot 10^{-5}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 200$ mbar. Ein ausreichender Abstand (mindestens Faktor 10) zur Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus (ca. $7 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s, siehe Tabelle 6.2) ist nicht bei allen Messwerten gegeben (Kriterium 2).

Im Hinblick auf die Größenordnung der Werte $0,1 \cdot q_{He,100\%}$ ist das Vorliegen eines allein vorherrschenden laminar-viskosen Strömungsregimes nicht sicher nachweisbar (Kriterium 3).

Die normierten Leckageraten (Summe der beiden Deckel) zeigen keine klare Abhängigkeit vom Term $p_1^2 - p_2^2$ (Kriterium 4).

Daher erfolgt auch bei dieser Bauart die Auftragung der gemessenen Leckageraten q_{He} über der Helium-Partialdruckdifferenz $p_{1,He} - p_{2,He}$ (Abbildung 6.26).

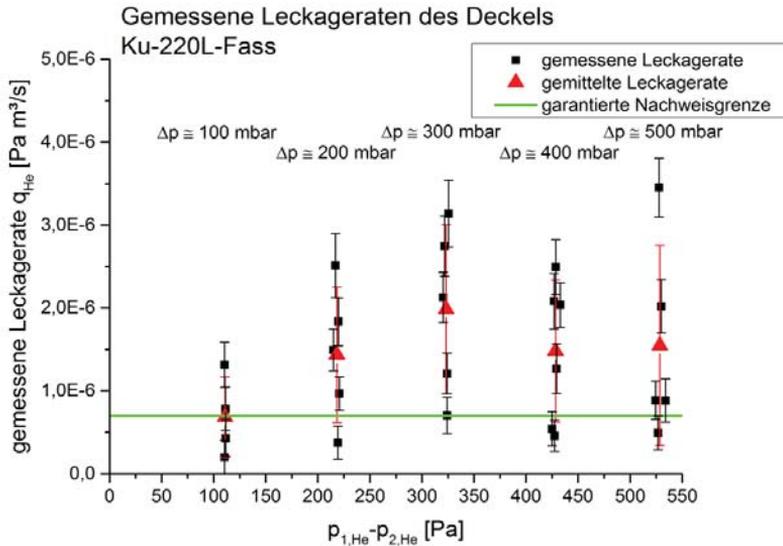


Abb. 6.26: Gemessene Leckageraten der Summe beider Deckel, Ku-220L-Fass

Aus dieser Abbildung geht hervor, dass einige Messwerte sich unterhalb der Nachweisgrenze befinden. Eine eindeutige Abhängigkeit der Leckageraten vom Term $p_{1,He} - p_{2,He}$ ist nicht erkennbar.

Wie bereits bei der Bauart Ku-6L-Kan-1 kann die relativ starke Streuung pro Druckstufe ein Indikator dafür sein, dass die Geometrie der inneren Leckkanäle der einzelnen Prüfmuster sehr stark voneinander abweicht.

Zusammenfassung Bauarten mit 220 L

Bei der Messung der Deckelleckageraten $q_{He,100\%}$ an den Bauarten mit ca. 220 L Volumen weisen die beiden Stahl-Schraubverschlüsse G2" und G3/4" normierte Leckageraten $q_{He,100\%}$ im niedrigen 10^{-7} Pa m³/s-Bereich auf. Die gemessenen Leckageraten q_{He} bewegen sich überwiegend im Bereich unterhalb der Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus und lassen sich daher nicht dezidiert auf physikalische Stofftransportmechanismen zurückführen. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Leckageratenmessung für die Stahl-Schraubverschlüsse der Fässer mit 6 L und 60 L Volumen überein. Mit dem gewählten Versuchsaufbau lassen sich keine Unterschiede zwischen den Leckageraten von G3/4"- und G2"-Verschlüssen detektieren. Hierfür wäre ein empfindlicherer Messaufbau bzw. ein empfindlicheres Verfahren erforderlich.

Die Summe der Leckageraten der beiden Kunststoff-Schraubverschlüsse mit O-Ring des 220 L-Kunststofffasses Ku-220L-Fass liegt im mittleren bis oberen 10^{-6} Pa m³/s-Bereich.

6.1.4 Fazit der quantitativen Leckageratenmessung der Deckel

Von primärem Interesse sind die Messergebnisse in Form der normierten Leckageraten $q_{He,100\%}$, da diese in Kapitel 7 mit den berechneten Grenzleckageraten verglichen werden.

Unabhängig von der Baugröße der jeweiligen Verpackungsbauart (6 L, 60 L oder 220 L) weisen die Stahl-Schraubverschlüsse der Stahlfässer stets die kleinsten Leckageraten $q_{He,100\%}$ aller untersuchten Verschlussarten auf. Die maximal an einem solchen Stahl-Schraubverschluss ermittelte gemittelte Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ liegt bei ca. $6,5 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s

(G2“-Verschluss der Bauart St-60L-Fass-2, Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar). Es besteht generell kein Unterschied der Größenordnung der Leckageraten zwischen einem versiegelten G3/4“-Verschluss und einem G2“-Verschluss. Auch ist es unerheblich, ob ein O-Ring oder ein Dichterring mit quadratischem Profil verwendet wird. Dies ist dem Sachverhalt geschuldet, dass nahezu alle experimentell ermittelten Leckageraten q_{He} der Stahl-Schraubverschlüsse sich unterhalb der garantierten Nachweisgrenze des Versuchsaufbaus befinden und sich nicht eindeutig einem Stofftransportphänomen (Strömung oder Permeation) zuschreiben lassen. Verantwortlich kann in einem solchen Fall auch die Drift des Sensors sein.

Bei den Kunststoffverpackungen verfügen die Schraubverschlüsse mit einem O-Ring als Dichtung über die geringsten Leckageraten (Bauart Ku-220L-Fass). Die maximale gemittelte Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ (Summe beider Verschlüsse) beträgt ca. $8,0 \cdot 10^{-6}$ Pa m³/s (Druckstufen $\Delta p \approx 200$ mbar und $\Delta p \approx 300$ mbar).

Die maximale gemittelte Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ des Crimpverschlusses des Stahlfasses St-6L-Fass-3 liegt in einer ähnlichen Größenordnung (ca. $7,5 \cdot 10^{-6}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 500$ mbar).

Bei den Schraubverschlüssen von Kunststoffverpackungen, die eine Flachdichtung verwenden, ist die Dichtwirkung maßgeblich von der Fertigungsgüte abhängig [6] [65]. Liegen bestimmte Schädigungsmuster im Verschlussbereich vor, wie bei der Bauart Ku-6L-Kan-2, so treten maximale gemittelte Leckageraten $\bar{q}_{He,100\%}$ von bis zu $3,6 \cdot 10^{-3}$ Pa m³/s (Druckstufe $\Delta p \approx 400$ mbar) auf. Im Falle von intakten Verschlüssen liegen die maximalen gemittelten Leckageraten $\bar{q}_{He,100\%}$ für einen Verschluss derselben Verpackungsbaugröße lediglich bei ca. $6,1 \cdot 10^{-5}$ Pa m³/s (Bauart Ku-6L-Kan-1, Druckstufe $\Delta p \approx 500$ mbar).

Die vorgenommene Charakterisierung der Leckageraten $q_{He,100\%}$ anhand von vier Kriterien und die optionale Betrachtung der gemessenen Leckageraten q_{He} zeigt, dass lediglich bei zwei von 13 untersuchten Verschlussarten (St-6L-Kan und Ku-60L-Kan) ein eindeutig laminar-viskoses Strömungsregime bei gleichzeitig bedingt sichtbarem proportionalen Zusammenhang $q_{He,100\%} \sim (p_1^2 - p_2^2)$ vorliegt.

Bei zwei weiteren Bauarten (Ku-6L-Kan-1 und Ku-6L-Kan-2) handelt es sich anhand der Kriterien zwar allem Anschein nach ebenfalls um laminar-viskose Strömung, ein proportionaler Zusammenhang $q_{He,100\%} \sim (p_1^2 - p_2^2)$ ist jedoch nicht erkennbar. Im Gegensatz zum untersuchten Testleck (Abschnitt 5.6.2) ist nicht auszuschließen, dass für die verschiedenen Prüfdruckniveaus keine ideale konstante Leckgeometrie vorliegt. Auch ist es möglich, dass die gemessene integrale Leckagerate des Deckels sich aus der Summe der Leckageraten verschiedener Einzellecks zusammensetzt.

Für alle anderen Bauarten lässt sich eine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Stofftransportmechanismus (Strömung oder Permeation) nicht vornehmen. Es können auch überlagerte Effekte dieser Mechanismen verantwortlich sein. Durch eine möglichst zügige Durchführung der Leckageratenmessungen nach der Heliumbefüllung wird jedoch dem Grundsatz Rechnung getragen, den Störeinfluss durch Permeation möglichst gering zu halten (Abschnitt 2.4). Im Sinne eines sicherheitstechnisch konservativen Ansatzes werden die in diesem Kapitel gemessenen Ist-Leckageraten stets als strömungsbedingte Leckageraten interpretiert.

6.2 Detektion weiterer leckverdächtiger Stellen

Ziel dieser Untersuchungen ist es, mit Hilfe der Schnüffelprüfung pro Bauart weitere leckverdächtige Bereiche außerhalb des Deckelbereichs zu detektieren. Für jede Bauart wird einzeln geprüft, ob die Durchführung einer quantitativen integralen Leckageratenmessung sinnvoll ist. Bei einer quantitativen integralen Prüfung der Gesamtverpackung werden die Leckageraten der gesamten Verpackung, also des Deckelbereichs und ggf. weiterer leckverdächtiger Stellen, als

Gesamtsumme gemessen. Anstelle der Leckagerate des reinen Deckelbereichs kann dann die Leckagerate der gesamten Verpackung mit den berechneten Grenzleckageraten verglichen werden. Zu diesem Zweck wird die gesamte Verpackung in eine Akkumulationskammer gelegt (siehe Abschnitt 4.6.2).

Sofern leckverdächtige Stellen außerhalb des Deckelbereichs detektiert werden, erfolgt die Entscheidung, ob die Durchführung einer integralen Prüfung der gesamten Verpackung sinnvoll ist, anhand des folgenden Kriteriums [65]:

$$q_{stör} < 0,01 \cdot (q_{Deckel} + q_{lokal}) \quad (114)$$

Hierbei stellt $q_{stör}$ die bei der Schnüffelprüfung auftretende Störleckagerate der Abdichtung der Befüllventile dar. Das Vorgehen bei deren Messung ist in Abschnitt 4.4 beschrieben. Die Befüllventile werden zwar für jede Bauartart mit geeigneten Maßnahmen abgedichtet (Abschnitt 5.5), vollständig vermeiden lässt sich ein solcher Einfluss aber nicht. Die Größe $q_{stör}$ liegt in Form der vom Heliumschnüffler direkt angezeigten Leckagerate q_{He} , ohne Normierung auf 100 % Helium, vor.

Die Messwerte der Deckelleckageraten q_{Deckel} sind in Abschnitt 6.1 zu finden und stellen auf 100 % Helium normierte Werte $q_{He,100\%}$ dar. Die Leckageraten der einzeln aufzuspürenden weiteren Leckstellen werden mit q_{lokal} bezeichnet und werden zur besseren Vergleichbarkeit mit den Deckelleckageraten ebenfalls als normierte Leckageraten $q_{He,100\%}$ ausgedrückt. Die Störleckagerate muss für die potenzielle Durchführung einer validen integralen Leckageratenmessung wesentlich kleiner als die Summe der Leckageraten von Deckel und weiteren Leckstellen sein [65]. Denn während der integralen Prüfung der gesamten Verpackung befindet sich diese zusammen mit den abgedichteten Befüllventilen in einer Akkumulationskammer. Mit der Formulierung der Gleichung (114) in der vorliegenden Form ist sichergestellt, dass für ein solches Prüfzenario die auftretende Störleckagerate der Befüllventile für alle fünf Prüfdruckstufen stets kleiner als 10 % der Summe der Leckageraten von Deckel und weiteren lokalen Leckstellen, ausgedrückt als gemessene Leckagerate q_{He} , beträgt. Zum Zusammenhang zwischen gemessener Leckagerate q_{He} und normierter Leckagerate $q_{He,100\%}$ sei auf die Erläuterungen in Abschnitt 6.1 (Kriterium 1) verwiesen.

Bei der Anwendung der Schnüffelprüfung muss beachtet werden, dass auf diese Weise ermittelte Leckageraten keine exakten Messwerte, sondern nur Abschätzungen darstellen [46].

6.2.1 Bauarten mit ca. 6 L Volumen

Stahlfass der Bauart St-6L-Fass-1

Tabelle 6.4 zeigt die maximalen auf standardisierte Bedingungen umgerechneten lokalen Leckageraten $q_{He,100\%,std.}$ sowie die maximalen Störleckageraten $q_{stör}$ der Bauart St-6L-Fass-1 für die drei untersuchten Druckstufen ($\Delta p \approx 100$ mbar, $\Delta p \approx 300$ mbar, $\Delta p \approx 500$ mbar). Für eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Druckstufen erfolgt die Umrechnung der vom Heliumschnüffler gemessenen Leckageraten q_{He} auf eine standardisierte Helium-Leckagerate $q_{He,100\%,std.}$ (Gleichungen (61) und (103)).

Mit der Schnüffelprüfung können bei der Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar bei keinem der drei Prüfmuster Leckstellen nachgewiesen werden. Die gemessenen Leckageraten q_{He} liegen bei dieser Druckstufe unterhalb der Nachweisgrenze des Heliumschnüfflers „Protec P3000XL“ von $2 \cdot 10^{-8}$ Pa·m³/s. Bei der Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar wird jeweils bei einem von drei Prüfmustern eine einzelne Leckstelle im Bereich der Seitennaht und des Unterbodenfalzes lokalisiert, welche jedoch jeweils nur eine geringe Leckagerate aufweist. Die gemessene maximale Störleckagerate $q_{stör}$ der Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar ist eine Zehnerpotenz größer als die Leckagerate

ten $q_{He,100\%,std.}$ des Unterbodenfalzes und der Seitennaht. Auch bei der Druckstufe $\Delta p \approx 500$ mbar liegt jeweils bei einem von drei Prüfmustern eine einzelne Leckstelle an der Seitennaht und am Unterbodenfalz vor. Die größte Leckagerate $q_{He,100\%,std.}$ wird an der Seitennaht detektiert. Die Störleckagerate $q_{stör}$ ist um den Faktor 10 höher. [65]

Tab. 6.4: Lokale standardisierte Leckageraten, St-6L-Fass-1 [65]

| Druckstufe [mbar] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Oberbodenfalz [Pa·m ³ /s] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Seitennaht [Pa·m ³ /s] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Unterbodenfalz [Pa·m ³ /s] | max. $q_{stör}$ [Pa·m ³ /s] |
|-------------------|---|--|--|--|
| 100 | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^{-6}$ |
| 300 | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $7,0 \cdot 10^{-7}$ | $2,9 \cdot 10^{-7}$ | $6,0 \cdot 10^{-6}$ |
| 500 | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $5,5 \cdot 10^{-5}$ | $5,3 \cdot 10^{-7}$ | $3,0 \cdot 10^{-4}$ |

Die Ergebnisse der Schnüffelprüfung verdeutlichen, dass eine integrale Leckageratenmessung der Gesamtverpackung der Bauart St-6L-Fass-1 aufgrund von zu großen Störleckageraten nicht sinnvoll ist. Die Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ der Bauart St-6L-Fass-1 (Größenordnung: 10^{-7} Pa m³/s, siehe Abbildung 6.2) sind bis zu drei Zehnerpotenzen kleiner als die detektierten Störleckageraten $q_{stör}$ (Tabelle 6.4). Auch die maximalen lokalen Leckageraten sind mindestens eine Zehnerpotenz kleiner als die maximalen Störleckageraten. Trotz der in Abschnitt 5.5 geschilderten Maßnahmen zur Abdichtung der Befüllventile (Einsatz einer Plexiglashaube) können die Störleckageraten bei dieser Bauart nicht weit genug reduziert werden, um eine valide Leckageratenmessung der gesamten Verpackung sicherzustellen. Die Bedingung gemäß Gleichung (114) ist nicht erfüllt. Die Durchführung einer integralen Leckageratenmessung der Gesamtverpackung scheidet somit aus, da die überlagernden Störleckageraten zu groß sind [65]. Außerdem scheint es sich bei den detektierten Leckstellen lediglich um sporadisch auftretende Einzellecks zu handeln, die keinen Rückschluss auf systematische Fehlstellen der Bauart zulassen.

Stahlfass der Bauart St-6L-Fass-3

In Tabelle 6.5 sind die maximalen lokalen Leckageraten $q_{He,100\%,std.}$ sowie die maximalen Störleckageraten $q_{stör}$ der Bauart St-6L-Fass-3 dargestellt. Es können mit der Schnüffelprüfung keinerlei Leckstellen außerhalb des Deckelbereichs nachgewiesen werden. Bei allen drei Druckstufen ($\Delta p \approx 100$ mbar, $\Delta p \approx 300$ mbar und $\Delta p \approx 500$ mbar) liegen bei allen drei Prüfmustern die gemessenen Leckageraten q_{He} des Ober- und Unterbodenfalzes sowie der Seitennaht unterhalb der Nachweisgrenze des Heliumschnüfflers „Protec P3000XL“ von $2 \cdot 10^{-8}$ Pa·m³/s. Die Störleckageraten $q_{stör}$ der Abdichtung der Befüllventile steigen mit dem Überdruck im Prüfmuster an. [65]

Tab. 6.5: Lokale standardisierte Leckageraten, St-6L-Fass-3 [65]

| Druckstufe [mbar] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Oberbodenfalz [Pa·m ³ /s] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Seitennaht [Pa·m ³ /s] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Unterbodenfalz [Pa·m ³ /s] | max. $q_{stör}$ [Pa·m ³ /s] |
|-------------------|---|--|--|--|
| 100 | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^{-6}$ |
| 300 | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $1,0 \cdot 10^{-5}$ |
| 500 | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $1,0 \cdot 10^{-4}$ |

Auch bei dieser Bauart ist eine integrale Leckageratenmessung der Gesamtverpackung nicht sinnvoll. Zum einen können die Störleckageraten durch die Maßnahmen zur Abdichtung der Befüllventile (Abschnitt 5.5) nicht weit genug reduziert werden und erreichen Werte bis maximal $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ [65]. Die Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ (Abbildung 6.4) liegen für die Druckstufen $\Delta p \approx 100 \text{ mbar}$ und $\Delta p \approx 300 \text{ mbar}$ etwa in derselben Größenordnung wie die maximalen Störleckageraten $q_{stör}$. Für die Druckstufe $\Delta p \approx 500 \text{ mbar}$ ist die Störleckagerate etwa zwei Zehnerpotenzen größer als die Deckelleckageraten $q_{He,100\%}$. Die Bedingung gemäß Gleichung (114) ist nicht erfüllt. Zum anderen spricht die Tatsache, dass bei dieser Bauart außerhalb des Deckelbereichs keine weiteren Leckstellen detektiert werden können, gegen die Anwendung einer integralen Leckageratenmessung. Diese würde zu keinen neuen Erkenntnissen im Vergleich zur Leckageratenmessung der Deckel führen. Auch bei dieser Bauart handelt es sich wie bei der Bauart St-6L-Fass-1 um ein Stahlfass mit Lackierung. Da bei der Bauart St-6L-Fass-3 keine einzige Leckstelle detektiert werden kann, bestätigt das die bei der Diskussion der Bauart St-6L-Fass-1 getätigte Vermutung, dass es sich bei den dort gefundenen Einzel-lecks um keine systematischen Fehlstellen der Bauart handelt.

Stahlfass der Bauart St-6L-Fass-2

In Tabelle 6.6 sind die maximalen lokalen Leckageraten $q_{He,100\%,std.}$ sowie die maximalen Störleckageraten $q_{stör}$ der Bauart St-6L-Fass-2 aufgelistet. Bei der Druckstufe $\Delta p \approx 100 \text{ mbar}$ können bei allen drei Prüfmustern keine Leckstellen detektiert werden. Der Oberbodenfalz weist bei der Druckstufe $\Delta p \approx 300 \text{ mbar}$ bei einem Prüfmuster eine maximale lokale Leckagerate $q_{He,100\%,std.}$ von $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ auf, zwei weitere Leckstellen zeigen geringere Leckageraten. Die bei der Druckstufe $\Delta p \approx 500 \text{ mbar}$ jeweils bei zwei von drei Prüfmustern lokalisierten Leckstellen am Ober- und Unterbodenfalz verfügen über geringere maximale Leckageraten als bei der Druckstufe $\Delta p \approx 300 \text{ mbar}$. Die maximalen Störleckageraten $q_{stör}$ steigen mit dem Überdruck im Prüfmuster an. Die maximale Störleckagerate ist bei $\Delta p \approx 300 \text{ mbar}$ auf demselben Niveau wie die maximale lokale Leckagerate dieser Druckstufe, detektiert am Oberbodenfalz. Bei der Druckstufe $\Delta p \approx 500 \text{ mbar}$ ist sie fast zwei Zehnerpotenzen größer als die größte detektierte lokale Leckagerate. Die lokalen Leckageraten sind insgesamt höher als bei den Stahlfässern St-6L-Fass-1 und St-6L-Fass-3, die über eine Lackschicht verfügen. Hierdurch ist eine Versiegelung potentieller Leckstellen der Falze und der Seitennaht wahrscheinlich. Da die Bauart St-6L-Fass-2 nicht über eine solche Lackschicht verfügt, sind die im Vergleich höheren lokalen Leckageraten hiermit zu erklären. [65]

Tab. 6.6: Lokale standardisierte Leckageraten, St-6L-Fass-2 [65]

| Druckstufe [mbar] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Oberbodenfalz [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Seitennaht [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Unterbodenfalz [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$] | max. $q_{stör}$ [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$] |
|-------------------|--|---|---|---|
| 100 | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^{-6}$ |
| 300 | $1,5 \cdot 10^{-5}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-5}$ |
| 500 | $9,1 \cdot 10^{-6}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $1,2 \cdot 10^{-6}$ | $4,0 \cdot 10^{-4}$ |

Auch bei dieser Bauart ist eine integrale Leckageratenmessung der Gesamtverpackung aufgrund von zu großen Störleckageraten $q_{stör}$ nicht sinnvoll. Diese sind mehrere Zehnerpotenzen größer als die Leckageraten des Deckels $q_{He,100\%}$ (Abbildung 6.8). Die Maßnahmen zur Abdichtung der Befüllventile (Abschnitt 5.5) können die Störleckageraten nicht weit genug reduzieren, um eine valide integrale Leckageratenmessung zu gewährleisten. Die Bedingung ge-

mäß Gleichung (114) ist nicht erfüllt [65]. Auch bei dieser Bauart deuten die ermittelten Leckageraten vom Charakter her auf sporadische Einzellecks hin.

Feinstblechkanister der Bauart St-6L-Kan

Tabelle 6.7 zeigt die maximalen lokalen Leckageraten $q_{He,100\%,std.}$ und die maximalen Störleckageraten $q_{stör}$ der Bauart St-6L-Kan. Diese Bauart weist bei der Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar zwei bis drei Leckstellen je Prüfmuster am Oberbodenfalz auf. An der Seitennaht wird bei dieser Druckstufe keine Leckstelle festgestellt. Bei den Druckstufen $\Delta p \approx 300$ mbar und $\Delta p \approx 500$ mbar ergibt sich ein komplett anderes Bild als bei den bisher untersuchten Bauarten. Es werden nicht nur vereinzelte Leckstellen wie bei den bisher geprüften Bauarten lokalisiert. Vielmehr werden um den gesamten Umfang des Oberbodenfalzes kontinuierlich Leckageraten detektiert, so dass der gesamte Oberbodenfalz als eine einzige kritische Leckstelle angesehen werden kann. An der Seitennaht können bei acht von neun Prüfmustern keine Leckstellen für diese beiden Druckstufen nachgewiesen werden. Lediglich bei einem Prüfmuster wird eine Leckstelle an der Seitennaht lokalisiert. Die maximalen Störleckageraten steigen mit zunehmendem Überdruck im Prüfmuster an. [65]

Tab. 6.7: Lokale standardisierte Leckageraten, St-6L-Kan [65]

| Druckstufe [mbar] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Oberbodenfalz [Pa·m ³ /s] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Seitennaht [Pa·m ³ /s] | max. $q_{stör}$ [Pa·m ³ /s] |
|-------------------|---|---|--|
| 100 | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $5,0 \cdot 10^{-7}$ |
| 300 | $4,7 \cdot 10^{-4}$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | $6,1 \cdot 10^{-6}$ |
| 500 | $6,9 \cdot 10^{-5}$ | $q_{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ | $1,3 \cdot 10^{-5}$ |

Die maximalen Störleckageraten $q_{stör}$ sind im Vergleich zu den gemessenen maximalen lokalen Leckageraten bis zu drei Zehnerpotenzen geringer. Die gemittelten Deckelleckageraten $\bar{q}_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.36) liegen für alle drei Druckstufen in der Größenordnung von 10^{-5} Pa m³/s. Die Bedingung nach Gleichung (114) ist folglich für die Druckstufen $\Delta p \approx 100$ mbar und $\Delta p \approx 300$ mbar näherungsweise erfüllt. Für diese Bauart kann der Oberbodenfalz nicht als Leckstelle gegenüber dem Deckelbereich vernachlässigt werden. Er stellt eine systematische bauartbedingte Leckstelle des Feinstblechkanisters dar. Eine integrale Prüfung der Gesamtverpackung ist bei dieser Verpackungsbauart daher angezeigt.

Kunststoffkanister der Bauart Ku-6L-Kan-1

In Tabelle 6.8 sind die maximalen lokalen Leckageraten $q_{He,100\%,std.}$ und die maximalen Störleckageraten $q_{stör}$ der Bauart Ku-6L-Kan-1 aufgeführt. Es können keine Leckstellen im Bereich der Oberbodenquetsnaht und der Abdruckstellen des Blasformwerkzeugs nachgewiesen werden. Bedingt durch die Maßnahmen zur Abdichtung der Befüllventile (Abschnitt 5.5) kann jedoch der Unterboden nicht geprüft werden. Somit stellt der Deckelbereich den einzigen bei dieser Bauart detektierten Bereich dar, an dem Strömungslecks auftreten können. Obwohl die Induktionszeit von Helium durch die Wandung dieser Bauart mit ca. 7,5 min (Tabelle 5.13) relativ gering ist, kann dennoch eine Schnüffelprüfung durchgeführt werden. Voraussetzung ist eine zügige Durchführung der Schnüffelprüfung nach der Befüllung und Präparierung der Prüfmuster (siehe Abschnitt 2.4). Die Schnüffelprüfung beginnt ca. 5 min nach der Befüllung und Präparierung der Prüfmuster (Tabelle 5.14). Die maximalen Störleckageraten $q_{stör}$ liegen gleichbleibend auf einem Niveau im Bereich von 10^{-7} Pa m³/s. [65]

Tab. 6.8: Lokale standardisierte Leckageraten, Ku-6L-Kan-1 [65]

| Druckstufe [mbar] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Oberbodenquetschnaht [$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$] | max. $q_{stör}$ [$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$] |
|-------------------|---|---|
| 100 | $q_{He} < 2\cdot 10^{-8}$ | $1,2\cdot 10^{-7}$ |
| 300 | $q_{He} < 2\cdot 10^{-8}$ | $5,9\cdot 10^{-7}$ |
| 500 | $q_{He} < 2\cdot 10^{-8}$ | $5,0\cdot 10^{-7}$ |

Die maximalen Störleckageraten $q_{stör}$ für die drei Druckstufen liegen bei dieser Bauart etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger als die gemittelten Deckelleckageraten $\bar{q}_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.37). Rein formal ist also die Bedingung nach Gleichung (114) erfüllt. Die Durchführung einer integralen Leckageratenmessung würde bei dieser Bauart jedoch zu keinen neuen Erkenntnissen im Vergleich zur Leckageratenmessung des Deckelbereichs führen, da mit der Schnüffelprüfung keine weiteren Leckstellen außerhalb des Deckelbereichs nachweisbar sind. Eine integrale Leckageratenmessung der Gesamtverpackung ist daher nicht sinnvoll. Aufgrund der geringen Induktionszeit von Helium kann ferner nicht ausgeschlossen werden, dass sich hierbei die einsetzende Heliumpermeation durch die Seitenflächen der Gefahrgutverpackung als nicht zu vernachlässigender Störeinfluss auswirkt. Denn bei der Durchführung einer integralen Prüfung befindet sich das gesamte Prüfmuster in einer Akkumulationskammer. Anders als bei der Schnüffelprüfung, bei der explizit die Oberbodenquetschnaht und die linienförmigen Abdruckstellen des Blasformwerkzeugs abgesucht werden, kann es hier in der Kammer zu einer Akkumulation des durch die Seitenflächen permeierten Heliums kommen. [65]

Kunststoffkanister der Bauart Ku-6L-Kan-2

Tabelle 6.9 zeigt die maximalen Leckageraten $q_{He,100\%,std.}$ sowie die maximalen Störleckageraten $q_{stör}$ der Bauart Ku-6L-Kan-2. Die Schnüffelprüfung führt bei dieser Bauart zu vergleichbaren Ergebnissen wie bei der Bauart Ku-6L-Kan-1. Beide Bauarten werden auf dieselbe Weise gefertigt (Extrusionsblasformen). Auch bei der Bauart Ku-6L-Kan-2 stellt der Deckelbereich die einzige detektierte Leckagequelle dar. Es können keine Leckstellen an der Oberbodenquetschnaht oder im Bereich der Abdruckstellen des Blasformwerkzeugs nachgewiesen werden. [65]

Tab. 6.9: Lokale standardisierte Leckageraten, Ku-6L-Kan-2 [65]

| Druckstufe [mbar] | max. $q_{He,100\%,std.}$ Oberbodenquetschnaht [$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$] | max. $q_{stör}$ [$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$] |
|-------------------|---|---|
| 100 | $q_{He} < 2\cdot 10^{-8}$ | $q_{He} < 2\cdot 10^{-8}$ |
| 300 | $q_{He} < 2\cdot 10^{-8}$ | $1,9\cdot 10^{-6}$ |
| 500 | $q_{He} < 2\cdot 10^{-8}$ | $5,0\cdot 10^{-6}$ |

Die Induktionszeit von Helium durch die Wandung dieser Bauart ist mit ca. 25 min (Tabelle 5.13) als weniger kritisch einzustufen als bei der Bauart Ku-6L-Kan-1. Aufgrund der größeren Wanddicke dieser Bauart ist nicht mit frühzeitig einsetzender Helium-Permeation zu rechnen. Die Bauart Ku-6L-Kan-2 verfügt im Vergleich zu den anderen 6 L-Bauarten über größere Deckelleckageraten $q_{He,100\%}$ (Abbildung 6.12). Die Störleckageraten $q_{stör}$ sind im Vergleich zu den Deckelleckageraten $q_{He,100\%}$ vernachlässigbar gering. Bei der Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar wird keine Störleckagerate detektiert. Bei der Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar beträgt die maximale

detektierte Störleckagerate ca. 0,3 % der gemittelten Deckelleckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ (Anhang, Tabelle A.38). Die Druckstufe $\Delta p \approx 500$ mbar weist eine maximale Störleckagerate von nur ca. 0,2 % der gemittelten Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ dieser Druckstufe auf. [65]

Aufgrund der Tatsache, dass bei dieser Bauart außerhalb des Deckelbereichs keine leckverdächtigen Stellen detektiert werden können, ist eine integrale Messung der Leckagerate der Gesamtverpackung nicht sinnvoll, auch wenn das Kriterium nach Gleichung (114) erfüllt ist.

6.2.2 Bauarten mit ca. 60 L Volumen

Bei allen mit der Schnüffelpfprüfung untersuchten Gefahrgutverpackungen mit ca. 60 L Volumen können bei keiner der geprüften Druckstufen ($\Delta p \approx 100$ mbar, 200 mbar, 300 mbar, 400 mbar und 500 mbar) leckverdächtige Stellen außerhalb des Deckelbereichs detektiert werden. Alle untersuchten Bereiche pro Bauart verfügen damit über lokale Leckageraten q_{He} unterhalb der Nachweisgrenze des Heliumschnüfflers „Protec P3000XL“ ($2,0 \cdot 10^{-8}$ Pa·m³/s). Eine integrale Prüfung der Gesamtverpackung ist nicht sinnvoll, da dies zu keinen neuen Erkenntnissen im Vergleich zur Leckageratenmessung des Deckelbereichs führen würde.

Bei diesen Bauarten ist die Zeitdauer vom Zeitpunkt der Heliumbefüllung bis zur Durchführung der Schnüffelpfprüfung länger als bei den 6 L-Bauarten (siehe Tabelle 5.14). Daher sind die Prüfbedingungen bei der Schnüffelpfprüfung in Bezug auf eine möglicherweise einsetzende Heliumpermeation für die 60 L-Bauarten sogar strenger als für die 6 L-Verpackungen. Aufgrund der höheren Wanddicke des 60 L-Kunststoffkanisters Ku-60L-Kan im Vergleich zu den beiden 6 L-Kunststoffkanistern ist hierbei jedoch mit einem geringeren Störeinfluss durch Heliumpermeation durch die Wandung der Verpackungen zu rechnen. Die berechnete Induktionszeit für die Wandung (Tabelle 5.13) liegt für den 60 L-Kanister Ku-60L-Kan bei über 80 min. Ein Störeinfluss durch Heliumpermeation ist daher auszuschließen.

Zwar existiert auch bei diesen Bauarten eine Störleckagerate der mit Flachbeuteln aus Aluminiumverbundfolie versiegelten Befüllventile, aufgrund des größeren Volumens dieser Bauarten ist diese Störquelle jedoch weiter von den abzuschnüffelnden Bereichen der Prüfmuster (Oberbodenfalz, Seitennaht, Unterbodenfalz) entfernt und beeinflusst die Schnüffelpfprüfung nicht. Auf eine separate Auflistung der Störleckageraten wird an dieser Stelle verzichtet.

6.2.3 Bauarten mit ca. 220 L Volumen

Auch bei allen untersuchten Gefahrgutverpackungen mit ca. 220 L Volumen lassen sich bei keiner der Prüfdruckstufen ($\Delta p \approx 100$ mbar, 200 mbar, 300 mbar, 400 mbar und 500 mbar) Leckstellen außerhalb des Deckelbereichs mit dem Schnüffler nachweisen. Alle untersuchten Bereiche der Bauarten verfügen über lokale Leckageraten q_{He} unterhalb der Nachweisgrenze des Heliumschnüfflers „Protec P3000XL“ ($2,0 \cdot 10^{-8}$ Pa·m³/s). Eine integrale Prüfung der Gesamtverpackung ist daher, analog zu den Verpackungen mit ca. 60 L Volumen, nicht notwendig.

Auch bei den 220 L-Bauarten ist die Zeitdauer vom Zeitpunkt der Heliumbefüllung bis zur Durchführung der Schnüffelpfprüfung länger als bei den 6 L-Bauarten. Aufgrund der höheren Wanddicke des 220 L-Kunststofffasss Ku-220L-Fass im Vergleich zu den beiden 6 L-Kunststoffkanistern ist jedoch ebenfalls mit einem geringeren Störeinfluss durch Heliumpermeation durch die Wandung der Verpackungen zu rechnen. Die berechneten Induktionszeiten für die Wandung (Tabelle 5.13) von über 80 min schließt einen Störeinfluss durch Heliumpermeation auf die Schnüffelpfprüfung aus.

Auch für diese Bauart wird keine Auflistung der Störleckageraten der Abdichtung der Befüllventile vorgenommen, da sie aufgrund des großen räumlichen Abstands keinen Einfluss auf die Schnüffelprüfung der relevanten Bereiche haben.

6.2.4 Fazit der Detektion weiterer leckverdächtiger Stellen

Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der Schnüffelprüfung der drei verschiedenen Baugrößen (ca. 6 L, ca. 60 L und ca. 220 L) zeigt, dass sich die Leckagerate der Befüllventile bei gleichen betrachteten Bauformen (Stahlfass, Kunststoffkanister) bei den beiden größeren Baugrößen nicht als Störquelle auf die Schnüffelprüfung auswirkt. Der Grund liegt in der größeren Entfernung der Störleckagerate vom abzuschnüffelnden Bereich der Verpackung. Bei keinem der untersuchten Prüfmuster der Bauarten mit ca. 60 L oder 220 L Volumen kann bei den fünf Druckniveaus ($\Delta p \approx 100$ mbar, 200 mbar, 300 mbar, 400 mbar und 500 mbar) eine leckverdächtige Stelle außerhalb des Deckelbereichs detektiert werden. Die Leckageraten q_{He} liegen stets unterhalb der Nachweisgrenze des Heliumschnüfflers „Protec P3000XL“ von $2 \cdot 10^{-8}$ Pa·m³/s. Aufgrund dieser Erkenntnis lässt sich nicht mit Sicherheit ausschließen, dass bei den 6 L-Stahlfässern der Störeinfluss der Befüllventile für die sporadisch gemessenen lokalen Leckageraten verantwortlich ist. Ein Vorliegen tatsächlicher Strömungslecks bei diesen Bauarten kleinen Volumens kann vor dem Hintergrund der in einigen Fällen um mehrere Größenordnungen höheren Störleckageraten daher nicht sicher nachgewiesen werden. Heliumpermeation durch die Wandung stellt bei keiner der untersuchten Bauarten einen Störeinfluss für die Schnüffelprüfung der leckverdächtigen Bereiche außerhalb des Deckelbereichs dar.

Die einzige untersuchte Bauart, bei der aufgrund des kontinuierlich auftretenden Signals des Heliumschnüfflers im Bereich des Oberbodenfalzes von einem systematischen Strömungsleck außerhalb des Deckelbereichs ausgegangen werden kann, ist der 6 L-Feinstblechkanister der Bauart St-6L-Kan. Bei diesem ist anhand des zutreffenden Kriteriums nach Gleichung (114) eine integrale Leckagerate der gesamten Verpackung sinnvoll. Der Störeinfluss durch die Leckagerate der Befüllventile kann in diesem Fall bei zwei von drei untersuchten Druckstufen vernachlässigt werden. Die Betrachtung der Störeinflüsse zeigt jedoch, dass ein Verbesserungspotential hinsichtlich der Unterbindung von Störleckageraten aus dem Bereich der Befüllventile besteht [65]. Die in Abschnitt 5.5 geschilderten Maßnahmen zur Abdichtung der Befüllventile sollten also noch verbessert werden.

Als Einschränkung bleibt festzuhalten, dass aufgrund der erfolgten Präparierung der Prüfmuster der Bereich des Unterbodens nicht mit dem Schnüffelverfahren geprüft werden kann. Bei den Prüfmustern aller Baugrößen sind die Autoreifenventile zur Befüllung im Unterboden der Verpackung installiert, um einen möglichst großen räumlichen Abstand zum Deckelbereich zu realisieren. Zur Unterdrückung möglicher Störeinflüsse ist dieser Bereich bei allen Verpackungsgrößen weitestgehend von einem Flachbeutel aus Aluminiumverbundfolie bedeckt. Eine Schnüffelprüfung des Unterbodens wäre für Kunststoffverpackungen von Interesse, da diese aufgrund ihres Fertigungsverfahrens (Extrusionsblasformen) wie auch im Oberboden in diesem Bereich eine Quetschnaht aufweisen. Wird während der Fertigung das untere Ende des Vorformlings zu kalt, kann dies eine schlechte Verschweißung der Quetschnaht nach sich ziehen [105].

Ferner muss generell bei der Interpretation von mit dem Schnüffler ermittelten Leckageraten berücksichtigt werden, dass es sich eher um Ergebnisse qualitativer Natur als um exakte Messwerte handelt.

6.3 Quantitative Leckageratenmessung der gesamten Verpackung

Feinstblechkanister der Bauart St-6L-Kan

Der 6 L-Feinstblechkanister St-6L-Kan stellt die einzige Bauart dar, bei der in Form des Oberbodenfalzes ein weiteres Strömungsleck außerhalb des Deckelbereichs detektiert werden kann und gleichzeitig der Störeinfluss durch die Leckagerate der Abdichtung der Befüllventile akzeptabel gering ist. Das Kriterium gemäß Gleichung (114) ist für diese Bauart für zwei von drei Druckstufen erfüllt. Für die Messung der integralen Leckageraten der gesamten Gefahrgutverpackung wird die 40 L-Akkumulationskammer verwendet. Der Versuchsaufbau ist in Abschnitt 4.6.2 beschrieben. Die Maßnahmen zur Reduzierung von Störleckageraten während der integralen Leckageratenmessung werden in Abschnitt 5.5 erläutert.

Abbildung 6.27 zeigt die auf einen Stoffmengenanteil von 100 % Helium normierten integralen Leckageraten $q_{He,100\%}$ der gesamten Verpackung der Bauart St-6L-Kan über der Differenz der Quadrate der Absolutdrücke $p_1^2 - p_2^2$. Die integralen Leckageraten $q_{He,100\%}$ liegen zwischen $1,97 \cdot 10^{-5}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 100$ mbar und $4,21 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s bei $\Delta p \approx 500$ mbar. Die Leckageraten $q_{He,100\%}$ steigen mit dem Überdruck im Prüfmuster geringfügig an. Tabelle A.52 (Anhang) zeigt das Minimum und Maximum der integralen Leckageraten $q_{He,100\%}$, die gemittelte Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$, die Standardabweichung sowie das Minimum und Maximum der Messunsicherheiten $u_{q_{He,100\%}}$ pro Druckstufe. [65]

Der Vergleich mit den ebenfalls in Abbildung 6.27 eingetragenen Deckelleckageraten (vgl. Abbildung 6.9) zeigt, dass die integralen Leckageraten der gesamten Verpackung für alle drei untersuchten Druckstufen größer als die des Deckels sind. Für die Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar ist die gemittelte integrale Leckagerate der gesamten Verpackung $\bar{q}_{He,100\%}$ (Tabelle A.52) eine Zehnerpotenz größer als die gemittelte Deckelleckagerate (Tabelle A.36). Für die Druckstufen $\Delta p \approx 300$ mbar und $\Delta p \approx 500$ mbar beträgt das Verhältnis jeweils etwa 2,5 bzw. 3,5. Aufgrund der Ergebnisse der Schnüffelpprüfung und der Abschätzung der Größenordnung der Störleckageraten (Tab. 6.7) lässt sich diese Erhöhung primär auf die lokalen Leckageraten des Oberbodenfalzes zurückführen. [65]

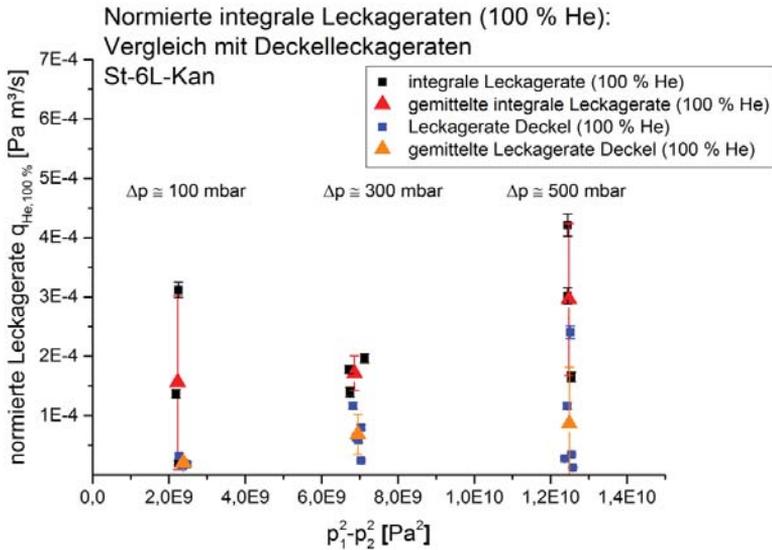


Abb. 6.27: Normierte integrale Leckageraten der Gesamtverpackung (100 % Helium) und Vergleich mit den Deckelleckageraten, St-6L-Kan [65]

6.4 Gesamtfazit der Leckageratenmessung

Für den in Kapitel 7 folgenden Vergleich mit den berechneten Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ (Kapitel 3) werden für die Bauart St-6L-Kan die experimentell ermittelten integralen Leckageraten der Gesamtverpackung $q_{He,100\%}$ (Abschnitt 6.3) herangezogen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Unterbodenfalz aufgrund der Präparierung des Prüfmusters (Abschnitt 5.5) nicht mitgeprüft werden kann. Unter Beförderungsbedingungen ist dieser Bereich der Verpackung jedoch im Inneren mit Flüssigkeit gefüllt und trägt daher nicht zu einer dampfförmigen Freisetzung aus der Verpackung bei. Für alle anderen Verpackungsbauarten können weitere systematische Strömungslecks außerhalb des Deckelbereichs nicht nachgewiesen werden. Daher wird für diese die Leckagerate des Deckels $q_{He,100\%}$ (Abschnitt 6.1) mit den berechneten Grenzleckageraten verglichen.

Die Bearbeitung der in Abschnitt 1.1 „Motivation und Zielsetzung“ aufgeführten Zwischenziele sieben und acht ist abgeschlossen.

7 Vergleich der gemessenen Leckageraten mit den Grenzleckageraten

Im Folgenden werden die experimentell ermittelten Helium-Leckageraten $q_{He,100\%}$ der einzelnen Bauarten mit den Baugrößen ca. 6 L, ca. 60 L und ca. 220 L bei einem Prüfüberdruck von $\Delta p \approx 300$ mbar mit den berechneten Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ dieser Baugrößen für dieses Druckniveau verglichen. Für den Vergleich wird die gemittelte Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ für $\Delta p \approx 300$ mbar herangezogen. Es wird das Druckniveau $\Delta p \approx 300$ mbar gewählt, da dieses sowohl bei den Leckageratenmessungen als auch bei den Grenzwertberechnungen die mittlere Druckstufe darstellt. Tabelle 7.1 zeigt eine Übersicht über die Daten, die diesem Vergleich zugrunde liegen.

Tab. 7.1: Übersicht über die beurteilten Daten im Rahmen des Vergleichs mit den Grenzleckageraten

| Bauart | VG (Tab. 4.1) | Relevante Leckagerate | $\bar{q}_{He,100\%}$ (300 mbar) [Pa m ³ /s] | $q_{max,He,100\%}$ (300 mbar) [Pa m ³ /s] (unterer Wert) |
|---|---------------|-----------------------|--|---|
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 6$ L | | | | |
| St-6L-Fass-1 | I, II, III | Deckel | Tab. A.31 | 3,39·10 ⁻⁷ Stahl Tab. 3.8 |
| St-6L-Fass-2 | I, II, III | Deckel | Tab. A.35 | 1,73·10 ⁻⁷ Stahl Tab. 3.8 |
| St-6L-Fass-3 | I, II, III | Deckel | Tab. A.33 | 6,11·10 ⁻⁶ Stahl Tab. 3.8 |
| St-6L-Kan | II, III | Integral | Tab. A.52 | 1,71·10 ⁻⁴ Stahl Tab. 3.8 |
| Ku-6L-Kan-1 | II, III | Deckel | Tab. A.37 | 4,25·10 ⁻⁵ Kunststoff Tab. 3.8 |
| Ku-6L-Kan-2 | II, III | Deckel | Tab. A.38 | 7,19·10 ⁻⁴ Kunststoff Tab. 3.8 |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 60$ L | | | | |
| St-60L-Fass-1 | I, II, III | Deckel | Tab. A.39 | 1,25·10 ⁻⁷ Stahl Tab. 3.9 |
| St-60L-Fass-2, G2" | I, II, III | Deckel | Tab. A.41 | 1,98·10 ⁻⁷ Stahl Tab. 3.9 |
| St-60L-Fass-2, G3/4" | I, II, III | Deckel | Tab. A.43 | 3,86·10 ⁻⁷ Stahl Tab. 3.9 |
| Ku-60L-Kan | I, II, III | Deckel | Tab. A.45 | 7,89·10 ⁻⁴ Kunststoff Tab. 3.9 |
| Verpackungsvolumen $V_{verp} \approx 220$ L | | | | |
| St-220L-Fass, G2" | I, II, III | Deckel | Tab. A.46 | 3,42·10 ⁻⁷ Stahl Tab. 3.10 |
| St-220L-Fass, G3/4" | I, II, III | Deckel | Tab. A.48 | 2,07·10 ⁻⁷ Stahl Tab. 3.10 |
| Ku-220L-Fass | II, III | Deckel (Summe) | Tab. A.50 | 7,84·10 ⁻⁶ Kunststoff Tab. 3.10 |

7.1 Bauarten mit ca. 6 L Volumen

In Abbildung 7.1 werden die gemittelten normierten Leckageraten $\bar{q}_{He,100\%}$ für die Verpackungen mit einer Baugröße von ca. 6 L bei einer Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar mit den berechneten Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ verglichen. Für Verpackungen aus Kunststoff sind die Grenzleckageraten für Stoffe der Klasse 3, Verpackungsgruppe I nicht aufgetragen, da die Kunst-

stoffkanister Ku-6L-Kan-1 und Ku-6L-Kan-2 nicht für Stoffe der Verpackungsgruppe I zugelassen sind.

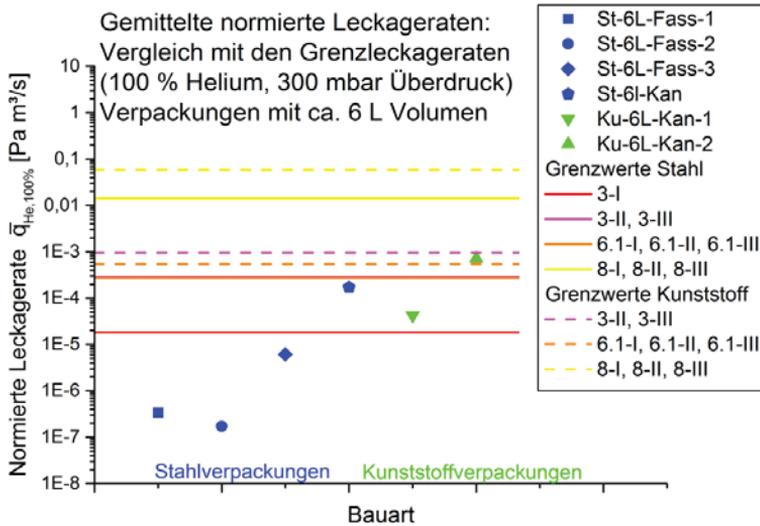


Abb. 7.1: Vergleich der gemittelten normierten Leckageraten mit den Grenzleckageraten für Verpackungen mit einem Volumen von ca. 6 L

Stahlfass der Bauart St-6L-Fass-1

Bei dieser Bauart stellt der Deckelbereich die einzige relevante Leckstelle dar. Sie ist zugelassen für Stoffe der Verpackungsgruppen I, II und III. Die gemittelte Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ für den Stahl-Schraubverschluss dieser Bauart bei $\Delta p \approx 300$ mbar ($3,39 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s) ist mindestens zwei oder drei Größenordnungen kleiner als die Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für alle Klassen und Verpackungsgruppen für Verpackungen aus Stahl. Die unteren Grenzwerte für die Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ liegen zwischen $1,82 \cdot 10^{-5}$ Pa m³/s (Klasse 3 VG I) und $1,43 \cdot 10^{-2}$ Pa m³/s (Klasse 8). Aus diesem Grund kann die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre unter Betriebsbedingungen bei dieser Bauart für alle Klassen und Verpackungsgruppen ausgeschlossen werden. [6]

Stahlfass der Bauart St-6L-Fass-2

Auch beim Stahl-Schraubverschluss dieser Bauart ist die gemittelte Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ für $\Delta p \approx 300$ mbar ($1,73 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s) mindestens zwei oder drei Größenordnungen kleiner als die Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für alle Klassen und Verpackungsgruppen für Verpackungen aus Stahl. Daher kann auch bei dieser Bauart die Bildung explosionsfähiger Dampf-Luft-Gemische für Stoffe aller Klassen und Verpackungsgruppen ausgeschlossen werden.

Stahlfass der Bauart St-6L-Fass-3

Die gemittelte Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ für den Stahl-Schraubverschluss dieser Bauart bei $\Delta p \approx 300$ mbar ($6,11 \cdot 10^{-6}$ Pa m³/s) erreicht einen Wert von ungefähr 33 % des Grenzwertes $q_{max,He,100\%}$ für Stoffe der Klasse 3 (VG I) für Verpackungen aus Stahl. Dieser beträgt $1,82 \cdot 10^{-5}$ Pa m³/s. Die berechneten Grenzleckageraten beziehen sich stets auf das Erreichen von 100 % UEG. Vor dem Hintergrund der oben genannten Größenordnung für die Ausgabe einer Vorwarnung (Abschnitt 3.7) kann dieses Ergebnis als kritisch betrachtet werden. Für Stoffe der

Klassen 6.1 und 8 ist die 100 % Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ mindestens zwei Größenordnungen kleiner als die Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$. [6]

Feinstblechkanister der Bauart St-6L-Kan

Diese Bauart ist nur für Stoffe der Verpackungsgruppen II und III zugelassen. Bei ihr stellt der Deckelbereich nicht die einzige Leckstelle dar. Aus diesem Grund wird für diese Bauart die gemittelte integrale Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ bei $\Delta p \approx 300$ mbar (Tabelle A.52) für den Vergleich mit den Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für Verpackungen aus Stahl verwendet. Sie beträgt $1,71 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s und stellt somit ca. 60 % des Grenzwertes für Stoffe der Klasse 3 VG II und III ($2,83 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s) und ca. 62 % des Grenzwertes für Stoffe der Klasse 6.1 ($2,73 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s) dar. Für Stoffe der Klasse 8 wird lediglich rund 1 % des Grenzwertes ($1,43 \cdot 10^{-2}$ Pa m³/s) erreicht. Diese Verpackungsbauart ist folglich hinsichtlich der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre unter Betriebsbedingungen für Stoffe der Klassen 3 und 6.1 als sehr kritisch zu bewerten.

Kunststoffkanister der Bauart Ku-6L-Kan-1

Auch diese Bauart ist nur für Stoffe der Verpackungsgruppen II und III zugelassen. Die gemittelte Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ für den Kunststoff-Schraubverschluss dieser Bauart bei $\Delta p \approx 300$ mbar ($4,24 \cdot 10^{-5}$ Pa m³/s, Tabelle A.37) beträgt maximal 8 % der Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für Verpackungen aus Kunststoff. Die maßgeblichen unteren Grenzwerte für die Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ liegen zwischen $5,47 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s (Klasse 6.1) und $5,9 \cdot 10^{-2}$ Pa m³/s (Klasse 8). Die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre unter Betriebsbedingungen aufgrund einer Leckageströmung ist für diese Bauart als unwahrscheinlich einzustufen. [6]

Zu bedenken bleibt jedoch, dass für Kunststoffverpackungen stets die Permeation von Füllgut durch die Wandung der Verpackung einen weiteren Quellterm darstellt.

Kunststoffkanister der Bauart Ku-6L-Kan-2

Für diese 6 L-Bauart ist der Vergleich mit den Grenzleckageraten am kritischsten. Die gemittelte Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ bei $\Delta p \approx 300$ mbar ($7,19 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s) liegt bei ca. 75 % der Grenzleckagerate $q_{max,He,100\%}$ für Stoffe der Klasse 3 (VG II und III) in Kunststoffverpackungen ($9,64 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s). Der untere Grenzwert für Stoffe der Klasse 6.1 (VG II und III) in Kunststoffverpackungen ($5,47 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s) wird durch den Messwert sogar um ca. 30 % übertroffen. Daher ist unter Beförderungsbedingungen für diese Bauart die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre allein durch Leckageströmung bereits gegeben. Ursache für die im Vergleich zur Bauart Ku-6L-Kan-1 stark erhöhten Leckageraten sind die bei dieser Bauart vorliegenden Schädigungsmuster (Abschnitt 6.1.1). [6]

Zu bedenken bleibt jedoch, dass auch bei dieser Bauart unter Beförderungsbedingungen die Permeation von Füllgut durch die Wandung noch als zusätzlicher Quellterm hinzukommt.

7.2 Bauarten mit ca. 60 L Volumen

Abbildung 7.2 zeigt den Leckageratenvergleich für Verpackungen mit einer Baugröße von ca. 60 L.

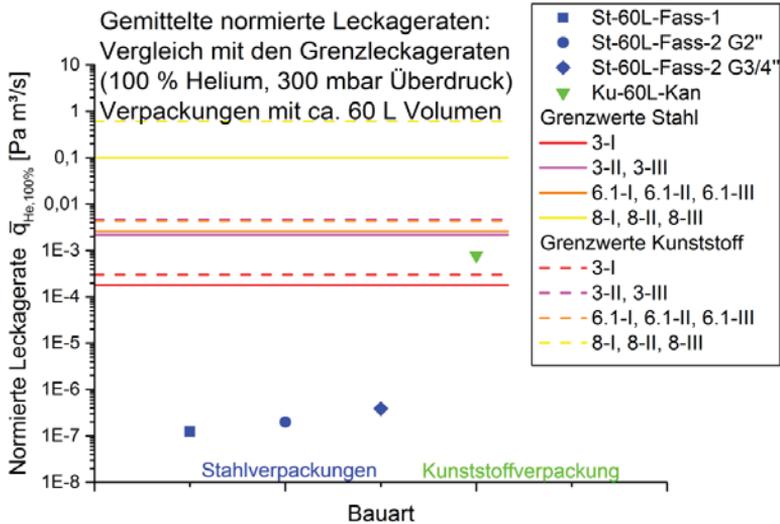


Abb. 7.2: Vergleich der gemittelten normierten Leckageraten mit den Grenzleckageraten für Verpackungen mit einem Volumen von ca. 60 L

Stahlfass der Bauart St-60L-Fass-1

Die gemittelte Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ für den G2''-Stahl-Schraubverschluss dieser Bauart bei $\Delta p \approx 300$ mbar ($1,25 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s) ist mindestens drei Größenordnungen kleiner als die Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für alle Klassen und Verpackungsgruppen für Verpackungen aus Stahl. Die unteren Grenzwerte für die Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ liegen zwischen $1,8 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s (Klasse 3 VG I) und $0,1$ Pa m³/s (Klasse 8). Aus diesem Grund kann die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre unter Betriebsbedingungen bei dieser Bauart für alle Klassen und Verpackungsgruppen ausgeschlossen werden.

Stahlfass der Bauart St-60L-Fass-2

Diese Bauart verfügt über einen G2''-Verschluss und einen G3/4''-Verschluss. Die gemittelte Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ für den Stahl-Schraubverschluss G2'' dieser Bauart bei der Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar ($1,98 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s) ist mindestens drei Größenordnungen kleiner als die Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für alle Klassen und Verpackungsgruppen für Verpackungen aus Stahl. Für den Messwert des G3/4''-Verschlusses ($3,86 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s) verhält es sich genauso. Auch die Summe beider Leckageraten ist um Größenordnungen geringer als die Grenzwerte. Daher kann auch bei dieser 60 L-Bauart die Entstehung explosionsfähiger Dampf-Luft-Gemische ausgeschlossen werden.

Kunststoffkanister der Bauart Ku-60L-Kan

Die gemittelte Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ für den Kunststoff-Schraubverschluss dieser Bauart bei $\Delta p \approx 300$ mbar ($7,9 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s) übertrifft bei Stoffen der Klasse 3 (VG I) den Grenzwert für Kunststoffverpackungen. Dieser beträgt $3,03 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s. Bei Stoffen der Verpackungsgruppen II und III wird ein Wert von ca. 17 % der UEG erreicht. Der Grenzwert beträgt

hier $4,67 \cdot 10^{-3}$ Pa m³/s. Bei Stoffen der Klasse 6.1 (Grenzleckagerate $q_{max,He,100\%} = 4,33 \cdot 10^{-3}$ Pa m³/s) wird ein Wert von ca. 18 % des Grenzwertes erreicht. Für Stoffe der Klasse 8 (Grenzleckagerate $q_{max,He,100\%} = 0,61$ Pa m³/s) verhält sich diese Bauart unkritisch. Bei Verwendung dieser Bauart ist also unter Beförderungsbedingungen für Stoffe der Klasse 3 Verpackungsgruppe I in jedem Fall mit der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre zu rechnen.

7.3 Bauarten mit ca. 220 L Volumen

In Abbildung 7.3 werden die gemittelten normierten Leckageraten $\bar{q}_{He,100\%}$ für die Verpackungen mit einer Baugröße von ca. 220 L mit den berechneten Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ verglichen.

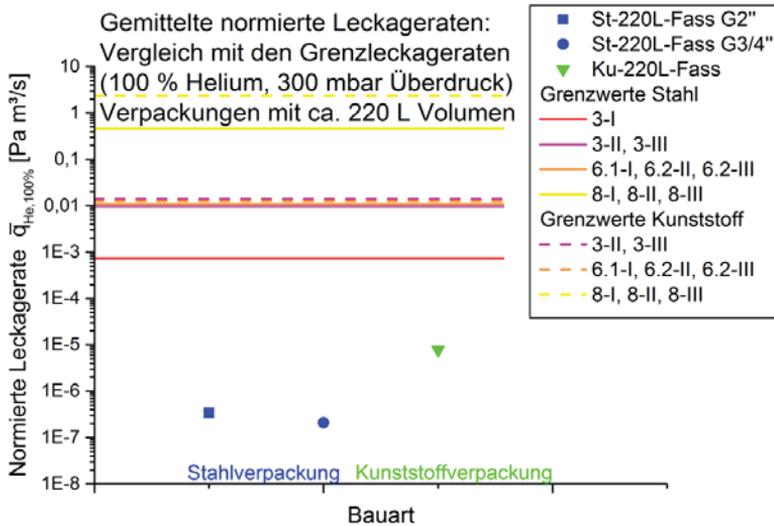


Abb. 7.3: Vergleich der gemittelten normierten Leckageraten mit den Grenzleckageraten für Verpackungen mit einem Volumen von ca. 220 L

Stahlfass der Bauart St-220L-Fass

Die gemittelte Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ für den Stahl-Schraubverschluss G2" dieser Bauart bei $\Delta p \approx 300$ mbar ($3,4 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s) ist mindestens drei Größenordnungen kleiner als die Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für alle Klassen und Verpackungsgruppen für Verpackungen aus Stahl. Die unteren Grenzwerte für die Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ liegen zwischen $7,26 \cdot 10^{-4}$ Pa m³/s (Klasse 3 VG I) und $0,46$ Pa m³/s (Klasse 8). Für den Messwert des G3/4"-Verschlusses ($2,1 \cdot 10^{-7}$ Pa m³/s) verhält es sich genauso. Auch die Summe beider Leckageraten ist um Größenordnungen geringer als die Grenzwerte. Aus diesem Grund kann die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre unter Betriebsbedingungen aufgrund einer Leckageströmung bei dieser Bauart ausgeschlossen werden.

Kunststofffass der Bauart Ku-220L-Fass

Diese Bauart verfügt über zwei Schraubverschlüsse, die bedingt durch den Versuchsaufbau (16 L-Akkumulationskammer) nur zusammen geprüft werden können. Die gemittelte Helium-Leckagerate $\bar{q}_{He,100\%}$ für die Summe beider Verschlüsse dieser Bauart bei $\Delta p \approx 300$ mbar ($7,8 \cdot 10^{-6}$ Pa m³/s) ist mindestens drei Größenordnungen kleiner als die Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für alle Klassen der Verpackungsgruppen II und III für Verpackungen aus Kunst-

stoff. Die unteren Grenzwerte für die Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ betragen zwischen $1,27 \cdot 10^{-2}$ Pa m³/s (Klasse 6.1) und 2,35 Pa m³/s (Klasse 8). Aus diesem Grund kann die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre unter Betriebsbedingungen bei dieser Bauart aufgrund einer Leckageströmung ausgeschlossen werden. Zu bedenken bleibt jedoch, dass auch bei dieser Bauart unter Beförderungsbedingungen die Permeation von Füllgut durch die Wandung noch als zusätzlicher Quellterm hinzukommt.

Die Einschätzung hinsichtlich der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre fällt für diese Bauart im Vergleich zum 60 L-Kunststoffkanister Ku-60L-Kan günstiger aus. Zum einen sind die experimentell ermittelten Leckageraten $q_{He,100\%}$ um zwei Zehnerpotenzen geringer. Bei Kunststoff-Schraubverschlüssen ist also der Einsatz eines Schraubverschlusses mit O-Ring (Verpackungsstutzen mit Innengewinde) günstiger als der einer Flachdichtung (Verpackungsstutzen mit Außengewinde). Zum anderen ist das Kunststofffass Ku-220L-Fass lediglich für Stoffe der Verpackungsgruppen II und III zugelassen, der 60 L-Kunststoffkanister Ku-60L-Kan dagegen auch für Stoffe der Klasse I. Wäre auch der Kanister Ku-60L-Kan nur für Stoffe der Verpackungsgruppe II und III zugelassen, so ergäbe sich für ihn ein günstigeres Bild.

7.4 Exemplarischer Vergleich mit Permeationsleckageraten des Füllguts

Der Fokus dieser Arbeit liegt im Bereich der Messung und Bewertung von strömungsbedingten Leckageraten aus Gefahrgutverpackungen. Für die bisherigen Betrachtungen wurde daher angenommen, dass die Permeation der betrachteten Substanz A durch die Wandung der Gefahrgutverpackung zu vernachlässigen ist ($q_{A,perm} = 0$, siehe Abschnitt 3.7). Im Fall von Metallverpackungen ist dies eine valide Annahme. [6]

Bei Kunststoffverpackungen hingegen muss als weiterer Freisetzungsweg die Permeation von Füllgut durch die Wandung der Gefahrgutverpackung berücksichtigt werden. Für den folgenden Vergleich wird von einer nicht zu vernachlässigenden Permeation ausgegangen ($q_{A,perm} \neq 0$). Beispielhaft wird die Verpackungsbauart Ku-6L-Kan-2 betrachtet. Der im Folgenden aufgeführte Rechenweg ist [6] entnommen.

Die Gesamtleckagerate der reinen Substanz A q_A pro Einzelverpackung ist die Summe der Leckagerate der reinen Substanz A aufgrund einer Leckageströmung $q_{A,leck}$ („Strömungsleck“, siehe Abschnitt 2.2.4) und der Permeationsleckagerate $q_{A,perm}$ („Permeationsleck“) [6]:

$$q_A = q_{A,leck} + q_{A,perm} \quad (115)$$

Die Permeationsleckagerate durch die Wandung einer Kunststoffverpackung hängt von der Außenfläche der Verpackung, ihrer Wanddicke, dem Verpackungswerkstoff, dem Permeat und der Temperatur ab [9]. Sie lässt sich nach Gleichung (22) berechnen. Der Permeationskoeffizient P_A der Substanz A im Polymer, welcher das Produkt aus Diffusionskoeffizient und Löslichkeit darstellt [17] [63], hängt ab von seiner chemischen Struktur, der Morphologie und von vielen physikalischen Faktoren, zum Beispiel der Dichte und der Kristallinität, und dem Zusatz von Füllstoffen [80]. [6]

Je höher die Kristallinität, desto höher ist die Dichte für ein gegebenes Polymer, und desto geringer ist die Permeabilität [80] [127]. Ursache hierfür ist, dass in den kristallinen Bereichen die Molekülketten enger nebeneinanderliegen als in den amorphen Bereichen, wodurch die Dichte steigt. Hierdurch nimmt die Polymerkettenbeweglichkeit und somit auch das Diffusionsvermögen ab [127]. Bei teilkristallinen Polymeren findet die Diffusion daher ausschließlich in den amorphen Bereichen statt [125] [126].

Aber auch das Herstellungsverfahren der Kunststoffe ist wichtig: Die Permeationskoeffizienten von Ausschnitten („Cut-Outs“) von Gefahrgutverpackungen sind deutlich höher als die von gepressten Kunststoffplatten. Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeit

keit beim Herstellungsprozess. Die extrusionsgeblasenen Gefahrgutverpackungen kühlen an der Kontur des Blasformwerkzeugs schneller ab als die Kunststoffplatten nach dem Pressvorgang. Durch die schnellere Abkühlung der Kunststoffschmelze wird die Ausbildung kristalliner Bereiche behindert. Folglich verfügen extrusionsgeblasene Gefahrgutverpackungen (und deren „Cut-Outs“) über einen höheren amorphen Anteil im Kunststoff als gepresste Kunststoffplatten und somit über höhere Permeationskoeffizienten. [127]

Permeationsbarrieren wie etwa Sicherheitsschichten aus einem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) oder fluoridierte Oberflächen gemäß der Surface Modified Plastics (SMP)-Methode können die Permeation um mehr als eine Dekade reduzieren [9]. [6]

Für eine exakte Berechnung der Permeationsleckagerate $q_{A,perm}$ müssen die Permeationskoeffizienten der in Tabelle 3.1 aufgeführten 23 flüssigen Füllgüter in Bezug auf die Werkstoffe der jeweiligen Verpackungsbauarten gemessen werden. Daher kann die folgende Beispielrechnung nur als Abschätzung dienen. [6]

Es wird ein Kunststoffkanister mit der Geometrie der Bauart Ku-6L-Kan-2 betrachtet (mittlere Wanddicke $d = 1,7$ mm, Außenfläche: $A = 0,25$ m²). Toluol und Methanol werden als exemplarische Permeate gewählt. Denn aus den Permeationskoeffizienten in [80] folgt, dass sie Repräsentanten für eine hohe und eine niedrige Permeation durch HDPE darstellen. Der Permeationskoeffizient P_A für die Transporttemperatur 30 °C wird berechnet aus den in [80] gegebenen Werten mit Hilfe einer auf der Arrhenius-Gleichung [9] basierenden linearen Regression. Zusätzlich wird die gemessene Permeationsrate von Toluol durch Kunststoffplatten, hergestellt aus dem HDPE Lupolen mit einer EVOH-Sicherheitsschicht (HDPE/EVOH), betrachtet (Wanddicke $d = 1,9$ mm) [9]. Die Permeationsrate bei 30 °C ergibt sich zu 0,02 g/(m² h). [6]

Zunächst muss die Grenzleckagerate $q_{A,max}$ für die reine Substanz A für das gegebene Transportszenario berechnet werden. Zu diesem Zweck wird der maximal zulässige Massenstrom von Substanz A pro Einzelverpackung $\dot{M}_{A,max}$ (Tabelle 3.2, Schritt 2) verwendet (vergleiche Gleichung (55)): [6]

$$q_{A,max} = \dot{M}_{A,max} \cdot \frac{R \cdot T_{transp}}{\tilde{M}_A} \quad (116)$$

Der Unterschied zwischen beiden Transportphänomenen ist, dass im Fall von Permeation die reine Substanz A freigesetzt wird. Im Fall von strömungsbedingter Freisetzung ist nur der Anteil der Substanz A am Gesamtgemisch relevant. Daher muss die gemessene Helium-Leckagerate der Verpackungsbauart $q_{He,100\%}$ in eine Leckagerate der reinen Substanz A $q_{A,leck}$ umgerechnet werden. Die in Tabelle 3.2 beschriebenen Rechenschritte 7-5 werden daher in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt, um den effektiven Massenstrom der Substanz A \dot{M}_A zu erhalten. Die Leckagerate der reinen Substanz A $q_{A,leck}$ wird ermittelt gemäß (vergleiche Gleichung (55)): [6]

$$q_{A,leck} = \dot{M}_A \cdot \frac{R \cdot T_{transp}}{\tilde{M}_A} \quad (117)$$

Die Permeationsleckagerate $q_{A,perm}$ pro Einzelverpackung wird berechnet gemäß [52]

$$q_{A,perm} = \dot{M}_{A,perm} \cdot \frac{R \cdot T_{transp}}{\tilde{M}_A} = P_A \cdot \frac{A}{d} \cdot \frac{R}{\tilde{M}_A} \cdot T_{transp} \quad (118)$$

In Tabelle 7.2 sind die Berechnungsergebnisse für $q_{A,leck}$, $q_{A,perm}$ und $q_{A,max}$ für die drei Beispielfälle dargestellt.

Tab. 7.2: Vergleich der Leckageraten aufgrund von Gasströmung und Permeation [6]

| Substanz A | $q_{A,leck}$ [Pa m ³ /s] | Werkstoff | P_A [g mm/(m ² h)] | $q_{A,perm}$ [Pa m ³ /s] | q_A [Pa m ³ /s] | $q_{A,max}$ [Pa m ³ /s] |
|------------|--|---------------|---|--|---------------------------------|---------------------------------------|
| Methanol | $2,45 \cdot 10^{-5}$ | HDPE | 0,026 [80] | $8,36 \cdot 10^{-5}$ | $1,08 \cdot 10^{-4}$ | $9,83 \cdot 10^{-5}$ |
| Toluol | $3,1 \cdot 10^{-6}$ | HDPE | 3,43 [80] | $3,8 \cdot 10^{-3}$ | $3,8 \cdot 10^{-3}$ | $1,62 \cdot 10^{-5}$ |
| | | HDPE/ EVOH | Perm.-rate: 0,02 g/(m ² h) [9] | $3,8 \cdot 10^{-5}$ | $4,1 \cdot 10^{-5}$ | |

Für Methanol kann die UEG nicht durch einen der beiden Transportmechanismen (Gasströmung oder Permeation) allein erreicht werden. Nur die Summe beider Arten des Stofftransports q_A kann den Grenzwert $q_{A,max}$ überschreiten. Nichtsdestotrotz ist bereits die Größenordnung beider Einzeltermine $q_{A,leck}$ und $q_{A,perm}$ als kritisch einzuschätzen (siehe Abschnitt 3.7). Für Toluol ist es möglich, die Permeationsleckagerate $q_{A,perm}$ durch den Einsatz einer Permeationsbarriere um den Faktor 100 zu reduzieren. Dennoch wird für diese Substanz die UEG allein durch die Permeationsleckagerate überschritten. [6]

Die Relation zwischen Strömungs- und Permeationsleckagerate einer Substanz ist besonders dann entscheidend, wenn Flüssigkeiten, die über eine niedrige Permeationsleckagerate $q_{A,perm}$ verfügen und daher hinsichtlich einer Freisetzung durch Permeation eher unkritisch sind, in Kunststoffverpackungen transportiert werden, die bestimmte Schädigungsmuster im Verschlussbereich aufweisen (wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben). In diesem Fall kann die hierdurch auftretende Strömungsleckagerate $q_{A,leck}$ dazu führen, dass die UEG überschritten wird. Besonders für Kunststoffverpackungen ist es daher wichtig, die strömungsbedingte Leckagerate zu minimieren. [6]

Für jede einzelne Kombination aus Bauart und Füllgut müssen stets beide Quellterme (Leckageströmung und Füllgutpermeation) betrachtet werden, da beide ihren Beitrag zur Erreichung des berechneten Leckageratengrenzwertes leisten. Hierdurch ergibt sich für die Praxis eine Vielzahl von Konstellationen.

Der Gegenstand dieser Arbeit ist jedoch die Freisetzung aufgrund einer Leckageströmung. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle die Permeation von Füllgut nur exemplarisch behandelt, um den grundsätzlichen Rechenweg aufzuzeigen.

7.5 Fazit des Leckageratenvergleichs und Konsequenzen für den Gefahrguttransport im Frachtcontainer

Generell fällt für größere Bauarten der Vergleich der Messwerte $q_{He,100\%}$ mit den berechneten Grenzwerten $q_{max,He,100\%}$ günstiger aus, da sie nur in einer geringeren Gesamtstückzahl N_{verp} in den Frachtcontainer geladen werden können. [6]

Für Stahlfässer aller Bauarten und Baugrößen mit Schraubverschlüssen kann sich unter den zugrunde gelegten Beförderungsbedingungen (Worst-Case-Szenario gemäß Abschnitt 3.9) durch eine Leckageströmung kein explosionsfähiges Dampf-Luft-Gemisch bilden. Es sind daher keine Modifikationen der Transportbedingungen erforderlich.

Tabelle 7.3 gibt eine Übersicht über die im Hinblick auf das Erreichen der unteren Explosionsgrenze durch eine Leckageströmung als kritisch zu bewertenden Bauarten.

Tab. 7.3: Übersicht über die hinsichtlich der Helium-Grenzleckageraten als kritisch zu bewertenden Bauarten

| Volumen [L] | Bauart | VG | Erreichen der Grenzleckagerate $q_{max,He,100\%}$ | Grund |
|-------------|--------------|------------|--|--|
| Ca. 6 | St-6L-Fass-3 | I, II, III | 33 % für Klasse 3 (VG I) | Crimpverschluss |
| Ca. 6 | St-6L-Kan | II, III | Ca. 60 % für Klasse 3 (VG II, III) und Klasse 6.1 (VG II, III) | Nicht nur Deckel, sondern auch Oberbodenfalz ist Leckagequelle |
| Ca. 6 | Ku-6L-Kan-2 | II, III | Ca. 75 % für Klasse 3 (VG II, III); Überschreitung für Klasse 6.1 (VG II, III) | Auftreten von Schädigungsmustern (siehe Abschnitt 6.1.1) |
| Ca. 60 | Ku-60L-Kan | I, II, III | Überschreitung für Klasse 3 (VG I) | Problematisch, dass Zulassung für Stoffe der Verpackungsgruppe I |

Bei den 6 L-Verpackungen sind hinsichtlich einer Leckageströmung die Bauarten St-6L-Fass-3, St-6L-Kan und Ku-6L-Kan-2 kritisch zu sehen. Das Stahlfass St-6L-Fass-3 verfügt anstelle eines Stahl-Schraubverschlusses über einen Crimp-Verschluss mit Ausziehbalg, dessen experimentell ermittelte Leckagerate 33 % der unteren Explosionsgrenze für Stoffe der Klasse 3 (Verpackungsgruppe I) erreicht. Bei der Bauart St-6L-Kan stellt nicht allein der Deckelbereich eine Leckagestelle dar, sondern auch der Oberbodenfalz. Für Stoffe der Klassen 3 und 6.1 (Verpackungsgruppen II und III) können Werte von bis zu ca. 60 % der UEG erreicht werden. Diese Bauart ist folglich hinsichtlich der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre als sehr kritisch anzusehen. Bei dem Kunststoffkanister Ku-6L-Kan-2 treten eine Reihe von Schädigungsmustern auf, zum Beispiel fehlende Konzentrizität zwischen Dichtring und Gewindefschafft, Riefen im Dichtring sowie einen Grat am Gewindefschafft in Kombination mit ausgefransetem Dichtring. Als Folge davon sind die Leckageraten im Vergleich zur Bauart Ku-6L-Kan-1, die über denselben Verschlussstyp verfügt und bei der diese Schädigungen nicht vorliegen, pro Druckstufe um mindestens eine Zehnerpotenz erhöht. Die Fertigungstoleranzen und Fertigungsgüte haben daher bei Kunststoff-Schraubverschlüssen einen sehr starken Einfluss auf die Leckagerate [6] [65]. Die Grenzleckagerate für Stoffe der Klasse 6.1 kann sogar überschritten werden.

Dem 220 L-Kunststofffass Ku-220L-Fass kommt zugute, dass es nur für Stoffe der Verpackungsgruppen II und III zugelassen ist. Daher sind die anzuwendenden Grenzwerte milder als bei einer Zulassung für Stoffe der Verpackungsgruppe I. Die gemittelten Leckageraten $\bar{q}_{He,100\%}$ der Summe beider Verschlüsse liegen im mittleren 10^{-6} Pa m³/s-Bereich. Da der 60 L-Kunststoffkanister Ku-60L-Kan über eine Zulassung auch für Stoffe der Verpackungsgruppe I verfügt, sind für diese Bauart die anzuwendenden Grenzwerte strenger. Im Vergleich zum 220 L-Kunststofffass weist diese Bauart pro Druckstufe mindestens um zwei Zehnerpotenzen höhere Messwerte auf. Daher kann es unter Beförderungsbedingungen für Stoffe der Klasse 3 zu einer Überschreitung der UEG kommen.

Bei Kunststoffverpackungen führt der Einsatz eines Kunststoff-Schraubverschlusses in der Ausführung eines Innengewindes im Verpackungsstutzen mit O-Ring zu den geringsten Leckageraten und somit zur besten Dichtwirkung. Kunststoff-Schraubverschlüsse in der Ausführung eines Außengewindes im Verpackungsstutzen mit Flachdichtung verfügen nicht nur bei Vorliegen bestimmter Schädigungsmuster über gravierend erhöhte Leckageraten, sondern sie weisen auch im intakten Zustand höhere Leckageraten als Schraubverschlüsse mit O-Ring auf.

Der exemplarische Vergleich der strömungsbedingten Leckageraten mit den Permeationsleckageraten des Füllguts durch Kunststoffverpackungen zeigt, dass es Substanzen gibt, bei denen die Freisetzung aufgrund eines der beiden Transportmechanismen (Füllgutpermeation oder Leckageströmung) nicht zu einem Erreichen der UEG führen kann, aufgrund der Summe beider Mechanismen allerdings schon. Für Kunststoffverpackungen müssen immer beide Quellterme kombiniert betrachtet werden.

Für die Verpackungsbauarten, die durch den Vergleich der experimentell ermittelten Leckageraten mit den Grenzleckageraten als kritisch in Bezug auf die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre einzustufen sind, sollten Maßnahmen zur Abhilfe ergriffen werden. Hierbei lassen sich zwei Teilbereiche unterscheiden:

Modifikationen in Bezug auf die Verpackung

Wie anhand der Bauart Ku-6L-Kan-2 gezeigt, sollten die oben dargestellten Schädigungsmuster (fehlende Konzentrität zwischen Deckel und Gewindeschaft, Riefen im Dichtring, Grat am Gewindeschaft) vermieden werden. Fertigungstoleranzen und Fertigungsgüte sollten bei dieser Bauart überprüft werden.

Bei der Bauart Ku-60L-Kan wird deutlich, dass sich bei Kunststoffverpackungen die Kombination aus einer Zulassung für Stoffe der Verpackungsgruppe I in Verbindung mit einem Kunststoff-Schraubverschluss mit Flachdichtung ungünstig auswirkt. Für solche Bauarten sollte daher die Zulassung für Stoffe der Verpackungsgruppe I überprüft werden.

Der Vergleich mit den Grenzleckageraten für die verschiedenen Gefahrgutklassen zeigt ebenfalls, dass ein und dieselbe Bauart als kritisch in Bezug auf Stoffe der Klassen 3 und 6.1 sein kann, in Bezug auf Stoffe der Klasse 8 aufgrund deren niedrigerer Dampfdrücke jedoch nicht.

Modifikationen in Bezug auf die Transportbedingungen

Unabhängig von den Maßnahmen, die in Bezug auf die jeweilige Verpackungsbauart eingeleitet werden können, lassen sich auch die Transportbedingungen modifizieren, um das Risiko hinsichtlich der Bildung explosionsfähiger Dampf-Luft-Gemische zu verringern. Hierzu zählen folgende Maßnahmen, die auch bei der Reduzierung des Risikos aufgrund von Füllgutpermeation angewandt werden können: [9] [10]

- Verwendung eines Kühlcontainers: Die hohen Außentemperaturen beim interkontinentalen Containertransport, insbesondere bei Transporten nach Südostasien, lassen sich nicht beeinflussen. Durch Verwendung von Kühlcontainern ließe sich der im Inneren der Gefahrgutverpackungen auftretende Überdruck, der das Potential für die Stofffreisetzung durch eine Leckageströmung bildet, reduzieren.
- Erhöhung der Luftwechselrate des Frachtcontainers: Die Luftwechselrate hängt von der Anzahl der Lüftungsschlitze der jeweiligen Containerbauart ab [6]. Die Auswahl eines besser belüfteten Containertyps stellt somit eine geeignete Maßnahme zur Verhinderung explosionsfähiger Dampf-Luft-Gemische im Innern des Containers dar.
- Reduzierung der Anzahl von gefüllten Gefahrgutverpackungen im Frachtcontainer (Verringerung des Quellterms). Dies steht jedoch im Kontrast zu wirtschaftlichen Aspekten.

An dieser Stelle ist auch das letzte der im Abschnitt 1.1 „Motivation und Zielsetzung“ dargestellten Zwischenziele erreicht.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob unter normalen Beförderungsbedingungen beim interkontinentalen Transport von befüllten Gefahrgutverpackungen im freien Luftraum eines 20-Fuß-Frachtcontainers die Gefahr der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre besteht, hervorgerufen durch eine Gasströmung durch Leckstellen im Verschlussbereich. Hierfür wird ein quantitativer Vergleich zwischen experimentell ermittelten Ist-Leckageraten und berechneten Grenzleckageraten herangezogen. Zusätzlich wird geprüft, ob für die untersuchten Verpackungsbauarten weitere leckverdächtige Stellen außerhalb des Verschlusses detektiert werden können.

Berechnung von Grenzleckageraten

Da für Gefahrgutverpackungen bislang keine quantitativen Grenzleckageraten existieren, müssen diese zunächst berechnet werden. Für das Transportszenario der interkontinentalen Beförderung in Frachtcontainern werden daher die relevanten Einflussparameter ermittelt und im Sinne einer Worst-Case-Betrachtung festgelegt. Es erfolgt eine Auswahl von 23 hinsichtlich der Beförderungsmenge bedeutenden flüssigen Gefahrgütern der Gefahrgutklassen 3 (entzündbare flüssige Stoffe), 6.1 (giftige Stoffe) und 8 (ätzende Stoffe). Es werden drei repräsentative Verpackungsvolumina von ca. 6 L, ca. 60 L und ca. 220 L betrachtet. Deren maximale Anzahl im 20-Fuß-Frachtcontainer bei Monobeladung wird ermittelt. Für die Baugröße 6 L beträgt die Anzahl 3200 Stück, für die Baugröße 60 L 306 Stück und für die Baugröße 220 L 80 Stück pro Container bei maximaler Beladung. Das resultierende freie Luftvolumen im Frachtcontainer beträgt ca. 15 m³ für alle drei Verpackungsgrößen. Als Worst Case für die Luftwechselrate des Frachtcontainers wird der Wert von 0,012 h⁻¹ angesetzt, der in früheren Untersuchungen bereits ermittelt wurde. Als Beförderungsdauer wird ein Zeitraum von 8 Wochen gewählt, der einen Maximalwert beim interkontinentalen Containertransport darstellt.

Entscheidende Einflussgröße und treibende Kraft für den Stofftransport durch eine Leckströmung ist der innere Überdruck, der sich im freien Dampfraum der Gefahrgutverpackung unter Beförderungsbedingungen ausbildet. Dieser hängt ab von den Stoffeigenschaften des Füllguts, der Befülltemperatur, der Temperatur der Flüssigphase bei Beförderungsbedingungen, dem Füllgrad und der Nachgiebigkeit der Verpackungsbauart. Für alle 23 zu betrachtenden Substanzen werden daher zunächst anhand von analytischen Modellgleichungen die Überdrücke während der Beförderung im Frachtcontainer berechnet. Als mittlere Transporttemperatur wird ein Wert von 30 °C angenommen, der sich aus Messfahrten auf Containerschiffen ergibt. Die auf diese Weise berechneten Überdrücke innerhalb der Verpackungen liegen zwischen ca. 10 und ca. 570 mbar. Für die 23 ausgewählten Substanzen erfolgt die Berechnung von Grenzleckageraten in Bezug auf deren UEG, jedoch ausgedrückt als 100 % Helium-Grenzleckageraten. Für die Umrechnung der Grenzwerte der spezifischen Füllgüter auf Grenzleckageraten des Prüfgases Helium werden analytische Gleichungen für eine laminar-viskose Gasströmung herangezogen. Die 100 % Helium-Grenzleckageraten werden für den Prüfüberdruck 300 mbar berechnet, da dieser einen mittleren Wert für die auftretenden Überdrücke darstellt. Es erfolgt die Annahme einer vollständigen Durchmischung im freien Luftraum des Frachtcontainers. Die berechneten 100 % Helium-Grenzleckageraten pro Einzelverpackung beim Prüfüberdruck 300 mbar liegen zwischen ca. 2,0·10⁻⁵ Pa m³/s für Stoffe der Klasse 3, Verpackungsgruppe I, in einer 6 L-Stahlverpackung und ca. 20 Pa m³/s für Stoffe der Klasse 8 in einer 220 L-Verpackung aus Kunststoff. Die Grenzleckageraten weisen somit Unterschiede von mehreren Zehnerpotenzen auf, je nach Verpackungsgröße, Verpackungswerkstoff und beförderter Gefahrgutklasse.

Auswahl eines quantitativen Dichtheitsprüfverfahrens für Gefahrgutverpackungen

Anhand etablierter Kriterien für die Auswahl von Dichtheitsprüfverfahren und Prüfgasen wird ein für Gefahrgutverpackungen geeignetes quantitatives Dichtheitsprüfverfahren ausgewählt. Kriterien, die herangezogen werden, sind etwa das Druckniveau im Prüfling, die Strömungsrichtung und die Objektkonstruktion. Die Stofffreisetzung aus einer Gefahrgutverpackung unter Beförderungsbedingungen geht dadurch vorstatten, dass eine Strömung vom Inneren der unter einem Überdruck stehenden Verpackung nach außen auf ein atmosphärisches Druckniveau auftritt. Es wird daher ein Prüfverfahren ausgewählt, welches diesen Beförderungsbedingungen am nächsten kommt, nämlich das Überdruckverfahren mit Ansammlung (Akkumulationsverfahren). Um ebenfalls gleichzeitig leckverdächtige Stellen außerhalb des Verschlussbereiches zu detektieren, ist ein Prüfgasverfahren die einzig einsetzbare Methode. Helium wird als Prüfgas gewählt, da seine Anwendung zu konservativen Ergebnissen sowohl bei der Leckortung als auch bei der Messung von Leckageraten führt.

Nachteilig ist allerdings, dass für alle Messungen stets die Heliumpermeation durch die kritischen Bauteile des Prüflings als potentieller Störeinfluss berücksichtigt werden muss.

Vorversuche

Der Überdruck in einer Verpackungsbauart unter Beförderungsbedingungen ist von elementarer Bedeutung für die Dichtheitsbetrachtungen im Rahmen dieser Arbeit. Daher werden Überdruckversuche an verschiedenen Bauarten von Gefahrgutverpackungen mit den drei Füllgütern Dichlormethan, 25 % Ammoniaklösung und Wasser durchgeführt. Die Überdruckmesswerte werden mit berechneten Überdrücken auf Grundlage analytisch hergeleiteter Modellgleichungen unter Einbeziehung einer empirischen Expansionsfunktion der jeweiligen Verpackungsbauart verglichen. Das Rechenmodell vorangegangener Forschungsarbeiten anderer Autoren, welches für die Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Flüssig- und Dampfphase im Befüllzustand gilt, wird verifiziert und um einen weiteren Extremfall für den Befüllzustand ergänzt. Hierbei handelt es sich um die Annahme eines vernachlässigbaren Dampf-Partialdrucks im freien Dampfraum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Die Untersuchungen zeigen jedoch, dass für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten flüssigen Füllgüter die Überdruckberechnung auf Grundlage der Annahme einer Sättigung im Befüllzustand bereits zu sicherheitstechnisch konservativen Ergebnissen führt. Der generelle Vorteil der Berechnungsmethode besteht darin, dass sich hierdurch die Überdrücke für verschiedene Konstellationen aus Füllgut und Verpackungsbauart vorhersagen lassen, ohne dass praktische Überdruckmessungen mit gefährlichen Originalfüllgütern erforderlich sind.

Bevor das ausgewählte quantitative Dichtheitsprüfverfahren für Gefahrgutverpackungen, das Akkumulationsverfahren, angewandt werden kann, muss es durch verschiedene Vorversuche validiert werden, um reproduzierbare Leckageratenmessungen zu ermöglichen. Die Bestimmung des Stoffmengenanteils von Helium im befüllten Prüfmuster ist eine wichtige Voraussetzung, um eine Normierung auf die 100 % Helium-Leckagerate durchzuführen und somit eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Druckstufen zu erhalten. Der Stoffmengenanteil von Helium im Prüfmuster wird auf Grundlage der hinzudosierten Heliummasse bestimmt. Durch Leckageratenmessungen an einem Testleck und Vergleich mit dem Kalibrierwert des Testlecks wird diese Herangehensweise bestätigt. Im Rahmen von Druckhalteprüfungen wird festgestellt, dass sich Autoreifenventile gut dazu eignen, den gewünschten Prüfüberdruck im Prüfmuster über die Prüfdauer aufrechtzuerhalten. Für jede einzelne der vier verwendeten Akkumulationskammern wird durch Konzentrationsabklingversuche die Heliumverlustrate der Kammer bestimmt. Das Ergebnis fließt in einen Korrekturfaktor zur Bestimmung der gemessenen Heliumleckageraten ein. Um den Störeinfluss des Prüfgases Helium abzuschätzen, werden für die kritischen Teile jeder untersuchten Verpackungsbauart die Induktionszeit und die stationären

Helium-Permeationsleckageraten berechnet, auf der Grundlage von Diffusions- und Permeationskoeffizienten von Helium durch verschiedene Werkstoffe aus der Literatur. Für eine valide Leckageratenmessung ist es außerdem notwendig, dass innerhalb des Prüfmusters eine ausreichende Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs vorliegt. Mit Hilfe von Probeentnahmen aus dem befüllten Prüfmuster wird nachgewiesen, dass die im jeweiligen Prüfmuster bei allen drei Baugrößen verwendeten Ventilatoren eine ausreichende Homogenisierung bis zum jeweiligen Versuchsbeginn der Leckageratenmessung gewährleisten. Es wird ein Mischungsgrad $M = 0,9$ für ausreichend erachtet. Die Vorversuche belegen die korrekte Funktion der Heliumbefüllanlage und der verwendeten Messgeräte. Es wird gezeigt, dass sich unter idealen Prüfbedingungen an einem Testleck reproduzierbare Messergebnisse erzielen lassen. Ferner werden Maßnahmen zur Abdichtung der Befüllventile vorgestellt.

Messung von Helium-Leckageraten

Quantitative Helium-Leckageraten der Verschlüsse ausgewählter Bauarten von Gefahrgutverpackungen der Baugrößen ca. 6 L, ca. 60 L und ca. 220 L werden im Überdruckverfahren mit Ansammlung (Akkumulationsverfahren) gemessen. Es handelt sich hierbei um Fässer und Kanister aus Stahl und Kunststoff mit unterschiedlichen Verschlussystemen. Die Messung der Helium-Leckagerate wird bei den fünf Überdruckniveaus 100 mbar, 200 mbar, 300 mbar, 400 mbar und 500 mbar durchgeführt. Es werden jeweils fünf Prüfmuster je Bauart und Druckstufe geprüft. Um weitere leckverdächtige Stellen pro Bauart außerhalb des Deckelbereichs zu identifizieren, findet das Schnüffelverfahren Anwendung. Für die Verpackungen mit ca. 6 L Volumen werden für die Schnüffelprüfung separate Prüfmuster präpariert und bei den Druckstufen 100 mbar, 300 mbar und 500 mbar im Schnüffelverfahren untersucht. Für alle Bauarten mit ca. 60 L und ca. 220 L Volumen erfolgt die Schnüffelprüfung jedes Prüfmusters im Anschluss an die Messung der Deckelleckageraten.

Für fast alle Bauarten bildet der Verschlussbereich die einzige systematische Leckstelle. Eine Ausnahme stellt hierbei der 6 L-Feinstblechkanister der Bauart St-6L-Kan dar, bei dem auch der Oberbodenfalz einen maßgeblichen Beitrag zur Gesamtleckagerate leistet. Diese Bauart ist auch die einzige, bei der die Störleckagerate der Befüllventile klein genug ist, um auch eine integrale Leckageratenmessung der gesamten Verpackung durchführen zu können.

Das Vorliegen weiterer systematischer Leckstellen außerhalb des Deckelbereichs wie beim 6 L-Feinstblechkanister kann dazu beitragen, dass bereits eine strömungsbedingte Freisetzung zu einem kritischen Wert in Bezug auf die UEG führt.

Die experimentell ermittelten Deckelleckageraten der einzelnen Bauarten zeigen Unterschiede von mehreren Zehnerpotenzen. Die niedrigsten gemessenen 100 % Helium-Leckageraten weisen hierbei die Stahl-Schraubverschlüsse von Stahlfässern mit Werten im Bereich von 10^{-7} Pa m³/s auf. Diese geringen Leckageraten liegen überwiegend im Bereich der Nachweisgrenze des verwendeten Versuchsaufbaus und lassen daher keine klare Charakterisierung im Hinblick auf die maßgeblichen Stofftransportvorgänge zu.

Die höchsten gemessenen Leckageraten liegen dann vor, wenn die Kunststoff-Schraubverschlüsse mit Flachdichtungen von Kunststoffkanistern bestimmte Schädigungsmuster aufweisen, wie fehlende Konzentrität zwischen Dichtring und Gewindeschaft, Riefen im Dichtring oder einen Grat am Gewindeschaft in Kombination mit einem ausgefranzten Dichtring. In solchen Fällen steigen die Deckelleckageraten auf Werte über 10^{-3} Pa m³/s an.

Auch wenn sich die experimentell ermittelten Helium-Leckageraten auf Grundlage von vier Analyse Kriterien in vielen Fällen nicht eindeutig einem bestimmten Stofftransportmechanismus (Strömung oder Permeation) zuordnen lassen, so werden diese aus einer sicherheitstechnisch konservativen Betrachtung heraus als strömungsbedingte Leckageraten interpretiert.

Einschätzung der Bildung explosionsfähiger Gemische beim interkontinentalen Gefahrguttransport in Frachtcontainern

Im letzten Schritt erfolgt der quantitative Vergleich der experimentell ermittelten Helium-Leckageraten mit den berechneten Grenzleckageraten. Hierdurch kann eingeschätzt werden, welche Bauarten hinsichtlich der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre als kritisch anzusehen sind. Es bestehen deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Bauarten.

Bei den untersuchten Bauarten von Stahlfässern mit Stahl-Schraubverschlüssen aller drei Baugrößen kann für das untersuchte Transportszenario die Bildung eines explosionsfähigen Dampf-Luft-Gemischs ausgeschlossen werden.

Bei den 6 L-Verpackungen sind hinsichtlich der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre die Bauarten St-6L-Fass-3, St-6L-Kan und Ku-6L-Kan-2 als kritisch einzustufen. Das Stahlfass St-6L-Fass-3 verfügt über einen Crimp-Verschluss mit Ausziehbalg, dessen Deckelleckageraten ca. 33 % der unteren Explosionsgrenze für Stoffe der Klasse 3 (Verpackungsgruppe I) erreichen. Bei der Bauart St-6L-Kan können für Stoffe der Klassen 3 und 6.1 (Verpackungsgruppen II und III) Werte von bis zu ca. 60 % der UEG erreicht werden. Bei dem Kunststoffkanister Ku-6L-Kan-2 sind als Folge der beobachteten Schädigungsmuster die Leckageraten im Vergleich zur Bauart Ku-6L-Kan-1, bei der diese Schädigungen nicht vorliegen, pro Druckstufe um mindestens eine Zehnerpotenz erhöht. Die Grenzwerte für Stoffe der Klasse 6.1 (Verpackungsgruppen II und III) können daher sogar überschritten werden. Die Fertigungsgüte hat bei Kunststoff-Schraubverschlüssen einen entscheidenden Einfluss auf das Erreichen der UEG.

Bei den untersuchten Bauarten mit ca. 60 L und ca. 220 L Volumen kann es beim 60 L-Kunststoffkanister Ku-60L-Kan, der über eine Zulassung auch für Stoffe der Verpackungsgruppe I verfügt, unter Beförderungsbedingungen für Stoffe der Klasse 3 zu einer Überschreitung der UEG kommen. Er verfügt über einen Kunststoff-Schraubverschluss mit Flachdichtung, der pro Druckstufe mindestens um zwei Zehnerpotenzen höhere Messwerte aufweist als der Kunststoff-Schraubverschluss mit O-Ring der Bauart Ku-220L-Fass.

Eine kritische Situation hinsichtlich der Bildung explosionsfähiger Gemische kann außerdem dann eintreten, wenn Kunststoffverpackungen in Frachtcontainern befördert werden. Bei diesen kann die Permeation des Füllguts durch die Wandungen nicht vernachlässigt werden. Dies war bereits der Untersuchungsgegenstand einer Reihe früherer Forschungsarbeiten. Im Sinne des Fokus dieser Arbeit wird Füllgutpermeation nicht untersucht, jedoch der prinzipielle Rechenweg zur Berücksichtigung beider Quellterme (Permeation und Strömung) aufgezeigt. Der exemplarische Vergleich der strömungsbedingten Leckageraten mit den Permeationsleckageraten zeigt, dass für Kunststoffverpackungen beide Quellterme kombiniert betrachtet werden müssen. Für jede einzelne Bauart müssen stets sowohl die Permeationsraten des jeweiligen Füllguts durch die Wandung der Verpackung gemessen oder abgeschätzt als auch Strömungsleckageraten ermittelt werden. Es existieren Konstellationen, bei denen nur die Summe beider Effekte zu einer Überschreitung der UEG führen kann. Für Kunststoffverpackungen ist es daher wichtig, beide Quellterme zu reduzieren.

Als Konsequenz sind für die kritisch einzuschätzenden Bauarten Maßnahmen erforderlich, um die Bildung explosionsfähiger Gemische während des interkontinentalen Gefahrguttransports im Frachtcontainer zu verhindern. Zu den verpackungsbezogenen Maßnahmen gehört zum einen die Vermeidung bestimmter Schädigungsmuster an Kunststoff-Schraubverschlüssen durch eine erhöhte Fertigungsgüte. Zum anderen sollte die Verwendung von Kunststoffverpackungen mit Schraubverschlüssen mit Flachdichtung für Stoffe der Verpackungsgruppe I vermieden werden. Bei Stahlfässern wirkt sich der Einsatz von Stahl-Schraubverschlüssen anstelle von Crimpverschlüssen vorteilhaft aus.

Darüber hinaus lassen sich auch Modifikationen bei den Beförderungsbedingungen vornehmen. Hierzu zählt etwa der Einsatz von gekühlten Containern oder von Containern mit höheren Luftwechselraten. Diese Maßnahmen sind gleichermaßen dazu geeignet, die ungünstigen Auswirkung von Füllgutpermeation zu reduzieren.

Ausblick

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wird eine Reihe von vereinfachenden Annahmen getroffen. Bei der Berechnung der Grenzleckageraten wird etwa von einer vollständigen Durchmischung im freien Innenraum des Frachtcontainers ausgegangen. Weiterführende experimentelle oder numerische Untersuchungen könnten sich mit den Strömungsverhältnissen im Containerinneren unter verschiedenen Randbedingungen (z. B. Beladungszuständen, Anzahl und Anordnung der Lüftungsschlitze, äußere Temperaturwechsel) befassen.

Für die experimentellen Untersuchungen werden die Gefahrgutverpackungen jeweils unmittelbar vor der Leckageratenmessung mit dem vorgeschriebenen Drehmoment verschlossen. Erste Untersuchungen an Stahl-Schraubverschlüssen, die erst 48 Stunden nach deren Verschließen auf Dichtheit geprüft wurden, ergaben keine Hinweise auf eine nachlassende Dichtwirkung. Eine Untersuchung der Auswirkung der Dichtungsrelaxation auf die Leckagerate könnte der Inhalt weiterführender Messungen sein.

Um den Bereich der Quetschnaht im Unterboden von extrusionsgeblasenen Kunststoffverpackungen mit dem Schnüffelverfahren auf Leckstellen zu prüfen, sollten ergänzende Messungen an Prüfmustern erfolgen, bei denen die Befüllventile nicht im Unterboden installiert sind.

Diese Arbeit befasst sich mit der quantitativen Ermittlung von Grenzleckageraten für flüssige Füllgüter und deren Freisetzung aus der Dampfphase einer Gefahrgutverpackung. In den Gefahrgutvorschriften existieren bislang jedoch ebenfalls keine Freisetzungsgrenzwerte für feste Gefahrgüter wie Stäube oder Pulver. Die Entwicklung solcher quantitativen Grenzwerte sowie die messtechnische Erfassung von Feststoff-Leckageraten für verschiedene Beförderungsszenarios sollte der Gegenstand zukünftiger Forschungsarbeiten sein [160].

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Prozess der Blasenbildung an einem kapillarförmigen Leck nach Schilperoord et al. [96] | 30 |
| 2.2 | Schema einer starren Verpackung bei Erwärmung [5] [135] | 36 |
| 2.3 | Schema einer nicht-starren Verpackung bei Erwärmung [5] [135] | 37 |
| 3.1 | Schematische Darstellung eines Frachtcontainers mit Gefahrgutverpackungen | 39 |
| 3.2 | Zulässige Helium-Grenzleckageraten für Stoffe der Klasse 3 (Stahlverpackungen) [6] | 49 |
| 3.3 | Zulässige Helium-Grenzleckageraten für Stoffe der Klasse 3 (Kunststoffverpackungen) [6] | 50 |
| 3.4 | Zulässige Helium-Grenzleckageraten für Stoffe der Klassen 6.1 und 8 (Stahlverpackungen) [6] | 50 |
| 3.5 | Zulässige Helium-Grenzleckageraten für Stoffe der Klassen 6.1 und 8 (Kunststoffverpackungen) [6] | 51 |
| 4.1 | Bauart St-6L-Fass-1 (Gesamtansicht) | 56 |
| 4.2 | Bauart St-6L-Fass-2 (Gesamtansicht) | 56 |
| 4.3 | Bauart St-6L-Fass-3 (Gesamtansicht) | 56 |
| 4.4 | Bauart St-6L-Kan (Gesamtansicht) | 57 |
| 4.5 | Bauart Ku-6L-Kan-1 (Gesamtansicht) | 57 |
| 4.6 | Bauart Ku-6L-Kan-2 (Gesamtansicht) | 57 |
| 4.7 | Bauart St-60L-Fass-1 (Gesamtansicht) | 57 |
| 4.8 | Bauart St-60L-Fass-2 (Gesamtansicht) | 57 |
| 4.9 | Bauart Ku-60L-Kan (Gesamtansicht) | 57 |
| 4.10 | Bauart St-220L-Fass (Gesamtansicht) | 57 |
| 4.11 | Bauart Ku-220L-Fass (Gesamtansicht) | 57 |
| 4.12 | Bauart St-6L-Fass-1 (Ansicht Verschluss) | 58 |
| 4.13 | Bauart St-6L-Fass-2 (Ansicht Verschluss) | 58 |
| 4.14 | Bauart St-6L-Fass-3 (Ansicht Verschluss) | 58 |
| 4.15 | Bauart St-6L-Kan (Ansicht Verschluss) | 58 |
| 4.16 | Bauart Ku-6L-Kan-1 (Ansicht Verschluss) | 58 |
| 4.17 | Bauart Ku-6L-Kan-2 (Ansicht Verschluss) | 58 |
| 4.18 | Bauart St-60L-Fass-1 (Ansicht Verschluss) | 58 |
| 4.19 | Bauart St-60L-Fass-2 (Ansicht Verschluss G2“) | 58 |
| 4.20 | Bauart St-60L-Fass-2 (Ansicht Verschluss G3/4“) | 58 |
| 4.21 | Bauart Ku-60L-Kan (Ansicht Verschluss) | 58 |
| 4.22 | Bauart St-220L-Fass (Ansicht Verschluss G2“) | 58 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.23 | Bauart St-220L-Fass (Ansicht Verschluss G3/4“) | 58 |
| 4.24 | Bauart Ku-220L-Fass (Verschluss S70x6) | 59 |
| 4.25 | Bauart Ku-220L-Fass (Verschluss S56x4) | 59 |
| 4.26 | Protec P3000XL (mit freundlicher Genehmigung von Inficon) | 62 |
| 4.27 | T-Guard (mit freundlicher Genehmigung von Inficon) | 62 |
| 4.28 | Untersuchte Bereiche der Stahlverpackungen während der Schnüffelprüfung: (a) Untersuchte Bereiche bei den Stahlfässern; (b) Untersuchte Bereiche bei St-6L-Kan | 63 |
| 4.29 | Untersuchte Bereiche der Kunststoffkanister während der Schnüffelprüfung: (a) Vorderseite; (b) Rückseite | 63 |
| 4.30 | Schematischer Versuchsaufbau der Heliumbefüllanlage [6] [65] [11] | 64 |
| 4.31 | Technische Zeichnung der 3 L-Akkumulationskammer (BAM) [65] | 66 |
| 4.32 | Schematischer Versuchsaufbau zur Leckageratenmessung der Deckel mit der 3 L-Akkumulationskammer [11] | 67 |
| 4.33 | CAD-Modell der 40 L-Akkumulationskammer (Fa. S & B Montagetechnik) [65] | 68 |
| 4.34 | Schematischer Versuchsaufbau zur Leckageratenmessung der Deckel mit der 40 L-Akkumulationskammer [6] [65] | 68 |
| 4.35 | CAD-Modell der 1 L-Akkumulationskammer (BAM) | 70 |
| 4.36 | CAD-Modell der 16 L-Akkumulationskammer (BAM) | 71 |
| 4.37 | Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Expansionsfunktion einer Verpackung [5] | 72 |
| 4.38 | Drucklogger „PR140“, Temperaturlogger „SL52T“ und ihre Edelstahlkapsel [5] | 73 |
| 5.1 | Druck und Temperatur in der Bauart St-6L-Fass-1, Füllgut Dichlormethan, bei der Erwärmung von 15 °C auf 31 °C, Füllgrad 90 % [5] | 78 |
| 5.2 | Relative Expansion der Bauart St-6L-Fass-1 [5] | 80 |
| 5.3 | Druck und Temperatur in der Bauart St-6L-Fass-1, Füllgut 25 % Ammoniaklösung, bei der Erwärmung von 15 °C auf 32 °C, Füllgrad 70 % [135] | 83 |
| 5.4 | Ergebnisse der direkten Messung des Überdrucks (Methode 1) und der Berechnung des Überdrucks (Methode 2) (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) [135] | 86 |
| 5.5 | Druck und Temperatur in der Bauart St-6L-Fass-1, Füllgut Wasser, bei der Erwärmung von 15 °C auf 55 °C, Füllgrad 70 % [137] | 88 |
| 5.6 | Ergebnisse der direkten Messung des Überdrucks (Methode 1) und der Berechnung des Überdrucks (Methode 2) für Bauart St-6L-Fass-1 (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) [137] | 91 |
| 5.7 | Ergebnisse der direkten Messung des Überdrucks (Methode 1) und der Berechnung des Überdrucks (Methode 2) für Bauart St-6L-Kan (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) [137] | 91 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.8 | Mittlere relative Abweichung \bar{f} der Berechnung des Stoffmengenanteils im Prüfmuster nach Weg A und Weg B (Bauart St-6L-Fass-1) nach [65] | 95 |
| 5.9 | Druckhalteprüfung an der Bauart St-6L-Fass-2 [65] [11]: (a) Verwendung von Autoreifenventilen; (b) Verwendung von Schottverschraubungen | 96 |
| 5.10 | Exemplarische Abklingkurve der 3 L-Akkumulationskammer | 98 |
| 5.11 | Exemplarische Abklingkurve der 40 L-Akkumulationskammer | 99 |
| 5.12 | Verlustrate n der 40 L-Akkumulationskammer in Abhängigkeit vom reziproken freien Kammervolumen | 100 |
| 5.13 | Exemplarische Abklingkurve der 1 L-Akkumulationskammer | 101 |
| 5.14 | Exemplarische Abklingkurve der 16 L-Akkumulationskammer | 101 |
| 5.15 | Reduzierung von Störleckageraten durch Plexiglashaube | 102 |
| 5.16 | Präpariertes Prüfmuster der Bauart St-6L-Kan: (a) Zur Messung der Deckelleckgerate [65]; (b) Für die Schnüffelprüfung | 103 |
| 5.17 | Probenahme aus befülltem Prüfmuster: (a) Mit Kanüle und Absperrhahn präpariertes Prüfmuster [65]; (b) Probenahme mit Luftballon und Spritze [65] | 105 |
| 5.18 | Zeitlicher Verlauf der Heliumkonzentration in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster (ca. 6 L), Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar [65] | 107 |
| 5.19 | Zeitlicher Verlauf des Stoffmengenanteils im Prüfmuster (ca. 6 L), Druckstufe $\Delta p \approx 300$ mbar [65] [11] | 107 |
| 5.20 | Zeitlicher Verlauf der Heliumkonzentration in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster (ca. 60 L, Stahl), Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar | 108 |
| 5.21 | Zeitlicher Verlauf des Stoffmengenanteils im Prüfmuster (ca. 60 L, Stahl), Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar | 109 |
| 5.22 | Zeitlicher Verlauf der Heliumkonzentration in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster (ca. 60 L, Kunststoff), Druckstufe $\Delta p \approx 400$ mbar | 110 |
| 5.23 | Zeitlicher Verlauf des Stoffmengenanteils im Prüfmuster (ca. 60 L, Kunststoff), Druckstufe $\Delta p \approx 400$ mbar | 110 |
| 5.24 | Zeitlicher Verlauf der Heliumkonzentration in der 40 L-Akkumulationskammer zur Überprüfung der Homogenisierung des Helium-Luft-Gemischs im Prüfmuster (ca. 220 L), Druckstufe $\Delta p \approx 500$ mbar | 111 |
| 5.25 | Zeitlicher Verlauf des Stoffmengenanteils im Prüfmuster (ca. 220 L), Druckstufe $\Delta p \approx 500$ mbar | 112 |
| 5.26 | Zeitlicher Verlauf der Heliumkonzentration in der 3 L-Prüfkammer, präparierter Deckel mit Testleck Nr. 4, Druckstufe $\Delta p \approx 100$ mbar | 113 |
| 5.27 | Standardisierte Leckageraten von Testleck Nr. 4 (100 % Helium) über standardisierter Differenz der Quadrate der Absolutdrücke im Prüfmuster p_1 und außerhalb p_2 [65] [11] | 114 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.1 | Linearer Konzentrationsanstieg bei der Leckageratenmessung der Deckel (anhand Bauart Ku-6L-Kan-2 in 40 L-Akkumulationskammer) [6] | 125 |
| 6.2 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-1 [6] [65] | 129 |
| 6.3 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-6L-Fass-1 [6] | 130 |
| 6.4 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-3 [6] [65] | 131 |
| 6.5 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-6L-Fass-3 [6] | 132 |
| 6.6 | Verschließen der Bauart St-6L-Fass-3 [65]: (a) Crimp-Zange; (b) Verschlossener Crimp-Verschluss | 133 |
| 6.7 | Vergleich der normierten Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-1 und St-6L-Fass-3 | 133 |
| 6.8 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-2 [65] | 134 |
| 6.9 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Kan [6] [65] | 135 |
| 6.10 | Deformation des Oberbodens bei Überdrücken > 300 mbar, St-6L-Kan [6] [65] | 136 |
| 6.11 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-6L-Kan-1 [6] [65] | 137 |
| 6.12 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-6L-Kan-2 [6] [65] | 138 |
| 6.13 | Schädigungsmuster an der Bauart Ku-6L-Kan-2 [6] [65]: (a) Keine Konzentrität zwischen Dichtring und Gewindeschaft; (b) Riefen im Dichtring; (c) Grat am Gewindeschaft; (d) Ausgefranster Dichtring | 139 |
| 6.14 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-1 | 141 |
| 6.15 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-1 | 142 |
| 6.16 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-2 (G2"-Verschluss) | 143 |
| 6.17 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-2 (G2"-Verschluss) | 144 |
| 6.18 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-2 (G3/4"-Verschluss) | 145 |
| 6.19 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-2 (G3/4"-Verschluss) | 146 |
| 6.20 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-60L-Kan | 147 |
| 6.21 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-220L-Fass (G2"-Verschluss) | 148 |
| 6.22 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-220L-Fass (G2"-Verschluss) | 149 |
| 6.23 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-220L-Fass (G3/4"-Verschluss) | 149 |
| 6.24 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-220L-Fass (G3/4"-Verschluss) | 150 |
| 6.25 | Normierte Leckageraten der Summe beider Deckel (100 % Helium), Ku-220L-Fass | 151 |
| 6.26 | Gemessene Leckageraten der Summe beider Deckel, Ku-220L-Fass | 152 |
| 6.27 | Normierte integrale Leckageraten der Gesamtverpackung (100 % Helium), St-6L-Kan [65] | 161 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 7.1 | Vergleich der gemittelten normierten Leckageraten mit den Grenzleckageraten für Verpackungen mit einem Volumen von ca. 6 L | 164 |
| 7.2 | Vergleich der gemittelten normierten Leckageraten mit den Grenzleckageraten für Verpackungen mit einem Volumen von ca. 60 L | 166 |
| 7.3 | Vergleich der gemittelten normierten Leckageraten mit den Grenzleckageraten für Verpackungen mit einem Volumen von ca. 220 L | 167 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Stofftransportmechanismen von Gasen und Dämpfen durch Verpackungen (in Anlehnung an [13]) | 3 |
| 2.2 | Übersicht über Anwendungsbereiche | 4 |
| 2.3 | Übersicht über in der Praxis gängige Größenzuordnungen von Grenzleckageraten [50] [58] | 7 |
| 2.4 | Übersicht über die Größenordnungen der Leckageratenbereiche der Strömungsregime | 9 |
| 2.5 | Übersicht über die Knudsenzahlen der verschiedenen Strömungsregime | 11 |
| 2.6 | Überblick über deutsche Normen und Richtlinien im Bereich Dichtheitsprüfung [59] [17] | 22 |
| 2.7 | Überblick über die Prüfgasverfahren nach DIN EN 1779 [3] und DIN EN 13185 [89] | 23 |
| 2.8 | Überblick über die Blasenprüfverfahren nach DIN EN 1779 [3] und DIN EN 1593 [90] | 24 |
| 2.9 | Überblick über die Druckänderungsverfahren nach DIN EN 1779 [3] und DIN EN 13184 [91] | 24 |
| 2.10 | Übersicht über die Gefahrgutklassen nach Abschnitt 2.1.1.1 ADR [108] | 27 |
| 2.11 | Codierung für die Bezeichnung des Verpackungstyps nach Abschnitt 6.1.2 ADR [108] | 28 |
| 3.1 | Mengenmäßig bedeutende flüssige Gefahrgüter der Klassen 3, 6.1 und 8 [138] [6] | 40 |
| 3.2 | Berechnungsschritte für die Helium-Grenzleckageraten [6] | 43 |
| 3.3 | Parameter zur Berechnung des Überdrucks Δp unter Beförderungsbedingungen [6] | 45 |
| 3.4 | Experimentell bestimmte Parameter der Expansionsfunktionen | 45 |
| 3.5 | Berechnete Überdrücke Δp für alle Substanzen aus Tabelle 3.1 [6] | 46 |
| 3.6 | Beförderungsbedingungen und Prüfbedingungen [6] | 48 |
| 3.7 | Helium-Grenzleckageraten für Dichlormethan [6] | 49 |
| 3.8 | Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für Stoffe der Klassen 3, 6.1 und 8 für $N_{verp} = 3200$ Verpackungen pro Container ($V_{verp} \approx 6$ L, 300 mbar Prüfgasüberdruck) [6] | 52 |
| 3.9 | Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für Stoffe der Klassen 3, 6.1 und 8 für $N_{verp} = 306$ Verpackungen pro Container ($V_{verp} \approx 60$ L, 300 mbar Prüfgasüberdruck) | 52 |
| 3.10 | Helium-Grenzleckageraten $q_{max,He,100\%}$ für Stoffe der Klassen 3, 6.1 und 8 für $N_{verp} = 80$ Verpackungen pro Container ($V_{verp} \approx 220$ L, 300 mbar Prüfgasüberdruck) | 52 |
| 4.1 | Untersuchte Gefahrgutverpackungen | 55 |
| 4.2 | Verschlussarten und Deckeltypen der untersuchten Gefahrgutverpackungen | 56 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.3 | Nachweisgrenzen der Versuchsaufbauten | 60 |
| 4.4 | Komponenten für die Befüllung der Prüfmuster mit Helium [6] [65] | 64 |
| 4.5 | Einbauten in den Prüfmustern | 65 |
| 4.6 | Komponenten für die Messung der Leckageraten der Deckel mit der 3 L-Akkumulationskammer [6] [65] | 67 |
| 4.7 | Einbauten in der 3 L-Akkumulationskammer | 67 |
| 4.8 | Komponenten für die Messung der Leckageraten der Deckel und einer gesamten Verpackung mit der 40 L-Akkumulationskammer [6] [65] | 69 |
| 4.9 | Komponenten für die Messung der Expansionsfunktion einer Verpackung [5] | 72 |
| 5.1 | Experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung des Überdrucks in der Verpackung | 75 |
| 5.2 | Ergebnisse für Methode 1 (Direkte Druckmessung) bei der Erwärmung von Dichlormethan von 15 °C auf 31 °C, Füllgrad 90 % [5] | 79 |
| 5.3 | Ergebnisse für Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) für Fall 1 (Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck, Gleichung (71)) und Fall 2 (Annahme Sättigungszustand, Gleichung (73)) [5] | 81 |
| 5.4 | Verhältnis K der ermittelten Überdrücke nach Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) und Methode 1 (Direkte Druckmessung) (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) [5] | 82 |
| 5.5 | Ergebnisse für Methode 1 (Direkte Druckmessung) bei der Erwärmung von 25 % Ammoniaklösung von 15 °C auf 32 °C in Bauart St-6L-Fass-1, Zusammenfassung für die vier Füllgrade [135] | 84 |
| 5.6 | Ergebnisse für Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) für eine absolut starre Verpackung für Fall 1 (Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck, Gleichung (70)) und Fall 2 (Annahme Sättigungszustand, Gleichung (72)) [135] | 85 |
| 5.7 | Ergebnisse für Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) für Bauart St-6L-Fass-1 für Fall 1 (Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck, Gleichung (71)) und Fall 2 (Annahme Sättigungszustand, Gleichung (73)) [135] | 85 |
| 5.8 | Verhältnis K der ermittelten Überdrücke nach Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) und Methode 1 (Direkte Druckmessung) (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) [135] | 86 |
| 5.9 | Ergebnisse für Methode 1 (Direkte Druckmessung) bei der Erwärmung von Wasser von 15 °C auf 55 °C, Zusammenfassung für die verschiedenen Füllgrade [137] | 88 |
| 5.10 | Ergebnisse für Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) für eine absolut starre Verpackung und für die beiden Bauarten für Wasser bei Erwärmung von 15 °C auf 55 °C für die beiden Befüllzustände Fall 1 (Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck) und Fall 2 (Annahme Sättigungszustand) [137] | 89 |
| 5.11 | Verhältnis K der ermittelten Überdrücke nach Methode 2 (Berechnung des Überdrucks) und Methode 1 (Direkte Druckmessung) (Fall 1: Annahme vernachlässigbarer Dampf-Partialdruck; Fall 2: Annahme Sättigungszustand) | 90 |
| 5.12 | Gemittelte Verlustraten der 40 L-Kammer [65] | 99 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.13 | Übersicht der Induktionszeiten | 116 |
| 5.14 | Beginn und Ende der Messung nach Heliumbefüllung | 118 |
| 6.1 | Zusammenfassung der vier Analyse Kriterien für die Deckelleckageraten für alle Bauarten | 126 |
| 6.2 | Übersicht über die beurteilten Daten der Leckageratenmessung der Deckel für alle Bauarten | 127 |
| 6.3 | Zusammenfassung der Ergebnisse der Analyse der vier Kriterien und optionale zusätzliche Betrachtung der gemessenen Deckelleckageraten q_{He} pro Bauart | 128 |
| 6.4 | Lokale standardisierte Leckageraten, St-6L-Fass-1 [65] | 155 |
| 6.5 | Lokale standardisierte Leckageraten, St-6L-Fass-3 [65] | 155 |
| 6.6 | Lokale standardisierte Leckageraten, St-6L-Fass-2 [65] | 156 |
| 6.7 | Lokale standardisierte Leckageraten, St-6L-Kan [65] | 157 |
| 6.8 | Lokale standardisierte Leckageraten, Ku-6L-Kan-1 [65] | 158 |
| 6.9 | Lokale standardisierte Leckageraten, Ku-6L-Kan-2 [65] | 158 |
| 7.1 | Übersicht über die beurteilten Daten im Rahmen des Vergleichs mit den Grenzleckageraten | 163 |
| 7.2 | Vergleich der Leckageraten aufgrund von Gasströmung und Permeation [6] | 170 |
| 7.3 | Übersicht über die hinsichtlich der Helium-Grenzleckageraten als kritisch zu bewertenden Bauarten | 171 |
| A.1 | Helium-Grenzleckageraten für alle 23 Substanzen aus Tabelle 12 | 201 |
| A.2 | Experimentell bestimmte Parameter der Expansionsfunktionen ($V_{\text{verp}} \approx 6 \text{ L}$) | 202 |
| A.3 | Messungen zur Bestimmung der Verlustrate der 3 L-Akkumulationskammer [65] | 203 |
| A.4 | Messungen zur Bestimmung der Verlustrate der 40 L-Akkumulationskammer [65] | 203 |
| A.5 | Messungen zur Bestimmung der Verlustrate der 1 L-Akkumulationskammer | 203 |
| A.6 | Messungen zur Bestimmung der Verlustrate der 16 L-Akkumulationskammer | 204 |
| A.7 | Probenahmemenge ca. 5 mL aus Bauart St-6L-Fass-1 (Druckstufe 100 mbar) [65] | 204 |
| A.8 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-6L-Fass-1 (Druckstufe 200 mbar) [65] | 204 |
| A.9 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-6L-Fass-1 (Druckstufe 300 mbar) [65] | 204 |
| A.10 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-6L-Fass-1 (Druckstufe 400 mbar) [65] | 205 |
| A.11 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-6L-Fass-1 (Druckstufe 500 mbar) [65] | 205 |
| A.12 | Probenahmemenge ca. 5 mL aus Bauart St-60L-Fass-1 (Druckstufe 100 mbar) | 205 |
| A.13 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-60L-Fass-1 (Druckstufe 200 mbar) | 206 |
| A.14 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-60L-Fass-1 (Druckstufe 300 mbar) | 206 |

| | | |
|------|---|-----|
| A.15 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-60L-Fass-1 (Druckstufe 400 mbar) | 206 |
| A.16 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-60L-Fass-1 (Druckstufe 500 mbar) | 207 |
| A.17 | Probenahmemenge ca. 5 mL aus Bauart Ku-60L-Kan (Druckstufe 100 mbar) | 207 |
| A.18 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart Ku-60L-Kan (Druckstufe 200 mbar) | 207 |
| A.19 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart Ku-60L-Kan (Druckstufe 300 mbar) | 208 |
| A.20 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart Ku-60L-Kan (Druckstufe 400 mbar) | 208 |
| A.21 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart Ku-60L-Kan (Druckstufe 500 mbar) | 208 |
| A.22 | Probenahmemenge ca. 5 mL aus Bauart äquivalent zu Ku-220L-Fass (Druckstufe 100 mbar) | 209 |
| A.23 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart äquivalent zu Ku-220L-Fass (Druckstufe 200 mbar) | 209 |
| A.24 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart äquivalent zu Ku-220L-Fass (Druckstufe 300 mbar) | 210 |
| A.25 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart äquivalent zu Ku-220L-Fass (Druckstufe 400 mbar) | 210 |
| A.26 | Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart äquivalent zu Ku-220L-Fass (Druckstufe 500 mbar) | 210 |
| A.27 | Messwerte der Leckageratenmessung an Testleck Nr. 4 [65] | 210 |
| A.28 | Stationäre Helium-Permeationsleckageraten der untersuchten Gefahrgutverpackungen mit einem Volumen von ca. 6 L [65] (für 300 mbar: [6]) | 211 |
| A.29 | Stationäre Helium-Permeationsleckageraten der untersuchten Gefahrgutverpackungen mit einem Volumen von ca. 60 L | 212 |
| A.30 | Stationäre Helium-Permeationsleckageraten der untersuchten Gefahrgutverpackungen mit einem Volumen von ca. 220 L | 213 |
| A.31 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-1 [65] (Mittelwerte aus [6]) | 215 |
| A.32 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-6L-Fass-1 | 215 |
| A.33 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-3 [65] (Mittelwerte aus [6]) | 215 |
| A.34 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-6L-Fass-3 | 215 |
| A.35 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-2 | 216 |
| A.36 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Kan [65] (Mittelwerte aus [6]) | 216 |
| A.37 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-6L-Kan-1 [65] (Mittelwerte aus [6]) | 216 |
| A.38 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-6L-Kan-2 [65] (Mittelwerte aus [6]) | 216 |
| A.39 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-1 | 217 |

| | | |
|------|--|-----|
| A.40 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-1 | 217 |
| A.41 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-2 (G2“-Verschluss) | 217 |
| A.42 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-2 (G2“-Verschluss) | 217 |
| A.43 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-2 (G3/4“-Verschluss) | 218 |
| A.44 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-2 (G3/4“-Verschluss) | 218 |
| A.45 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-60L-Kan | 218 |
| A.46 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-220L-Fass (G2“-Verschluss) | 218 |
| A.47 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-220L-Fass (G2“-Verschluss) | 219 |
| A.48 | Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-220L-Fass (G3/4“-Verschluss) | 219 |
| A.49 | Gemessene Leckageraten des Deckels, St-220L-Fass (G3/4“-Verschluss) | 219 |
| A.50 | Normierte Leckageraten (Summe beider Deckel, 100 % Helium), Ku-220L-Fass | 219 |
| A.51 | Gemessene Leckageraten (Summe beider Deckel), Ku-220L-Fass | 220 |
| A.52 | Normierte integrale Leckageraten der Gesamtverpackung (100 % Helium), St-6L-Kan [65] | 220 |

Literaturverzeichnis

1. Schlick-Hasper, E., Jahnke, W., Drousch, B., Goedecke, T., Kraume, M. (2014). Experimental Investigations Concerning the Sensitivity of the Leakproofness Test for Dangerous Goods Packagings Relating to the Leak Diameter. *Packaging Technology And Science* **27** (4), 327-339. DOI: 10.1002/pts.2029.
2. UN Model Regulations - Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Twentieth revised edition, Volume I and Volume II. United Nations: New York and Geneva, 2017.
3. DIN EN 1779: 1999-10 Zerstörungsfreie Prüfung - Dichtheitsprüfung - Kriterien zur Auswahl von Prüfmethode und -verfahren. Beuth-Verlag: Berlin, 1999.
4. World Shipping Council: About the Industry - Global Trade - Trade Statistics and Trade Routes. Available from: <http://www.worldshipping.org/about-the-industry/global-trade>. Abgerufen am: 15.12.2014.
5. Schlick-Hasper, E., Bethke, J., Jahnke, W., Drousch, B., Goedecke, T., Kraume, M. (2015). Maximum Gauge Pressure in Dangerous Goods Packagings Under Normal Conditions of Carriage - Comparison of Direct Measurement and Calculation. *Packaging Technology and Science* **28**(5), 437-460. DOI: 10.1002/pts.2111.
6. Schlick-Hasper, E., Seidler, O., Goedecke, T., Kraume, M. (2015). Measurement of Helium Leakage Rates of Dangerous Goods Packagings For The Assessment of Potentially Explosive Mixtures in Freight Containers. *Packaging Technology And Science* **28**(11), 959-985. DOI: 10.1002/pts.2151.
7. Schlick-Hasper, E., Bethke, J., Jahnke, W., Goedecke, T., Kraume, M. (2015). Normale Beförderungsbedingungen beim Gefahrguttransport im Frachtcontainer und ihr Einfluss auf den inneren Überdruck in Gefahrgutverpackungen. *44. Jahrestagung der GUS 2015*. 25.-27.3.2015. Stutensee-Blankenloch, Deutschland. 179-193. ISBN: 978-3-9816286-4-7.
8. Goedecke, T., Bethke, J., Khatoun, A., Kraus, W., Schlick-Hasper, E., Jahnke, W., Drousch, B. (2007). Permeation beim Gefahrguttransport im Container - Ermittlung explosionsfähiger Gemische beim Gefahrguttransport im Container unter normalen Beförderungsbedingungen - Abschlussbericht zum Forschungsprojekt - BAM-Projekt Nummer Vh 3140 - BMVBS-Projekt Nummer 96.0804/2004.
9. Bethke, J., Goedecke, T., Jahnke, W. (2012). Permeation Through Plastic Dangerous Goods Packaging During Transport in Freight Containers - Detection of Potentially Explosive Mixtures in Containers Under Normal Conditions of Carriage. *Packaging Technology and Science* **26**(1), 1-15. DOI: 10.1002/pts.994.
10. Goedecke, T., Bethke, J., Jahnke, W., Otremba, F. (2009). Ermittlung explosionsfähiger Gemische beim Gefahrguttransport unter normalen Beförderungsbedingungen. *38. Jahrestagung der GUS 2009*. 18.-20.03.2009. Karlsruhe, Deutschland. 227-237. ISBN: 978-3-9810472-7-1.
11. Schlick-Hasper, E., Seidler, O., Goedecke, T., Kraume, M. (2016). Helium Leak Testing of Dangerous Goods Packagings. *19th World Conference on Non-Destructive Testing 2016*. 13.-17.06.2016. München, Deutschland. BB 158. S. 175. ISBN: 978-3-940283.
12. Amini, M. A., Morrow, D. R. (1979). Leakage and Permeation: Theory and Practical Applications. *Package Development & Systems* **9**, 20-27.
13. Bojkow, E., Richter, C., Pötl, G. (1984). Helium Leak Testing of Rigid Containers. *IAPRI Symposium*. 23.-26.09.1984. Vienna, Austria.
14. Chung, D., Papadakis, S. E., Yam, K. L. (2003). Simple Models for Evaluating Effects of Small Leaks on the Gas Barrier Properties of Food Packages. *Packaging Technology And Science* **16**(2), 77-86. DOI: 10.1002/pts.616.
15. Jackson, C. N., Sherlock, C. N., Moore, P. O. *Nondestructive Testing Handbook - Volume 1 - Leak Testing*. Third Edition. American Society for Nondestructive Testing, 1998. ISBN: 1-57117-071-5.
16. ISO 12807: 1996-09 Safe transport of radioactive materials - Leakage testing on packages. ISO International Organization for Standardization, 1996.

17. Jousten, K. Wutz Handbuch Vakuumtechnik. 10. Auflage. Vieweg + Teubner: Wiesbaden, 2010. ISBN: 978-3-8348-0695-6.
18. Surek, D., Stempin, S., Reinsdorf, M. (2006). Qualitätssicherung in der Vakuumtechnik mittels Lecktestgerät. 7. Tagung "Technische Diagnostik 2006". 26.-27.10.2006. An-Institut Fluid- und Pumpentechnik, Merseburg. 1-13. ISBN: 3-9807981-9-4.
19. Bierl, A. (1978). Untersuchung der Leckraten von Gummi-Asbest-Dichtungen in Flansch-Verbindungen. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum.
20. Simon, E. (1994). Der Begriff der hochwertigen Dichtung für lösbare Rohrleitungsverbindungen. *Chemie Ingenieur Technik* **66**(7), 929-937.
21. Steiger, K. (1980). Notwendigkeit und Methoden der Lecksuche in Chemieanlagen. *Lecksuche an Chemieanlagen (Dechema-Monographien, Band 89 Prüfungssymposium)*. 20.-21.03.1980. Frankfurt am Main, Deutschland. 1-26. ISBN: 3-527-10772-X.
22. Czeschik, H. (1984). Untersuchungen zum Leckageverhalten von Großbehältern und Anlagen. Dissertation. Ruhr-Universität, Bochum.
23. Aritomi, M., Li, N. (1993). Evaluation Method of Gas Leakage Rate from Transportation Casks of Radioactive Materials. *Journal of Nuclear Science and Technology* **30**(10), 991-1000.
24. Jaunich, M. (2011). Tieftemperaturverhalten von Elastomeren im Dichtungseinsatz. Dissertation. Technische Universität Berlin.
25. Harand, G. (2001). Nur Radfahrer suchen Luftblasen - Bestimmen der Leckrate bei Kraftstoffsystemen. *Qualität und Zuverlässigkeit* **46**(12), 1559-1560. ISSN: 0720-1214.
26. Schmidt-Lorenz, W. (1973). Untersuchungen zur Prüfung der Bakterien-Dichtigkeit von Heißsiegelnähten halbstarrer Leichtbehälter aus Aluminium-Kunststoff-Verbunden. *Verpackungs-Rundschau* **24**(8), 59-66.
27. Axelson, L., Cavlin, S. (1991). Aseptic Integrity and Microhole Determination by Gas Leakage Detection. *Packaging Technology And Science* **4**(1), 9-20. DOI: 10.1002/pts.2770040105.
28. Hurme, E. Detecting leaks in modified atmosphere packaging. *Novel food packaging techniques*. CRC Press: Boca Raton, 2003. ISBN: 1 85573 675 6.
29. Ahvenainen, R., Mattila-Sandholm, T., Axelson, L., Wirtanen, G. (1992). The Effect of Microhole Size and Foodstuff on the Microbial Integrity of Aseptic Plastic Cups. *Packaging Technology And Science* **5**(2), 101-107. DOI: 10.1002/pts.2770050209.
30. Zienert, L., Mauermann, M., Schnitzer, C. (2006). Dichtigkeit von Beuteln. *Verpackungs-Rundschau* **57**(5), 87-92. ISSN: 0341-7131.
31. Metzger, B. (2007). Einfluss von Materialauswahl, Design und fertigungstechnischen Parametern auf die Dichtigkeit von Blisterverpackungen für sensible pharmazeutische Produkte. Dissertation. Universität Stuttgart.
32. Camus, P., Mullot, P., Veaux, M. (1988). The Tightness of Retail Packaging: A Selection of Test Methods to be Used for a Wide Range of Packed Products. *Packaging Technology And Science* **1**(1), 35-41. DOI: 10.1002/pts.2770010108.
33. Briggs, W.E., Burnett, S. G. (1969). Helium Leak Testing: A New Analysis. *Electronic Packaging and Production* June 1969, 46-52.
34. N. N. (1979). Helium-Lecksucher von Varian prüfen Vakuum-Dichtigkeit von Herzschrittmachern. *Biomedizinische Technik* **24**(9), 226-227.
35. DGZfP-Merkblatt L2 5.90 Objektkunde I: Grundlagen der Objektkunde: Lecks, Leckagen, Permeabilität, Permeation und Entgasung. 1990.
36. Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2016). Dichtheitsprüfung unter Verwendung von Prüfgasen. 45. Jahrestagung der GUS 2016. 16.-18.03.2016. Stutensee-Blankenloch, Deutschland. 223-237. ISBN: 978-3-9816286-7-8.
37. Heine, H.J. (1998). Leak Testing Reliably. *Foundry Management & Technology* **126**(6), 32-36.
38. Marr, J.W. Leakage Testing Handbook - NASA Contractor Report NASA CR-952. National Aeronautics and Space Administration: Washington, D. C., 1968.
39. Palluzi, R.P. (1987). Testing for Leaks in Pilot Plants. *Chemical Engineering* **94**(16), 81-85.
40. Fritsch, R. (1991). Dichtheitsprüfmethoden im Vergleich. *Der Praktiker* **43**(4), 183-186.

41. Simon, E. (1998). Anforderungsgerechte und technische Dichtheit statischer lösbarer Dichtverbindungen. *Technische Überwachung* **39**(7/8), 51-59. ISSN: 1434-9728.
42. Bierl, A. (1980). Emissionen aus Dichtelementen / Auffinden, Ursachen und Verminderung durch intensivierete Wartung. *Lecksuche an Chemieanlagen (Dechema-Monographien, Band 89 Prüfsymposium)*. 20.-21.03.1980. Frankfurt am Main, Deutschland. 141-153. ISBN: 3-527-10772-X.
43. Jansen, W. (1980). Grundlagen der Dichtheitsprüfung mit Hilfe von Testgasen. *Lecksuche an Chemieanlagen (Dechema-Monographien, Band 89 Prüfsymposium)*. 20.-21.03.1980. Frankfurt am Main, Deutschland. 27-44. ISBN: 3-527-10772-X.
44. Wilming, H. (2013). Qualitative und quantitative Anforderungen an Dichtsysteme im Bereich Anlagensicherheit, Arbeits- und Umweltschutz. *Sichere und zuverlässige Dichtverbindungen - XVIII. Dichtungskolloquium*. 25.-26.09.2013. Rheine, Deutschland. 25-34.
45. Bierl, A. (1979). Emissionen aus Dichtelementen, Auffinden, Ursachen. *VDI-Berichte, Band 339 - Erfassen und Begrenzen von Emissionen aus diffusen Quellen*. 45-50.
46. Kutzke, K. Dichtheitsprüfung und Lecksuche mit dem Helium-Leckdetektor. Expert Verlag: Renningen-Malmsheim, 1998. ISBN: 3-8169-0822-5.
47. Lok, H.H. (1960). Untersuchungen an Dichtungen für Apparateflansche. Dissertation. Universität Delft.
48. DECHEMA-Informationsblatt ZfP 1: 1990-10 Zerstörungsfreie Prüfverfahren im Chemiebetrieb - Dichtheitsprüfungen an Apparaten und Komponenten von Chemieanlagen. Dechema, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen: Frankfurt/Main, 1990.
49. DIN EN 1330-8: 1998-07 Zerstörungsfreie Prüfung - Terminologie - Teil 8: Begriffe der Dichtheitsprüfung. Beuth-Verlag: Berlin, 1998.
50. Abelen, T. (2001). Dichtheitsprüfung in der Verpackungsindustrie. *ZfP in Anwendung, Entwicklung und Forschung, DGZfP-Jahrestagung 2001 Zerstörungsfreie Materialprüfung*. 21.-23.05.2001. Berlin, Deutschland. 1-10.
51. Brechtken, D., König, D., Straube, H. (1993). Leckmessung in SF6-isolierten Anlagen und Geräten. *Elektrotechnische Zeitschrift* **114**(19), 1206-1212. ISSN 0424-0200.
52. DGZfP-DP 2: 2009-12 Richtlinie DP 2 - Richtlinie zur Umrechnung der mit Prüfgasen gemessenen Leckageraten in andere Medien (Gase, Flüssigkeiten). Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e. V: Berlin, 2009. ISBN: 978-3-940-283-22-1.
53. Limpert, R., Steinhoff, U. (1980). Empfindlichkeit von Dichtheitsprüfeinrichtungen. *Lecksuche an Chemieanlagen (Dechema-Monographien, Band 89 Prüfsymposium)*. 20.-21.03.1980. Frankfurt am Main, Deutschland. 45-52. ISBN: 3-527-10772-X.
54. Kowalewsky, H., Becker, S., Heumos, K. Prüfverfahren zur Bewertung der Dichtheit von Umschließungen radioaktiver Stoffe - Abschlussbericht - Vom Bundesministerium des Innern gefördertes Forschungsvorhaben, Kennzeichen St. Sch. 679. Bundesanstalt für Materialprüfung: Berlin, 1983.
55. Achenbach, C., Dorotik, A. (1989). Praktische Erfahrungen mit Helium-Dichtheitsprüfung. Zur Dichtheitsprüfung im Bereich der Automobilindustrie. *Qualität und Zuverlässigkeit* **34**(2), 93-97. ISSN: 0720-1214.
56. Leßle, P. (2005). Wie funktioniert es? - Die Dichtheitsprüfung (Teil 1). *Der Praktiker* **57**(3), 58-59. ISSN: 0554-9965.
57. Heinze, C. (1965). Gasdichtheit im Tieftemperatur-Apparatebau. *Linde-Berichte aus Technik und Wissenschaft* Band 19, 3-17.
58. Umrath, W. Grundlagen der Vakuumtechnik. Auflage 08/2002. Kat.-Nr. 199 89. Leybold Vakuum GmbH: Köln, 2002.
59. DGZfP-DP 1: 2005-06 Richtlinie DP 1 - Richtlinie über die Auswahl eines geeigneten Prüfgases für die Dichtheitsprüfung nach DIN EN 13185. Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e. V.: Berlin, 2005. ISBN: 3-931381-6.
60. Worthington, W.C. (1991). Leak testing - Part I. Leak detection methods. *International Advances in Nondestructive Testing* Band 16, 219-231. ISSN: ISSN: 0140-072X.
61. Berman, A. Vacuum Engineering Calculations, Formulas and Solved Exercises. Academic Press: San Diego, 1992.

62. Große Bley, W. (1989). Gut gefunden ist halb repariert. Lecksuche in der Vakuumtechnik. *Technische Rundschau* **81**(47), 30-37.
63. Kramer, V. (2017). Löslichkeitsselektive Mixed Matrix Membranen zur Gaspermeation - Experimentelle Untersuchung und Entwicklung eines Stofftransportmodells. Dissertation. Technische Universität Berlin.
64. Nerken, A. (1958). Versuche über die Strömung von Gasen durch Lecke. *Vakuum-Technik* **7**(5), 111-116. ISSN: 0042-2266.
65. Seidler, O. (2014). Leckageratenmessung von kleinkalibrigen Gefahrgutverpackungen verschiedener Bauarten mittels Schnüffellecktest und Akkumulationsverfahren. Masterarbeit. Technische Universität Berlin.
66. Kraume, M. Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. 2. Auflage. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2012. ISBN: 978-3-642-25148-1.
67. Higson, J., Vallepin, C., Kowalewsky, H. (1989). A Review of Information on Flow Equations for the Assessment of Leaks in Radioactive Transport Containers. *PATRAM 89 Proceedings of the 9th International Symposium on the Packaging and Transportation of Radioactive Materials*. 11.-16.06.1989. Washington, USA.
68. Kennard, E.H. Kinetic Theory of Gases. First Edition. McGraw-Hill: New York, 1938.
69. Roth, A. Vacuum Technology. Third Edition. Elsevier Science: Amsterdam, 1990. ISBN: 0-444-86027-4.
70. Van Atta, C.M. Vacuum Science and Engineering. Properties of Gases at Low Pressure, Vacuum Measurements, Design and Operating Features of Vacuum Pumps and Systems. McGraw-Hill: New York, 1965.
71. Knudsen, M. (1909). Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. *Annalen der Physik* **28**, 75-130.
72. Jitschin, W. Vakuum-Lexikon: Begriffe, Formeln, Daten und mehr. Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
73. Burrows, G. (1961). Flow Through and Blockage of Capillary Leaks. *Trans. Instn. Chem. Engrs.* **39**, 55-63.
74. Große Bley, W. (2011). Blasenprüfung und Wasserdichtheit: Was eine Gasdichtheitsprüfung über Flüssigkeitslecks aussagt. *Dicht!* Ausgabe 4.2011, 28-31. ISSN: 1863-4699.
75. Becker, K. (1965). Der Nachweis undichter Stellen in Packstoffen und Verpackungen und ihr Einfluss auf die Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit. *Verpackungs-Rundschau* **16**(12), 93-99.
76. Löschau, G. (1989). The Effectiveness of the United Nations' Leakproofness Tests. *Packaging Technology and Science* **2**(1), 49-53. DOI: 10.1002/pts.2770020109.
77. Engel, M., Risse, D. Leckratenmessungen an Reaktorsicherheitsbehältern (interner Bericht). Institut für Reaktorsicherheit (IRS): Köln, 1976.
78. Beckmann, W. (1991). Gasdurchlässigkeit von Elastomeren. *Kautschuk, Gummi und Kunststoffe* **44**(4), 323-329.
79. Hanika, M. (2004). Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien. Dissertation, Technische Universität München.
80. Brandrup, E., Immergut, E.H., Grulke, E.A. Polymer Handbook. Fourth Edition, Volume 1. John Wiley & Sons: Hoboken, 1999. ISBN: 0-471-48171-8.
81. Beckmann, W., Seider, M.H. (1967). Gasdurchlässigkeit von gummielastischen Werkstoffen für Stickstoff. *Kolloid-Zeitschrift* **220**(2), 97-107.
82. Crank, J. The Mathematics of Diffusion. Second Edition. Clarendon Press: Oxford, 1975.
83. Elias, H.-G. Makromoleküle - Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften. Sechste Auflage. Wiley-VCH: Weinheim, 2001. ISBN: 3-527-29960-2.
84. Gu, B., Huang, X. (1997). Dichtheitsklassen und entsprechende Leckratenmeßverfahren. *3 R International* **36**(4/5), 198-201. ISSN: 0340-3386.
85. Schröder, K. (2002). Dichtheit von flexiblen Verpackungen prüfen und bewerten. *Sperrschichtfolien für anspruchsvolle Verpackungen*. 24.-25.9.2002. Würzburg, Deutschland. 1-7.

86. Sherlock, C.N. (1994). A Catch-22: Leak Testing of Aboveground Storage Tanks with Double Bottoms. *Materials Evaluation* **52**(7), 827-832. ISBN: 0025-5327.
87. Fuhrmann, W. (1991) Einführung in die industrielle Dichtheitsprüftechnik. *Vakuum in der Praxis* **3**(3), 188-195. ISSN: 0934-9758.
88. Dorotik, A. (1987). Automatisierung in der Dichtheitsprüftechnik. *Qualität und Zuverlässigkeit* **32**(9), 437-439. ISSN: 0720-1214.
89. DIN EN 13185: 2001-07 Zerstörungsfreie Prüfung - Dichtheitsprüfung - Prüfgasverfahren. Beuth-Verlag: Berlin, 2001.
90. DIN EN 1593: 1999-11 Dichtheitsprüfung - Blasenprüfverfahren. Beuth-Verlag: Berlin, 1999.
91. DIN EN 13184: 2001-07 Zerstörungsfreie Prüfung - Dichtheitsprüfung - Druckänderungsverfahren. Beuth-Verlag: Berlin, 2001.
92. Anjard, R.P. (1969). Bubble Leak Testing. *Materials Research and Standards* **9**(2), 23-26. ISSN: 0025-5394.
93. Biram, J., Burrows, G. (1964). Bubble Tests for Gas Tightness. *Vacuum* **14**(6), 221-226.
94. Bloomer, R.N. (1973). Leak Detection and Measurements by Vacuum Bubbles. *Vacuum* **23**(7), 239-244. ISSN: 0042-207X.
95. Ratcliffe, R.T. (1964). The location, measurement and assessment of shape of leaks by bubble emission. *British Journal of Applied Physics* **15**(1), 79-83. ISSN: 0508-3443.
96. Schilperoord, A.A., Schets, M.A.A.M. (1993). Quantification of the UN leakproofness test method. *Packaging Technology and Science* **6**(2), 103-111. DOI: 10.1002/pts.2770060208.
97. Abt, W. (2009). Dichtheitsprüfung mit schaubildenden Flüssigkeiten - kritische Anmerkungen zu einer in der Praxis üblichen Prüfmethode. *Dichtungstechnik* **12**(1), 22-27. ISSN: 1436-526X.
98. Russell, R.J. Bubble Testing Using FC43. Final Report. Report-Nr. BDX-613-2799. Bendix Corp.: Kansas City, 1982.
99. Cavalari, K.-O. (1980). Einfluß der Kaltwasserdruckprüfung auf die Lecksuche mit Testgasen an einem Versuchswärmetauscher. *Lecksuche an Chemieanlagen (Dechema-Monographien, Band 89 Prüfsymposium)*. 20.-21.03.1980. Frankfurt am Main, Deutschland. 195-203. ISBN: 3-527-10772-X.
100. Leßle, P. (2005). Wie funktioniert es? - Die Dichtheitsprüfung (Teil 2). *Der Praktiker* **57**(4), 92-93. ISSN: 0554-9965.
101. Goedecke, T. (2003). Dichtheitsprüfverfahren bei Bauartprüfung und Fertigung. *Gefahrgut-Technik-Tage Berlin 2003*. 13.-15.11.2003. Berlin, Deutschland.
102. Richtlinie 2006/40/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Mai 2006 über Emissionen aus Klimaanlageanlagen und Kraftfahrzeugen und zur Änderung der Richtlinie 70/156/EWG des Rates. *Amtsblatt der Europäischen Union L 161/12 vom 14.06.2006*.
103. Schlick-Hasper, E., Schneider, U., Goedecke, T., Kraume, M. (2016). Durchströmung von Glaskapillaren mit Lachgas und Helium. *7. DGZFP-Fachseminar Dichtheitsprüfung und Lecksuche*. 20.-21.09.2016. Dortmund, Deutschland. ndt.net issue **22**(4) (April 2017). ISSN: 1435-4934.
104. Eiben, M. (2011). Untersuchungen zu einem alternativen FNCT (Full Notch Creep Test) für den Nachweis der chemischen Verträglichkeit von Gefahrgutverpackungen aus Polyethylen. Masterarbeit. Beuth-Hochschule für Technik Berlin.
105. Menrad, A. (2013). Beurteilung des Versagensverhaltens von Gefahrgutbehältern aus Polyethylen hoher Dichte auf Basis relevanter Werkstoffkennwerte. Dissertation. Technische Universität Berlin.
106. Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter (Gefahrgutbeförderungsgesetz - GGBefG), zuletzt geändert durch Artikel 2 Abs. 148 des Gesetzes vom 7. August 2013 (BGBl. I S. 3154) und durch Artikel 487 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474).
107. Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschiffahrt (GGVSEB), zuletzt geändert durch Berichtigung vom 20. April 2017 (BGBl. I S. 993).

108. European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road (ADR), applicable as from 1 January 2015. Available from: <http://www.unece.org/trans/danger/publi/adr/adr2015/15ContentsE.html>.
109. Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID), zuletzt geändert durch die 20. RID-Änderungsverordnung) vom 11.11.2016 (BGBl. II Nr. 32 S. 1258 vom 24.11.2016).
110. Europäisches Übereinkommen über die Beförderung gefährlicher Güter auf Binnenwasserstraßen (ADN), zuletzt geändert durch die 6. ADN-Änderungsverordnung vom 25.11.2016 (BGBl. II Nr. 33 S. 1298 vom 5.12.2016).
111. TES - Technische Sicherheit - Gefahrgutumschließungen. Fachportal der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). <http://www.tes.bam.de/de/index.htm>. Abgerufen am: 06.03.2018.
112. DIN 55405: 2006-11: Verpackung - Terminologie - Begriffe. Beuth-Verlag: Berlin, 2006.
113. Sicherheitstechnische Leitlinien für die trockene Zwischenlagerung bestrahlter Brennelemente in Behältern in der Fassung vom 01.03.2001.
114. N. N. (1999). Von der Herzkammer zum Heizkörper. Ein neues System zur Dichtheitsprüfung. *Plastverarbeiter* **50**(12), 34-35. ISSN: 0032-1338.
115. Steck, J. (1999). Lecksuche leichtgemacht. Automatische Detektion von Gasblasen mit Ultraschall. *Qualität und Zuverlässigkeit* **44**(12), 1546-1548. ISSN 0720-1214.
116. Gerlach, D. (2008). Analyse von kapillar-dominanten Zweiphasenströmungen mit einer kombinierten Volume-of-Fluid und Level-Set Methode. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg.
117. Bals, A. (2002). Grundlagen der Blasenbildung an Einzelporen und Lochplatten. *Chemie Ingenieur Technik* **74**(3), 337-344. ISSN: ISSN: 0009-286X.
118. Ruff, K. (1972). Bildung von Gasblasen an Düsen bei konstantem Volumendurchsatz. *Chem. Ing. Tech.* **44**(24), 1360-1366.
119. Goedecke, T. (2004). Performance and Frequency of Leakproofness Tests for Dangerous Goods Packagings. *14th IAPRI World Conference on Packaging*. 13.-16.06.2004. Lidingo, Schweden.
120. DIN EN 14291: 2005-02 Schaumbildende Lösungen zur Lecksuche an Gasinstallationen. Beuth-Verlag, Berlin, 2005.
121. Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2014). Dichtheitsprüfung von Gefahrgutverpackungen unter Verwendung von Prüfschäumen. *Technische Sicherheit* **4**(5), 47-50. ISSN: 2191-0073.
122. DIN ISO 4003: 1990-10 Durchlässige Sintermetalle - Ermittlung der Porengröße mittels Gasblasentest. Beuth Verlag: Berlin, 1990.
123. ASTM F316 - 03 (Reapproved 2011) Standard Test Methods For Pore Size Characteristics of Membrane Filters By Bubble Point and Mean Flow Pore Test. American Society For Testing And Materials: West Conshohocken, 2011.
124. Schütz, S., Kopf, P., Winkler, C., Piesche, M. (2008). Untersuchungen zur Anwendung der Kapillardruckmethode bei der Bestimmung der maximalen Porengrößen in Filtermedien aus Metalldrahtgeweben. *Chemie Ingenieur Technik* **80**(7), 975-985. DOI: 10.1002/cite.200800044.
125. Krämer, H. (1985). Explosionsgefahren infolge Permeation brennbarer Flüssigkeiten aus Kunststoffgefäßen. 3. *Kolloquium über Fragen der chemischen Sicherheitstechnik*. 08.-09.05.1985. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, Deutschland.
126. Stolz, T. Permeation brennbarer Flüssigkeiten durch Kunststoffwandungen und mögliche Explosionsgefahren. *Gefahrgut-Technik-Tage Berlin 2001*. 15.-17.11.2001. Berlin, Deutschland.
127. Khatoun, A. (2006). Untersuchung der Permeation spezieller Lösemittel durch Gefahrgutverpackungen aus Kunststoff. Diplomarbeit. Technische Fachhochschule Berlin.
128. VDI 4300 Blatt 7 Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Bestimmung der Luftwechselzahl in Innenräumen. Verein Deutscher Ingenieure: Düsseldorf, 2001.

129. Kulitzscher, D. (2013). Bewerten von Daten klimatischer Transportbelastungen. Diplomarbeit. Technische Universität Dresden.
130. Zur, M. (2015). Numerische Modellierung der Kabinenluftströmung und des Stofftransports von Gefahrgut in Flugzeugfrachträumen. Dissertation. Universität Rostock.
131. Singh, S.P., Burgess, G.J., Singh, J. (2003). Package Performance Testing of Dangerous Goods in High-altitude Shipments. *Packaging Technology And Science* **16**(3), 119-130. DOI: 10.1002/pts.619.
132. Singh, S.P., Burgess, G.J., Lockhart, H., Boata, O. (2006). Effects of reduced pressure and vibration on haz-mat packages for liquids. *Packaging Technology And Science* **19**(6), 335-343. 10.1002/pts.737.
133. Elies, R. (1997). Untersuchung der Volumenänderung von Metallverpackungen in Abhängigkeit vom Innendruck. Diplomarbeit. Technische Fachhochschule Berlin.
134. Blümel, P., Elies, R., Yapi, Y.-J. (1999). Total gauge pressure in packagings. *11th IAPRI World Conference on Packaging*. 07.-09.07.1999. Singapore. 446-455.
135. Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2015). Überdruck in Gefahrgutverpackungen unter normalen Beförderungsbedingungen. *DACH-Jahrestagung 2015*. 11.-13.05.2015. Salzburg, Österreich. BB 152, Di.3.B.1. ISBN: 978-3-940283-68-9.
136. Steen, H. Maximaler Überdruck in gasdichten Behältern zur Lagerung und Beförderung gefährlicher Flüssigkeiten. PTB-Bericht W-9. Physikalisch-Technische Bundesanstalt: Braunschweig, 1977. ISSN: 0341-6739.
137. Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2017). Investigations Concerning the Maximum Filling Degree of Dangerous Goods Packagings for Hazardous Liquids. *Packaging Technology And Science* **30**(8), 461-475. DOI: 10.1002/pts.2209.
138. Deutsche Ausfuhr von allen chemischen Erzeugnissen der Kapitel 28 und 29, Berichtsjahr 2013. Statistisches Bundesamt: Wiesbaden. Abgerufen am: 15.10.2014.
139. Brandes, E., Möller, W. Safety Characteristic Data Volume 1: Flammable Liquids and Gases. Second Edition. Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB): Braunschweig, 2008. ISBN: 978-3-86509-811-5.
140. Hapag LLOYD Container Specification. Available from: https://www.hapag-lloyd.com/content/dam/website/downloads/press_and_media/publications/15211_Container_Specification_engl_Gesamt_web.pdf. Abgerufen am: 05.03.2018.
141. Hapag Lloyd - Das Unternehmen - Liniendienste - Interaktive Serviceauswahl. Available from: <https://www.hapag-lloyd.com/de/service-finder/bydeparture.html#tabnav>. Abgerufen am: 05.03.2018.
142. Dyrba, B. Dyrba Kompendium Explosionsschutz. Carl Heymanns-Verlag: Köln, 2013. ISBN: 3-452-25836-X.
143. VDI-Wärmeatlas. 10. Auflage. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2006. ISBN: 978-3-540-29646-1.
144. Baehr, H.D., Stephan, K. Wärme- und Stoffübertragung. Zweite Auflage. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1996. ISBN: 3-540-60374-3.
145. Technische Information - Anzugsdrehmomente für Verschlüsse bei Gefahrgutverpackungen und -IBC. IK Industrievereinigung Kunststoffverpackungen e. V.: Bad Homburg, 2010.
146. Tri-Sure: Recommended closing torque for drum fillers. Version 2 vom 18.12.2013.
147. DIN EN ISO 15750-3: 2008-09 Verpackung - Stahlfässer - Teil 3: Verschlusssysteme mit eingesetztem Flansch. Beuth-Verlag: Berlin, 2008.
148. Tri-Sure: Recommended closing torque for drum makers. Version 2 vom 18.12.2013.
149. Wetzig, D. (2009). Heliumpartialdrucksensor statt Massenspektrometer im Helium-Leckdetektor. *Vakuum in Forschung und Praxis* **21**(2), 8-13. DOI: 10.1002/vipr.200900383.
150. Becker, D. (2013). Lang anhaltender Fahrspaß. *messtec drives Automation* **21**(8), 76-77.

151. Puchalla, J. (2012). Dichtheitsprüfung mittels Wise-Technology-Prinzip. *Automobil-Industrie*. <https://www.automobil-industrie.vogel.de/dichtheitspruefung-mittels-wise-technology-prinzip-a-379608/>.
152. Puchalla, J. Empfindlichkeit/Auflösung des T-Guard. Persönliche Mitteilung. 24.6.2014.
153. Technisches Handbuch Protec P3000(XL) - Helium-Schnüffellecksuchgerät - Ab Softwareversion V 2.8. Dokument Nr. kina26d1-o (1202). Inficon GmbH, Köln.
154. Thielen, M., Hartwig, K., Gust, P. Blasformen von Kunststoffhohlkörpern. Carl Hanser Verlag: München, 2006. ISBN: 3-446-22671-0.
155. Bargel, H.-J., Schulze, G. Werkstoffkunde. 9. Auflage. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2005. ISBN: 978-3-540-26107-0.
156. Parametersatz zur Berechnung des Dampfdrucks einer 25-Gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung, Gültigkeitsbereich: $10 \leq T/^{\circ}\text{C} \leq 60$; Parametersatz zur Berechnung der Flüssigdichte einer 25-Gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung, Gültigkeitsbereich: $10 \leq T/^{\circ}\text{C} \leq 60$. DDBST Dortmund Data Bank Software & Separation Technology GmbH, 2014.
157. Rutherford, S.W., Limmer, D.T., Smith, M.G., Honnell, K.G. (2007). Gas transport in ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomer: Molecular simulation and experimental study. *Polymer* **48**(22), 6719-6727. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.07.020.
158. Hässelbarth, W. Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM): Berlin, 2004. ISBN: 978-3-86509-212-8.
159. Hedderich, J., Sachs, L. Angewandte Statistik. 14. Auflage. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2012. ISBN: 978-3-642-24400-1.
160. Schlick-Hasper, E., Goedecke, T., Kraume, M. (2018). Sift-Proofness of Dangerous Goods Packagings - An Incompletely Defined Requirement. *Packaging Technology And Science* **31**(5), 235-245. DOI: 1002/pts.2307.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Fachbereich 3.1 Gefahrgutverpackungen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Kruggel-Emden danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause für die Begutachtung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume gebührt mein Dank für die wissenschaftliche Betreuung und das Interesse an diesem Thema. Seine positiven und weiterführenden fachlichen Anregungen waren für mich eine stetige Bestärkung und Motivation.

Allen Kollegen in der BAM, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich meinen Dank aussprechen.

Herrn Dr.-Ing. Thomas Goedecke danke ich sehr für das entgegengebrachte Vertrauen, die umfassende fachliche Unterstützung und die kontinuierliche Ermutigung, die verschiedenen Etappen dieses Vorhabens anzugehen. Hierdurch wurde diese Arbeit erst möglich.

Herrn Wolfgang Jahnke gebührt mein Dank für die Instrumentierung verschiedener Versuchsaufbauten und regelungstechnischer Aufgabenstellungen. Danken möchte ich auch sehr herzlich allen anderen Kollegen im Prüflabor: Herr Björn Drosch übernahm Entwurf und Fertigung verschiedener Versuchseinrichtungen. Herr Dr. rer. nat. John Bethke war ein wichtiger Ansprechpartner bei chemischen Fragestellungen. Auf Frau Annika Heinrich war stets Verlass, wenn ein praktischer Rat gebraucht wurde.

Herr Uwe Schneider ermöglichte durch Messungen mit Lachgas den Vergleich der Prüfgase Lachgas und Helium bei der Durchströmung von Glaskapillaren. Danke für die vielen praktischen Tipps und Anregungen zur Interpretation der Messergebnisse.

Ein großes Dankeschön geht an Herrn Dr.-Ing. Marcel Neitsch für die Durchsicht zahlreicher Manuskripte und die konstruktiven fachlichen Diskussionen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Oliver Seidler. Durch sein Engagement bei der Anfertigung seiner Masterarbeit leistete er einen wichtigen Beitrag für die Durchführung der Helium-basierten Vorversuche und die Leckageratenmessungen an den kleinen Verpackungsbauarten.

Ohne die praktische Hilfe der Stipendiaten Cagla Odabasi, Fernanda Santos Silva, Jhonnilo Soares Cunha und Nata Guzela Carneiro wäre so mancher Versuch nicht durchführbar gewesen.

Ein herzlicher Dank gebührt meiner Familie: Meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben, und meinem Mann und meinen Kindern. Ihr wart meine Energiequelle, diese Arbeit erfolgreich zu Ende zu führen.

Berlin, im August 2018

Eva Schlick-Hasper

Anhang

Tab. A.1: Helium-Grenzleckageraten für alle 23 Substanzen aus Tabelle 12

| Verpackungen aus Stahl $q_{max,He,100\%}$ [Pa m³/s] | | | |
|---|--|---|--|
| Substanz | $V_{verp} \approx 6$ l | $V_{verp} \approx 60$ l | $V_{verp} \approx 220$ l |
| Acrylnitril | $4,76503 \cdot 10^{-4}$ | 0,00393 | 0,01709 |
| Kohlenstoffdisulfid | $1,93869 \cdot 10^{-5}$ | $1,80383 \cdot 10^{-4}$ | $7,45243 \cdot 10^{-4}$ |
| Acetaldehyd | $1,82003 \cdot 10^{-5}$ | $1,88216 \cdot 10^{-4}$ | $7,26102 \cdot 10^{-4}$ |
| Diethylether | $2,07214 \cdot 10^{-5}$ | $2,04348 \cdot 10^{-4}$ | $8,20939 \cdot 10^{-4}$ |
| Benzol | $2,83132 \cdot 10^{-4}$ | 0,00221 | 0,00963 |
| Ethylendichlorid | 0,00117 | 0,0093 | 0,04061 |
| Toluol | $9,14283 \cdot 10^{-4}$ | 0,00671 | 0,03021 |
| Ethanol | 0,00114 | 0,00901 | 0,03948 |
| Methanol | $8,61529 \cdot 10^{-4}$ | 0,00696 | 0,03012 |
| p-Xylol | 0,00328 | 0,02324 | 0,10536 |
| n-Butylacetat | 0,00227 | 0,01697 | 0,07643 |
| o-Xylol | 0,00461 | 0,03232 | 0,1468 |
| Styrol | 0,00465 | 0,03296 | 0,14943 |
| Isopropylbenzol | 0,00513 | 0,03639 | 0,165 |
| Allylkohol | 0,00249 | 0,01899 | 0,08382 |
| Anilin | 0,06254 | 0,42017 | 1,92478 |
| 2-Furaldehyd | 0,03017 | 0,20869 | 0,95026 |
| Dichlormethan | 0,00027 | 0,00262 | 0,01070 |
| Trichlorethylen | 0,00247 | 0,01954 | 0,08546 |
| 1,1,1-Trichlorethan | 0,00149 | 0,01222 | 0,05299 |
| Acrylsäure | 0,01435 | 0,10235 | 0,46366 |
| Propionsäure | 0,02191 | 0,15554 | 0,70519 |
| Buttersäure | 0,07845 | 0,54315 | 2,47284 |
| Verpackungen aus Kunststoff $q_{max,He,100\%}$ [Pa m³/s] | | | |
| Substanz | $V_{verp} \approx 6$ l | $V_{verp} \approx 60$ l | $V_{verp} \approx 220$ l |
| Acrylnitril | 0,00161 | 0,00849 | 0,02447 |
| Kohlenstoffdisulfid | $4,38903 \cdot 10^{-5}$ | $3,1311 \cdot 10^{-4}$ | $9,17116 \cdot 10^{-4}$ |
| Acetaldehyd | $2,01717 \cdot 10^{-5}$ | - | $7,48636 \cdot 10^{-4}$ |
| Diethylether | $3,47258 \cdot 10^{-5}$ | $3,02769 \cdot 10^{-4}$ | $9,28979 \cdot 10^{-4}$ |
| Benzol | $9,64411 \cdot 10^{-4}$ | 0,00467 | 0,01397 |

| | | | |
|---------------------|---------|---------|----------|
| Ethylendichlorid | 0,00403 | 0,01994 | 0,05933 |
| Toluol | 0,00353 | 0,01583 | 0,04764 |
| Ethanol | 0,004 | 0,01944 | 0,05812 |
| Methanol | 0,00283 | 0,01469 | 0,04266 |
| p-Xylol | 0,0134 | 0,05476 | 0,16883 |
| n-Butylacetat | 0,00925 | 0,04103 | 0,1205 |
| o-Xylol | 0,01885 | 0,07604 | 0,23588 |
| Styrol | 0,019 | 0,07792 | 0,23948 |
| Isopropylbenzol | 0,02103 | 0,08612 | 0,26468 |
| Allylalkohol | 0,00902 | 0,04127 | 0,12607 |
| Anilin | 0,25802 | 0,98193 | 3,12616 |
| 2-Furaldehyd | 0,1239 | 0,49051 | 1,53378 |
| Dichlormethan | 0,00055 | 0,00433 | 0,01269 |
| Trichlorethylen | 0,00858 | 0,04193 | 0,12539 |
| 1,1,1-Trichlorethan | 0,00493 | 0,02572 | 0,07563 |
| Acrylsäure | 0,05874 | 0,61428 | 2,34961 |
| Propionsäure | 0,08974 | 0,93841 | 3,58942 |
| Buttersäure | 0,62008 | 6,48453 | 24,80331 |

Tab. A.2: Experimentell bestimmte Parameter der Expansionsfunktionen ($V_{\text{verp}} \approx 6 \text{ L}$)

| Bauart | Prüfmuster Nr. | b_3 | b_2 | b_1 | b_0 | Bereich [mbar] |
|--------------|----------------|----------------------|-----------------------|---------|----------|----------------|
| St-6L-Fass-1 | 1 | $4,31 \cdot 10^{-9}$ | $-2,39 \cdot 10^{-6}$ | 0,00832 | 0,15472 | 0 ... 1000 |
| | 2 | $2,17 \cdot 10^{-9}$ | $1,75 \cdot 10^{-6}$ | 0,00596 | 0,07885 | 0 ... 1000 |
| | 3 | $3,20 \cdot 10^{-9}$ | $-6,23 \cdot 10^{-7}$ | 0,00751 | 0,08089 | 0 ... 1000 |
| St-6L-Fass-2 | 1 | $6,74 \cdot 10^{-9}$ | $-9,15 \cdot 10^{-6}$ | 0,00955 | 0,12102 | 0 ... 1000 |
| | 2 | $6,47 \cdot 10^{-9}$ | $-9,42 \cdot 10^{-6}$ | 0,01015 | 0,13867 | 0 ... 1000 |
| | 3 | $5,84 \cdot 10^{-9}$ | $-8,36 \cdot 10^{-6}$ | 0,00913 | 0,15654 | 0 ... 1000 |
| St-6L-Fass-3 | 1 | $8,08 \cdot 10^{-9}$ | $-3,27 \cdot 10^{-6}$ | 0,00837 | -0,04563 | 0 ... 1000 |
| | 2 | $6,72 \cdot 10^{-9}$ | $-1,54 \cdot 10^{-6}$ | 0,00692 | 0,08223 | 0 ... 1000 |
| | 3 | $3,26 \cdot 10^{-9}$ | $1,31 \cdot 10^{-6}$ | 0,00763 | 0,09602 | 0 ... 1000 |
| St-6L-Kan | 1 | $4,21 \cdot 10^{-7}$ | $-1,98 \cdot 10^{-4}$ | 0,05215 | -0,01871 | 0 ... 300 |
| | 2 | $4,78 \cdot 10^{-7}$ | $-2,13 \cdot 10^{-4}$ | 0,05195 | -0,1115 | 0 ... 300 |
| | 3 | $4,65 \cdot 10^{-7}$ | $-2,04 \cdot 10^{-4}$ | 0,05038 | -0,0599 | 0 ... 300 |
| Ku-6L-Kan-1 | 1 | $2,52 \cdot 10^{-7}$ | $-2,84 \cdot 10^{-4}$ | 0,11512 | 0,09483 | 0 ... 500 |
| | 2 | $2,47 \cdot 10^{-7}$ | $-2,81 \cdot 10^{-4}$ | 0,11357 | -0,21668 | 0 ... 500 |

| | | | | | | |
|-------------|---|----------------------|-----------------------|---------|----------|-----------|
| | 3 | $3,23 \cdot 10^{-7}$ | $-3,39 \cdot 10^{-4}$ | 0,12465 | 0,16562 | 0 ... 500 |
| Ku-6L-Kan-2 | 1 | $2,79 \cdot 10^{-8}$ | $-5,71 \cdot 10^{-5}$ | 0,05225 | 0,22031 | 0 ... 500 |
| | 2 | $2,16 \cdot 10^{-7}$ | $-1,68 \cdot 10^{-4}$ | 0,06709 | -0,12751 | 0 ... 500 |
| | 3 | $2,42 \cdot 10^{-9}$ | $-3,91 \cdot 10^{-5}$ | 0,05109 | 0,15732 | 0 ... 500 |

Tab. A.3: Messungen zur Bestimmung der Verlustrate der 3 L-Akkumulationskammer [65]

| Freies Kammer-volumen V [L] | Versuchs-dauer [h:min] | Kammer-temperatur (An-fang/ En-de) [°C] | p_0 (An-fang/ En-de) [mbar] | $c_{He,0} / c_{He,1}$ [ppm] | n [h ⁻¹] | u_n [s ⁻¹] |
|-------------------------------|------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------|
| 2,83 | 02:09 | 24,6/24,5 | 1006/1007 | 37,27 / 21,06 | 0,27 | $\pm 2,45 \cdot 10^{-7}$ |
| 2,83 | 01:52 | 28,8/26,7 | 1011/1011 | 35,78 / 22,62 | 0,25 | $\pm 2,74 \cdot 10^{-7}$ |
| 2,83 | 02:45 | 27,7/27,0 | 1013/1014 | 38,34 / 19,50 | 0,25 | $\pm 2,00 \cdot 10^{-7}$ |
| 2,83 | 01:23 | 26,1/26,0 | 1018/1017 | 35,47 / 24,02 | 0,28 | $\pm 3,57 \cdot 10^{-7}$ |
| 2,83 | 02:32 | 23,7/24,1 | 1012/1011 | 41,38 / 19,59 | 0,29 | $\pm 2,10 \cdot 10^{-7}$ |
| 2,83 | 01:35 | 23,4/23,8 | 1010/1011 | 42,75 / 27,41 | 0,28 | $\pm 2,69 \cdot 10^{-7}$ |
| Mittelwert | | | | | 0,27 | $\pm 2,59 \cdot 10^{-7}$ |

Tab. A.4: Messungen zur Bestimmung der Verlustrate der 40 L-Akkumulationskammer [65]

| Freies Kammer-volumen V [L] | Versuchs-dauer [h:min] | Kammer-temperatur (An-fang/ En-de) [°C] | p_0 (An-fang/ En-de) [mbar] | $c_{He,0} / c_{He,1}$ [ppm] | n [h ⁻¹] | u_n [s ⁻¹] |
|-------------------------------|------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------|
| 19,31 | 02:22 | 24,5/24,5 | 1009/1008 | 34,84 / 24,95 | 0,14 | $\pm 2,05 \cdot 10^{-7}$ |
| 19,31 | 02:17 | 22,9/23,1 | 1010/1010 | 42,43 / 31,60 | 0,13 | $\pm 1,71 \cdot 10^{-7}$ |
| 19,31 | 04:24 | 25,6/25,9 | 1012/1013 | 42,90 / 23,31 | 0,14 | $\pm 1,05 \cdot 10^{-7}$ |
| 30,31 | 03:04 | 23,3/23,8 | 1013/1013 | 32,67 / 26,38 | 0,07 | $\pm 1,56 \cdot 10^{-7}$ |
| 30,31 | 02:53 | 26,6/26,0 | 1009/1010 | 41,57 / 33,03 | 0,08 | $\pm 1,32 \cdot 10^{-7}$ |
| 30,31 | 03:18 | 25,5/26,6 | 1003/1004 | 38,50 / 30,21 | 0,07 | $\pm 1,25 \cdot 10^{-7}$ |
| 41,31 | 07:45 | 24,9/24,9 | 1003/1003 | 21,20 / 15,39 | 0,04 | $\pm 1,00 \cdot 10^{-7}$ |
| 41,31 | 09:20 | 24,9/24,3 | 1010/1011 | 30,48 / 20,15 | 0,04 | $\pm 6,15 \cdot 10^{-8}$ |
| 41,31 | 04:24 | 23,8/24,8 | 1013/1013 | 27,28 / 21,78 | 0,05 | $\pm 1,31 \cdot 10^{-7}$ |

Tab. A.5: Messungen zur Bestimmung der Verlustrate der 1 L-Akkumulationskammer

| Freies Kammer- | Versuchs-dauer | Umgeb.-temperatur | p_0 (An-fang/ En- | $c_{He,0} / c_{He,1}$ [ppm] | n [h ⁻¹] | u_n [s ⁻¹] |
|----------------|----------------|-------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------|
|----------------|----------------|-------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------|

| volumen V [L] | [h:min] | (Anfang/Ende) [°C] | de [mbar] | | | |
|-----------------|---------|--------------------|-----------|---------------|------|--------------------------|
| 1,45 | 01:25 | 18,7 / 18,5 | 993 / 993 | 30,65 / 23,24 | 0,22 | $\pm 4,32 \cdot 10^{-7}$ |
| 1,45 | 01:17 | 18,3 / 18,5 | 996 / 995 | 35,26 / 23,72 | 0,29 | $\pm 3,59 \cdot 10^{-7}$ |
| 1,45 | 01:30 | 19,2 / 17,8 | 986 / 985 | 33,97 / 21,55 | 0,32 | $\pm 3,82 \cdot 10^{-7}$ |
| Mittelwert | | | | | 0,28 | $\pm 3,91 \cdot 10^{-7}$ |

Tab. A.6: Messungen zur Bestimmung der Verlustrate der 16 L-Akkumulationskammer

| Freies Kammer-volumen V [L] | Versuchsdauer [h:min] | Umgeb.-temperatur (Anfang/Ende) [°C] | p_0 (Anfang/Ende) [mbar] | $c_{He,0} / c_{He,1}$ [ppm] | n [h ⁻¹] | u_n [s ⁻¹] |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------|
| 16,68 | 09:25 | 19,7 / 17,9 | 1030 / 1031 | 21,36 / 11,78 | 0,063 | $\pm 9,71 \cdot 10^{-8}$ |
| 16,68 | 10:42 | 21,2 / 18,1 | 1016 / 1007 | 32,50 / 15,46 | 0,069 | $\pm 6,21 \cdot 10^{-8}$ |
| 16,68 | 12:05 | 21,3 / 18,0 | 1011 / 1012 | 17,18 / 10,25 | 0,043 | $\pm 8,97 \cdot 10^{-8}$ |
| 16,68 | 11:00 | 20,4 / 18,2 | 995 / 993 | 19,60 / 11,21 | 0,051 | $\pm 8,91 \cdot 10^{-8}$ |
| Mittelwert | | | | | 0,057 | $\pm 8,45 \cdot 10^{-8}$ |

Tab. A.7: Probenahmemenge ca. 5 mL aus Bauart St-6L-Fass-1 (Druckstufe 100 mbar) [65]

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | $u_{y_{ist}}$ [%] |
|-------|----------------|---------------|-------------------|
| 30 | 10,04 | 8,62 | 0,89 |
| 90 | 10,04 | 7,25 | 0,75 |
| 150 | 10,04 | 8,31 | 0,86 |
| 210 | 10,04 | 8,79 | 0,91 |

Tab. A.8: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-6L-Fass-1 (Druckstufe 200 mbar) [65]

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | $u_{y_{ist}}$ [%] |
|-------|----------------|---------------|-------------------|
| 30 | 17,87 | 15,87 | 3,23 |
| 90 | 17,87 | 15,30 | 3,11 |
| 150 | 17,87 | 15,57 | 3,17 |
| 210 | 17,87 | 15,92 | 3,24 |
| 270 | 17,87 | 16,63 | 3,38 |
| 330 | 17,87 | 17,94 | 3,65 |

Tab. A.9: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-6L-Fass-1 (Druckstufe 300 mbar) [65]

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | $u_{y_{ist}}$ [%] |
|-------|----------------|---------------|-------------------|
| 30 | 24,5 | 21,43 | 4,35 |
| 90 | 24,5 | 23,18 | 4,70 |
| 150 | 24,5 | 20,22 | 4,10 |

| | | | |
|-----|------|-------|------|
| 210 | 24,5 | 24,31 | 4,92 |
| 270 | 24,5 | 24,22 | 4,91 |
| 330 | 24,5 | 21,77 | 4,41 |
| 390 | 24,5 | 24,89 | 5,04 |
| 450 | 24,5 | 22,33 | 4,53 |
| 510 | 24,5 | 22,53 | 4,57 |

Tab. A.10: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-6L-Fass-1 (Druckstufe 400 mbar) [65]

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 30,59 | 24,40 | 4,94 |
| 90 | 30,59 | 28,91 | 5,85 |
| 150 | 30,59 | 29,98 | 6,06 |
| 210 | 30,59 | 29,41 | 5,94 |
| 270 | 30,59 | 28,05 | 5,68 |
| 330 | 30,59 | 30,30 | 6,13 |
| 390 | 30,59 | 28,58 | 5,78 |
| 450 | 30,59 | 28,54 | 5,77 |
| 510 | 30,59 | 26,18 | 5,30 |

Tab. A.11: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-6L-Fass-1 (Druckstufe 500 mbar) [65]

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 36,52 | 30,52 | 6,17 |
| 90 | 36,52 | 35,15 | 7,10 |
| 150 | 36,52 | 35,24 | 7,12 |
| 210 | 36,52 | 37,44 | 7,56 |
| 270 | 36,52 | 35,30 | 7,13 |
| 330 | 36,52 | 35,11 | 7,09 |

Tab. A.12: Probenahmemenge ca. 5 mL aus Bauart St-60L-Fass-1 (Druckstufe 100 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 9,72 | 8,54 | 0,88 |
| 90 | 9,72 | 8,19 | 0,85 |
| 150 | 9,72 | 9,46 | 0,97 |
| 210 | 9,72 | 7,83 | 0,81 |
| 270 | 9,72 | 9,72 | 1,00 |
| 330 | 9,72 | 9,15 | 0,94 |
| 390 | 9,72 | 9,52 | 0,98 |
| 450 | 9,72 | 9,57 | 0,99 |

| | | | |
|-----|------|------|------|
| 510 | 9,72 | 9,66 | 1,00 |
| 570 | 9,72 | 8,04 | 0,83 |
| 630 | 9,72 | 9,59 | 0,99 |
| 690 | 9,72 | 9,05 | 0,93 |

Tab. A.13: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-60L-Fass-1 (Druckstufe 200 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 17,34 | 14,65 | 2,98 |
| 90 | 17,34 | 17,02 | 3,46 |
| 150 | 17,34 | 18,31 | 3,72 |
| 210 | 17,34 | 17,89 | 3,63 |
| 270 | 17,34 | 17,22 | 3,50 |
| 330 | 17,34 | 18,23 | 3,70 |
| 390 | 17,34 | 18,19 | 3,70 |
| 450 | 17,34 | 19,08 | 3,88 |
| 510 | 17,34 | 19,53 | 3,96 |
| 570 | 17,34 | 18,61 | 3,78 |
| 630 | 17,34 | 18,51 | 3,76 |

Tab. A.14: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-60L-Fass-1 (Druckstufe 300 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 24,02 | 23,02 | 4,67 |
| 90* | 24,02 | 2,46 | 0,54 |
| 150 | 24,02 | 25,05 | 5,07 |
| 210 | 24,02 | 25,13 | 5,09 |
| 270 | 24,02 | 26,07 | 5,28 |
| 330 | 24,02 | 25,48 | 5,16 |
| 390 | 24,02 | 27,65 | 5,60 |
| 450 | 24,02 | 24,12 | 4,89 |
| 510 | 24,02 | 27,75 | 5,62 |

* Bem.: Fehlerhafte Probenahme (Fremdluft angesaugt)

Tab. A.15: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-60L-Fass-1 (Druckstufe 400 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 28,91 | 34,65 | 7,00 |

| | | | |
|-----|-------|-------|------|
| 90 | 28,91 | 37,53 | 7,58 |
| 150 | 28,91 | 36,18 | 7,31 |
| 210 | 28,91 | 37,71 | 7,62 |
| 270 | 28,91 | 31,44 | 6,36 |
| 330 | 28,91 | 31,45 | 6,36 |

Tab. A.16: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart St-60L-Fass-1 (Druckstufe 500 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 33,97 | 27,83 | 5,63 |
| 90 | 33,97 | 30,88 | 6,25 |
| 150 | 33,97 | 30,39 | 6,15 |
| 210 | 33,97 | 32,87 | 6,64 |
| 270 | 33,97 | 33,35 | 6,74 |
| 330 | 33,97 | 32,15 | 6,50 |
| 390 | 33,97 | 31,39 | 6,35 |

Tab. A.17: Probenahmemenge ca. 5 mL aus Bauart Ku-60L-Kan (Druckstufe 100 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 11,09 | 10,11 | 1,04 |
| 90* | 11,09 | 10,06 | 1,04 |
| 150 | 11,09 | 12,08 | 1,24 |
| 210 | 11,09 | 11,69 | 1,20 |
| 270 | 11,09 | 11,14 | 1,14 |
| 330 | 11,09 | 11,10 | 1,14 |
| 390 | 11,09 | 12,27 | 1,26 |
| 450 | 11,09 | 11,97 | 1,23 |
| 510 | 11,09 | 10,31 | 1,06 |

Tab. A.18: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart Ku-60L-Kan (Druckstufe 200 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 18,93 | 18,17 | 3,69 |
| 90 | 18,93 | 20,28 | 4,11 |

| | | | |
|-----|-------|-------|------|
| 150 | 18,93 | 19,75 | 4,00 |
| 210 | 18,93 | 7,48 | 1,54 |
| 270 | 18,93 | 17,29 | 3,51 |
| 330 | 18,93 | 18,24 | 3,71 |
| 390 | 18,93 | 20,37 | 4,13 |
| 450 | 18,93 | 15,56 | 3,17 |
| 510 | 18,93 | 18,24 | 3,71 |
| 570 | 18,93 | 19,55 | 3,97 |
| 630 | 18,93 | 19,08 | 3,87 |

Tab. A.19: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart Ku-60L-Kan (Druckstufe 300 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 26,27 | 23,44 | 4,75 |
| 90 | 26,27 | 25,20 | 5,10 |
| 150 | 26,27 | 25,43 | 5,15 |
| 210 | 26,27 | 25,45 | 5,15 |
| 270 | 26,27 | 26,68 | 5,40 |
| 330 | 26,27 | 22,78 | 4,61 |
| 390 | 26,27 | 26,51 | 5,37 |
| 450 | 26,27 | 27,15 | 5,50 |

Tab. A.20: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart Ku-60L-Kan (Druckstufe 400 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 32,52 | 28,46 | 5,76 |
| 90 | 32,52 | 32,39 | 6,55 |
| 150 | 32,52 | 31,89 | 6,45 |
| 210 | 32,52 | 31,31 | 6,33 |
| 270 | 32,52 | 34,11 | 6,89 |
| 330 | 32,52 | 32,23 | 6,52 |

Tab. A.21: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart Ku-60L-Kan (Druckstufe 500 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|

| | | | |
|-----|-------|-------|------|
| 30 | 38,58 | 35,31 | 7,13 |
| 90 | 38,58 | 36,16 | 7,31 |
| 150 | 38,58 | 38,50 | 7,78 |
| 210 | 38,58 | 37,17 | 7,51 |
| 270 | 38,58 | 39,22 | 7,92 |

Tab. A.22: Probenahmemenge ca. 5 mL aus Bauart äquivalent zu Ku-220L-Fass (Druckstufe 100 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 11,64 | 10,72 | 1,10 |
| 90 | 11,64 | 8,67 | 0,90 |
| 150 | 11,64 | 7,79 | 0,81 |
| 210 | 11,64 | 9,74 | 1,00 |
| 270 | 11,64 | 9,56 | 0,99 |
| 330 | 11,64 | 9,38 | 0,97 |
| 390 | 11,64 | 10,33 | 1,06 |
| 450 | 11,64 | 8,05 | 0,83 |
| 510 | 11,64 | 9,01 | 0,93 |

Tab. A.23: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart äquivalent zu Ku-220L-Fass (Druckstufe 200 mbar)

| t [s] | y_{soll} [%] | y_{ist} [%] | u_{y_{ist}} [%] |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 30 | 21,81 | 17,47 | 3,55 |
| 90 | 21,81 | 18,46 | 3,75 |
| 150 | 21,81 | 16,00 | 3,25 |
| 210 | 21,81 | 20,26 | 4,11 |
| 270 | 21,81 | 20,73 | 4,21 |
| 330 | 21,81 | 23,64 | 4,79 |
| 390 | 21,81 | 20,30 | 4,12 |
| 450 | 21,81 | 22,78 | 4,62 |
| 510 | 21,81 | 21,74 | 4,41 |
| 570 | 21,81 | 28,13 | 5,69 |

Tab. A.24: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart äquivalent zu Ku-220L-Fass (Druckstufe 300 mbar)

| t [s] | y _{soll} [%] | y _{ist} [%] | u _{y_{ist}} [%] |
|-------|-----------------------|----------------------|----------------------------------|
| 30 | 31,49 | 28,57 | 5,78 |
| 90 | 31,49 | 28,46 | 5,76 |
| 150 | 31,49 | 32,27 | 6,52 |
| 210 | 31,49 | 30,75 | 6,22 |
| 270 | 31,49 | 35,17 | 7,11 |
| 330 | 31,49 | 30,68 | 6,20 |
| 390 | 31,49 | 37,86 | 7,65 |

Tab. A.25: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart äquivalent zu Ku-220L-Fass (Druckstufe 400 mbar)

| t [s] | y _{soll} [%] | y _{ist} [%] | u _{y_{ist}} [%] |
|-------|-----------------------|----------------------|----------------------------------|
| 30 | 41,75 | 36,51 | 7,38 |
| 90 | 41,75 | 46,32 | 9,35 |
| 150 | 41,75 | 41,36 | 8,35 |
| 210 | 41,75 | 41,53 | 8,38 |
| 270 | 41,75 | 46,09 | 9,30 |
| 330 | 41,75 | 40,35 | 8,15 |

Tab. A.26: Probenahmemenge ca. 2,5 mL aus Bauart äquivalent zu Ku-220L-Fass (Druckstufe 500 mbar)

| t [s] | y _{soll} [%] | y _{ist} [%] | u _{y_{ist}} [%] |
|-------|-----------------------|----------------------|----------------------------------|
| 30 | 54,35 | 44,32 | 8,94 |
| 90 | 54,35 | 51,21 | 10,33 |
| 150 | 54,35 | 45,09 | 9,10 |
| 210 | 54,35 | 51,67 | 10,42 |
| 270 | 54,35 | 46,44 | 9,37 |

Tab. A.27: Messwerte der Leckageratenmessung an Testleck Nr. 4 [65]

| Δp [mbar] | y _{He} [-] | q _{He} [Pa m ³ /s] | \bar{q}_{He} [Pa m ³ /s] | q _{He,100%} [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | q _{He,100%,std} [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%,std}$ [Pa m ³ /s] |
|-------------------|---------------------|--|---------------------------------------|---|---|---|---|
| 100 | 0,09 | 2,91·10 ⁻⁵ | 2,83·10 ⁻⁵ | 3,39·10 ⁻⁴ | 3,21·10 ⁻⁴ | 3,42·10 ⁻⁴ | 3,35·10 ⁻⁴ |
| | 0,09 | 2,90·10 ⁻⁵ | | 3,20·10 ⁻⁴ | | 3,27·10 ⁻⁴ | |

| | | | | | | | |
|-----|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0,08 | $2,81 \cdot 10^{-5}$ | | $3,32 \cdot 10^{-4}$ | | $3,51 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,09 | $2,69 \cdot 10^{-5}$ | | $2,95 \cdot 10^{-4}$ | | $3,19 \cdot 10^{-4}$ | |
| 200 | 0,17 | $8,92 \cdot 10^{-5}$ | $9,03 \cdot 10^{-5}$ | $5,11 \cdot 10^{-4}$ | $5,24 \cdot 10^{-4}$ | $5,79 \cdot 10^{-4}$ | $5,85 \cdot 10^{-4}$ |
| | 0,17 | $9,66 \cdot 10^{-5}$ | | $5,73 \cdot 10^{-4}$ | | $6,15 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,17 | $8,21 \cdot 10^{-5}$ | | $4,75 \cdot 10^{-4}$ | | $5,34 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,17 | $9,33 \cdot 10^{-5}$ | | $5,37 \cdot 10^{-4}$ | | $6,13 \cdot 10^{-4}$ | |
| 300 | 0,24 | $1,90 \cdot 10^{-4}$ | $1,81 \cdot 10^{-4}$ | $7,79 \cdot 10^{-4}$ | $7,43 \cdot 10^{-4}$ | $8,72 \cdot 10^{-4}$ | $8,81 \cdot 10^{-4}$ |
| | 0,25 | $1,65 \cdot 10^{-4}$ | | $6,70 \cdot 10^{-4}$ | | $7,90 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,25 | $1,82 \cdot 10^{-4}$ | | $7,32 \cdot 10^{-4}$ | | $9,31 \cdot 10^{-4}$ | |
| | 0,24 | $1,89 \cdot 10^{-4}$ | | $7,91 \cdot 10^{-4}$ | | $9,30 \cdot 10^{-4}$ | |
| 400 | 0,30 | $3,56 \cdot 10^{-4}$ | $3,32 \cdot 10^{-4}$ | $1,20 \cdot 10^{-3}$ | $1,10 \cdot 10^{-3}$ | $1,29 \cdot 10^{-3}$ | $1,25 \cdot 10^{-3}$ |
| | 0,29 | $3,48 \cdot 10^{-4}$ | | $1,19 \cdot 10^{-3}$ | | $1,28 \cdot 10^{-3}$ | |
| | 0,30 | $3,29 \cdot 10^{-4}$ | | $1,08 \cdot 10^{-3}$ | | $1,22 \cdot 10^{-3}$ | |
| | 0,31 | $2,96 \cdot 10^{-4}$ | | $9,45 \cdot 10^{-4}$ | | $1,19 \cdot 10^{-3}$ | |
| 500 | 0,35 | $5,23 \cdot 10^{-4}$ | $5,21 \cdot 10^{-4}$ | $1,51 \cdot 10^{-3}$ | $1,51 \cdot 10^{-3}$ | $1,61 \cdot 10^{-3}$ | $1,61 \cdot 10^{-3}$ |
| | 0,34 | $5,32 \cdot 10^{-4}$ | | $1,55 \cdot 10^{-3}$ | | $1,65 \cdot 10^{-3}$ | |
| | 0,34 | $5,03 \cdot 10^{-4}$ | | $1,46 \cdot 10^{-3}$ | | $1,57 \cdot 10^{-3}$ | |
| | 0,35 | $5,27 \cdot 10^{-4}$ | | $1,53 \cdot 10^{-3}$ | | $1,63 \cdot 10^{-3}$ | |

Tab. A.28: Stationäre Helium-Permeationsleckageraten der untersuchten Gefahrgutverpackungen mit einem Volumen von ca. 6 L [65] (für 300 mbar: [6])

| Bauart | Δp [mbar] | P_{He} [59] [mbar L cm/(s cm ² bar)] | A [cm ²] | $p_{verp,max}$ [bar] | y_{He} [-] | $q_{He,perm}$ [Pa m ³ /s] |
|--------------|----------------------|--|----------------------|-------------------------|--------------|---|
| St-6L-Fass-1 | 100 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,71 | 1,1 | 0,1 | $4,47 \cdot 10^{-9}$ |
| | 200 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,71 | 1,2 | 0,18 | $8,78 \cdot 10^{-9}$ |
| | 300 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,71 | 1,3 | 0,25 | $1,32 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,71 | 1,4 | 0,3 | $1,71 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,71 | 1,5 | 0,35 | $2,13 \cdot 10^{-8}$ |
| St-6L-Fass-2 | 100 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,71 | 1,1 | 0,1 | $4,47 \cdot 10^{-9}$ |

| | | | | | | |
|--------------|-----|----------------------|-------|-----|------|----------------------|
| | 200 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,71 | 1,2 | 0,18 | $8,78 \cdot 10^{-9}$ |
| | 300 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,71 | 1,3 | 0,25 | $1,32 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,71 | 1,4 | 0,3 | $1,71 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,71 | 1,5 | 0,36 | $2,19 \cdot 10^{-8}$ |
| Ku-6L-Kan-1 | 100 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,97 | 1,1 | 0,21 | $1,41 \cdot 10^{-8}$ |
| | 200 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,97 | 1,2 | 0,31 | $2,27 \cdot 10^{-8}$ |
| | 300 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,97 | 1,3 | 0,35 | $2,77 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,97 | 1,4 | 0,41 | $3,50 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 2,97 | 1,5 | 0,45 | $4,11 \cdot 10^{-8}$ |
| Ku-6L-Kan-2 | 100 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 5,09 | 1,1 | 0,16 | $1,82 \cdot 10^{-8}$ |
| | 200 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 5,09 | 1,2 | 0,25 | $3,09 \cdot 10^{-8}$ |
| | 300 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 5,09 | 1,3 | 0,3 | $4,02 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 5,09 | 1,4 | 0,36 | $5,20 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 5,09 | 1,5 | 0,41 | $6,34 \cdot 10^{-8}$ |
| St-6L-Fass-3 | 100 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 46,65 | 1,1 | 0,1 | $2,57 \cdot 10^{-7}$ |
| | 200 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 46,65 | 1,2 | 0,2 | $5,60 \cdot 10^{-7}$ |
| | 300 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 46,65 | 1,3 | 0,25 | $7,58 \cdot 10^{-7}$ |
| | 400 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 46,65 | 1,4 | 0,3 | $9,80 \cdot 10^{-7}$ |
| | 500 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 46,65 | 1,5 | 0,36 | $1,26 \cdot 10^{-6}$ |
| St-6L-Kan | 100 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 22,37 | 1,1 | 0,14 | $1,72 \cdot 10^{-7}$ |
| | 200 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 22,37 | 1,2 | 0,23 | $3,09 \cdot 10^{-7}$ |
| | 300 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 22,37 | 1,3 | 0,3 | $4,36 \cdot 10^{-7}$ |
| | 400 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 22,37 | 1,4 | 0,37 | $5,79 \cdot 10^{-7}$ |
| | 500 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ | 22,37 | 1,5 | 0,41 | $6,88 \cdot 10^{-7}$ |

Tab. A.29: Stationäre Helium-Permeationsleckageraten der untersuchten Gefahrgutverpackungen mit einem Volumen von ca. 60 L

| Bauart | Δp [mbar] | P_{He} [mbar L cm/(s cm ² bar)] | A [cm ²] | $p_{verp,max}$ [bar] | y_{He} [-] | $q_{He,perm}$ [Pa m ³ /s] |
|--------|-------------------|--|------------------------|----------------------|--------------|--------------------------------------|
|--------|-------------------|--|------------------------|----------------------|--------------|--------------------------------------|

| | | | | | | |
|------------------------|-----|----------------------------|------|-----|------|----------------------|
| St-60L-Fass-1 (G2'') | 100 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,1 | 0,09 | $1,60 \cdot 10^{-8}$ |
| | 200 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,2 | 0,16 | $3,10 \cdot 10^{-8}$ |
| | 300 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,3 | 0,23 | $4,83 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,4 | 0,29 | $6,56 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,5 | 0,35 | $8,48 \cdot 10^{-8}$ |
| St-60L-Fass-2 (G2'') | 100 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,1 | 0,09 | $1,60 \cdot 10^{-8}$ |
| | 200 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,2 | 0,17 | $3,29 \cdot 10^{-8}$ |
| | 300 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,3 | 0,24 | $5,04 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,4 | 0,3 | $6,78 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,5 | 0,35 | $8,48 \cdot 10^{-8}$ |
| St-60L-Fass-2 (G3/4'') | 100 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 0,88 | 1,1 | 0,09 | $7,71 \cdot 10^{-9}$ |
| | 200 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 0,88 | 1,2 | 0,17 | $1,59 \cdot 10^{-8}$ |
| | 300 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 0,88 | 1,3 | 0,24 | $2,43 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 0,88 | 1,4 | 0,3 | $3,27 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 0,88 | 1,5 | 0,35 | $4,09 \cdot 10^{-8}$ |
| Ku-60L-Kan | 100 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ [59] | 6,17 | 1,1 | 0,11 | $7,15 \cdot 10^{-9}$ |
| | 200 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ [59] | 6,17 | 1,2 | 0,19 | $1,35 \cdot 10^{-8}$ |
| | 300 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ [59] | 6,17 | 1,3 | 0,27 | $2,07 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ [59] | 6,17 | 1,4 | 0,33 | $2,73 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $4,50 \cdot 10^{-8}$ [59] | 6,17 | 1,5 | 0,39 | $3,46 \cdot 10^{-8}$ |

Tab. A.30: Stationäre Helium-Permeationsleckageraten der untersuchten Gefahrgutverpackungen mit einem Volumen von ca. 220 L

| Bauart | Δp [mbar] | P_{He} [mbar L cm/(s cm ² bar)] | A [cm ²] | $p_{verp,max}$ [bar] | y_{He} [-] | $q_{He,perm}$ [Pa m ³ /s] |
|---------------------|-------------------|--|----------------------|----------------------|--------------|--------------------------------------|
| St-220L-Fass (G2'') | 100 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,1 | 0,1 | $1,78 \cdot 10^{-8}$ |

| | | | | | | |
|-----------------------------|-----|----------------------------|------|-----|------|----------------------|
| | 200 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,2 | 0,17 | $3,29 \cdot 10^{-8}$ |
| | 300 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,3 | 0,24 | $5,04 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,4 | 0,3 | $6,78 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,20 | 1,5 | 0,35 | $8,48 \cdot 10^{-8}$ |
| St-220L- Fass (G3/4") | 100 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 0,88 | 1,1 | 0,1 | $8,57 \cdot 10^{-9}$ |
| | 200 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 0,88 | 1,2 | 0,17 | $1,59 \cdot 10^{-8}$ |
| | 300 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 0,88 | 1,3 | 0,24 | $2,43 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 0,88 | 1,4 | 0,3 | $3,27 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 0,88 | 1,5 | 0,35 | $4,09 \cdot 10^{-8}$ |
| Ku-220L- Fass (S54x4) | 100 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,35 | 1,1 | 0,1 | $1,97 \cdot 10^{-8}$ |
| | 200 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,35 | 1,2 | 0,19 | $4,07 \cdot 10^{-8}$ |
| | 300 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,35 | 1,3 | 0,25 | $5,81 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,35 | 1,4 | 0,31 | $7,75 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 2,35 | 1,5 | 0,36 | $9,65 \cdot 10^{-8}$ |
| Ku-220L- Fass (S70x6) | 100 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 4,31 | 1,1 | 0,1 | $2,15 \cdot 10^{-8}$ |
| | 200 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 4,31 | 1,2 | 0,19 | $4,45 \cdot 10^{-8}$ |
| | 300 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 4,31 | 1,3 | 0,25 | $6,34 \cdot 10^{-8}$ |
| | 400 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 4,31 | 1,4 | 0,31 | $8,47 \cdot 10^{-8}$ |
| | 500 | $2,13 \cdot 10^{-7}$ [157] | 4,31 | 1,5 | 0,36 | $1,05 \cdot 10^{-7}$ |
| Ku-220L- Fass (Summe) | 100 | | | | | $4,12 \cdot 10^{-8}$ |
| | 200 | | | | | $8,52 \cdot 10^{-8}$ |
| | 300 | | | | | $1,22 \cdot 10^{-7}$ |
| | 400 | | | | | $1,62 \cdot 10^{-7}$ |

| | | | | |
|-----|---|----------------------|----------------------|---|
| 400 | $2,05 \cdot 10^{-6} / 2,34 \cdot 10^{-6}$ | $2,18 \cdot 10^{-6}$ | $1,23 \cdot 10^{-7}$ | $1,35 \cdot 10^{-7} / 1,47 \cdot 10^{-7}$ |
| 500 | $2,46 \cdot 10^{-6} / 2,97 \cdot 10^{-6}$ | $2,67 \cdot 10^{-6}$ | $2,07 \cdot 10^{-7}$ | $1,53 \cdot 10^{-7} / 1,79 \cdot 10^{-7}$ |

Tab. A.35: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Fass-2 [65]

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---|--|--|
| 100 | $2,13 \cdot 10^{-7} / 6,76 \cdot 10^{-7}$ | $5,18 \cdot 10^{-7}$ | $1,78 \cdot 10^{-7}$ | $2,51 \cdot 10^{-7} / 3,36 \cdot 10^{-7}$ |
| 200 | $5,69 \cdot 10^{-8} / 5,30 \cdot 10^{-7}$ | $2,37 \cdot 10^{-7}$ | $2,17 \cdot 10^{-7}$ | $1,42 \cdot 10^{-7} / 1,74 \cdot 10^{-7}$ |
| 300 | $3,59 \cdot 10^{-8} / 5,20 \cdot 10^{-7}$ | $1,73 \cdot 10^{-7}$ | $2,01 \cdot 10^{-7}$ | $9,25 \cdot 10^{-8} / 1,50 \cdot 10^{-7}$ |
| 400 | $1,28 \cdot 10^{-7} / 8,40 \cdot 10^{-7}$ | $3,00 \cdot 10^{-7}$ | $3,06 \cdot 10^{-7}$ | $7,41 \cdot 10^{-8} / 1,49 \cdot 10^{-7}$ |
| 500 | $2,17 \cdot 10^{-7} / 8,75 \cdot 10^{-7}$ | $4,90 \cdot 10^{-7}$ | $2,74 \cdot 10^{-7}$ | $8,55 \cdot 10^{-8} / 1,67 \cdot 10^{-7}$ |

Tab. A.36: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-6L-Kan [65] (Mittelwerte aus [6])

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---|--|--|
| 100 | $1,46 \cdot 10^{-5} / 3,17 \cdot 10^{-5}$ | $2,05 \cdot 10^{-5}$ | $6,56 \cdot 10^{-6}$ | $2,55 \cdot 10^{-6} / 3,15 \cdot 10^{-6}$ |
| 200 | $2,03 \cdot 10^{-5} / 5,23 \cdot 10^{-5}$ | $3,61 \cdot 10^{-5}$ | $1,18 \cdot 10^{-5}$ | $2,02 \cdot 10^{-6} / 3,59 \cdot 10^{-6}$ |
| 300 | $2,39 \cdot 10^{-5} / 1,16 \cdot 10^{-4}$ | $6,83 \cdot 10^{-5}$ | $3,37 \cdot 10^{-5}$ | $1,84 \cdot 10^{-6} / 5,57 \cdot 10^{-6}$ |
| 400 | $1,74 \cdot 10^{-5} / 6,11 \cdot 10^{-4}$ | $2,52 \cdot 10^{-4}$ | $2,82 \cdot 10^{-4}$ | $1,59 \cdot 10^{-6} / 2,68 \cdot 10^{-5}$ |
| 500 | $1,22 \cdot 10^{-5} / 2,40 \cdot 10^{-4}$ | $8,61 \cdot 10^{-5}$ | $9,52 \cdot 10^{-5}$ | $1,29 \cdot 10^{-6} / 1,07 \cdot 10^{-5}$ |

Tab. A.37: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-6L-Kan-1 [65] (Mittelwerte aus [6])

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---|--|--|
| 100 | $2,77 \cdot 10^{-5} / 5,09 \cdot 10^{-5}$ | $3,47 \cdot 10^{-5}$ | $9,60 \cdot 10^{-6}$ | $2,28 \cdot 10^{-6} / 3,22 \cdot 10^{-6}$ |
| 200 | $1,18 \cdot 10^{-5} / 2,77 \cdot 10^{-5}$ | $1,91 \cdot 10^{-5}$ | $7,87 \cdot 10^{-6}$ | $1,27 \cdot 10^{-6} / 1,98 \cdot 10^{-6}$ |
| 300 | $2,25 \cdot 10^{-5} / 8,49 \cdot 10^{-5}$ | $4,24 \cdot 10^{-5}$ | $2,56 \cdot 10^{-5}$ | $1,61 \cdot 10^{-6} / 4,07 \cdot 10^{-6}$ |
| 400 | $1,44 \cdot 10^{-5} / 5,27 \cdot 10^{-5}$ | $3,23 \cdot 10^{-5}$ | $1,39 \cdot 10^{-5}$ | $1,22 \cdot 10^{-6} / 2,73 \cdot 10^{-6}$ |
| 500 | $2,85 \cdot 10^{-5} / 9,48 \cdot 10^{-5}$ | $6,10 \cdot 10^{-5}$ | $3,08 \cdot 10^{-5}$ | $1,71 \cdot 10^{-6} / 4,40 \cdot 10^{-6}$ |

Tab. A.38: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-6L-Kan-2 [65] (Mittelwerte aus [6])

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---|--|--|
| 100 | $1,53 \cdot 10^{-4} / 3,31 \cdot 10^{-4}$ | $2,20 \cdot 10^{-4}$ | $9,61 \cdot 10^{-5}$ | $7,25 \cdot 10^{-6} / 1,38 \cdot 10^{-5}$ |
| 200 | $4,71 \cdot 10^{-4} / 9,91 \cdot 10^{-4}$ | $7,13 \cdot 10^{-4}$ | $2,73 \cdot 10^{-4}$ | $1,90 \cdot 10^{-5} / 3,90 \cdot 10^{-5}$ |

| | | | | |
|-----|---|----------------------|----------------------|---|
| 300 | $4,19 \cdot 10^{-4} / 1,10 \cdot 10^{-3}$ | $7,19 \cdot 10^{-4}$ | $3,05 \cdot 10^{-4}$ | $1,74 \cdot 10^{-5} / 4,43 \cdot 10^{-5}$ |
| 400 | $2,55 \cdot 10^{-4} / 3,80 \cdot 10^{-2}$ | $3,69 \cdot 10^{-3}$ | $3,11 \cdot 10^{-3}$ | $1,11 \cdot 10^{-5} / 3,98 \cdot 10^{-4}$ |
| 500 | $3,37 \cdot 10^{-4} / 6,09 \cdot 10^{-3}$ | $3,31 \cdot 10^{-3}$ | $3,14 \cdot 10^{-3}$ | $1,45 \cdot 10^{-5} / 2,89 \cdot 10^{-4}$ |

Tab. A.39: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-1

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---|--|--|
| 100 | $9,97 \cdot 10^{-8} / 6,41 \cdot 10^{-7}$ | $2,49 \cdot 10^{-7}$ | $2,01 \cdot 10^{-7}$ | $2,48 \cdot 10^{-7} / 3,30 \cdot 10^{-7}$ |
| 200 | $4,78 \cdot 10^{-8} / 4,81 \cdot 10^{-7}$ | $2,87 \cdot 10^{-7}$ | $1,96 \cdot 10^{-7}$ | $1,54 \cdot 10^{-7} / 2,41 \cdot 10^{-7}$ |
| 300 | $3,80 \cdot 10^{-8} / 2,27 \cdot 10^{-7}$ | $1,25 \cdot 10^{-7}$ | $9,28 \cdot 10^{-8}$ | $1,03 \cdot 10^{-7} / 2,27 \cdot 10^{-7}$ |
| 400 | $2,10 \cdot 10^{-7} / 7,77 \cdot 10^{-7}$ | $4,46 \cdot 10^{-7}$ | $2,20 \cdot 10^{-7}$ | $8,81 \cdot 10^{-8} / 1,20 \cdot 10^{-7}$ |
| 500 | $6,70 \cdot 10^{-8} / 3,87 \cdot 10^{-7}$ | $2,54 \cdot 10^{-7}$ | $1,62 \cdot 10^{-7}$ | $7,42 \cdot 10^{-8} / 9,69 \cdot 10^{-8}$ |

Tab. A.40: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-1

| Δp [mbar] | q_{He} (min. /max.) [Pa m ³ /s] | \bar{q}_{He} [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---------------------------------------|--|--|
| 100 | $8,29 \cdot 10^{-9} / 5,32 \cdot 10^{-8}$ | $2,08 \cdot 10^{-8}$ | $1,67 \cdot 10^{-8}$ | $2,14 \cdot 10^{-8} / 2,69 \cdot 10^{-8}$ |
| 200 | $7,57 \cdot 10^{-9} / 7,61 \cdot 10^{-8}$ | $4,60 \cdot 10^{-8}$ | $3,13 \cdot 10^{-8}$ | $2,43 \cdot 10^{-8} / 3,93 \cdot 10^{-8}$ |
| 300 | $8,86 \cdot 10^{-9} / 5,29 \cdot 10^{-8}$ | $2,89 \cdot 10^{-8}$ | $2,13 \cdot 10^{-8}$ | $2,36 \cdot 10^{-8} / 2,68 \cdot 10^{-8}$ |
| 400 | $6,12 \cdot 10^{-8} / 2,27 \cdot 10^{-7}$ | $1,29 \cdot 10^{-7}$ | $6,41 \cdot 10^{-8}$ | $2,48 \cdot 10^{-8} / 3,27 \cdot 10^{-8}$ |
| 500 | $2,34 \cdot 10^{-8} / 1,31 \cdot 10^{-7}$ | $8,76 \cdot 10^{-8}$ | $5,56 \cdot 10^{-8}$ | $2,39 \cdot 10^{-8} / 3,14 \cdot 10^{-8}$ |

Tab. A.41: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-2 (G2"-Verschluss)

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---|--|--|
| 100 | $6,35 \cdot 10^{-8} / 9,67 \cdot 10^{-7}$ | $6,45 \cdot 10^{-7}$ | $3,76 \cdot 10^{-7}$ | $2,98 \cdot 10^{-7} / 3,69 \cdot 10^{-7}$ |
| 200 | $2,31 \cdot 10^{-7} / 6,91 \cdot 10^{-7}$ | $3,53 \cdot 10^{-7}$ | $2,18 \cdot 10^{-7}$ | $1,41 \cdot 10^{-7} / 2,02 \cdot 10^{-7}$ |
| 300 | $8,79 \cdot 10^{-8} / 2,95 \cdot 10^{-7}$ | $1,98 \cdot 10^{-7}$ | $8,52 \cdot 10^{-8}$ | $1,15 \cdot 10^{-7} / 1,24 \cdot 10^{-7}$ |
| 400 | $9,10 \cdot 10^{-8} / 6,90 \cdot 10^{-7}$ | $3,03 \cdot 10^{-7}$ | $2,40 \cdot 10^{-7}$ | $9,00 \cdot 10^{-8} / 1,38 \cdot 10^{-7}$ |
| 500 | $5,06 \cdot 10^{-8} / 8,72 \cdot 10^{-7}$ | $5,11 \cdot 10^{-7}$ | $3,52 \cdot 10^{-7}$ | $8,67 \cdot 10^{-8} / 1,47 \cdot 10^{-7}$ |

Tab. A.42: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-2 (G2"-Verschluss)

| Δp [mbar] | q_{He} (min. /max.) [Pa m ³ /s] | \bar{q}_{He} [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---------------------------------------|--|--|
| 100 | $5,48 \cdot 10^{-9} / 8,38 \cdot 10^{-8}$ | $5,60 \cdot 10^{-8}$ | $3,29 \cdot 10^{-8}$ | $2,56 \cdot 10^{-8} / 3,22 \cdot 10^{-8}$ |

| | | | | |
|-----|---|-----------------------|-----------------------|---|
| 200 | 1,72·10 ⁻⁸ / 1,17·10 ⁻⁷ | 5,86·10 ⁻⁸ | 3,67·10 ⁻⁸ | 2,28·10 ⁻⁸ / 3,21·10 ⁻⁸ |
| 300 | 2,06·10 ⁻⁸ / 6,98·10 ⁻⁸ | 4,69·10 ⁻⁸ | 2,02·10 ⁻⁸ | 2,68·10 ⁻⁸ / 2,87·10 ⁻⁸ |
| 400 | 2,71·10 ⁻⁸ / 2,04·10 ⁻⁷ | 9,05·10 ⁻⁸ | 7,08·10 ⁻⁸ | 2,70·10 ⁻⁸ / 3,91·10 ⁻⁸ |
| 500 | 1,78·10 ⁻⁸ / 3,15·10 ⁻⁷ | 1,82·10 ⁻⁷ | 1,27·10 ⁻⁷ | 2,91·10 ⁻⁸ / 5,16·10 ⁻⁸ |

Tab. A.43: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-60L-Fass-2 (G3/4"-Verschluss)

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---|--|--|
| 100 | 5,39·10 ⁻⁸ / 1,08·10 ⁻⁶ | 4,12·10 ⁻⁷ | 4,21·10 ⁻⁷ | 2,84·10 ⁻⁷ / 3,89·10 ⁻⁷ |
| 200 | 9,84·10 ⁻⁸ / 9,52·10 ⁻⁷ | 4,93·10 ⁻⁷ | 3,68·10 ⁻⁷ | 1,82·10 ⁻⁷ / 2,40·10 ⁻⁷ |
| 300 | 9,85·10 ⁻⁸ / 8,65·10 ⁻⁷ | 3,86·10 ⁻⁷ | 3,26·10 ⁻⁷ | 1,29·10 ⁻⁷ / 1,63·10 ⁻⁷ |
| 400 | 4,07·10 ⁻⁸ / 8,26·10 ⁻⁷ | 3,61·10 ⁻⁷ | 3,42·10 ⁻⁷ | 8,94·10 ⁻⁸ / 1,50·10 ⁻⁷ |
| 500 | 1,11·10 ⁻⁷ / 6,33·10 ⁻⁷ | 2,83·10 ⁻⁷ | 2,45·10 ⁻⁷ | 8,73·10 ⁻⁸ / 1,18·10 ⁻⁷ |

Tab. A.44: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-60L-Fass-2 (G3/4"-Verschluss)

| Δp [mbar] | q_{He} (min. /max.) [Pa m ³ /s] | \bar{q}_{He} [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|---|---------------------------------------|--|--|
| 100 | 4,65·10 ⁻⁹ / 9,37·10 ⁻⁸ | 3,56·10 ⁻⁸ | 3,65·10 ⁻⁸ | 2,45·10 ⁻⁸ / 3,30·10 ⁻⁸ |
| 200 | 1,63·10 ⁻⁸ / 1,55·10 ⁻⁷ | 8,12·10 ⁻⁸ | 6,03·10 ⁻⁸ | 3,00·10 ⁻⁸ / 3,77·10 ⁻⁸ |
| 300 | 2,31·10 ⁻⁸ / 2,06·10 ⁻⁸ | 9,17·10 ⁻⁸ | 7,78·10 ⁻⁸ | 3,01·10 ⁻⁸ / 3,69·10 ⁻⁸ |
| 400 | 1,24·10 ⁻⁸ / 2,44·10 ⁻⁷ | 1,08·10 ⁻⁷ | 1,02·10 ⁻⁷ | 2,71·10 ⁻⁸ / 4,20·10 ⁻⁸ |
| 500 | 4,00·10 ⁻⁸ / 2,23·10 ⁻⁷ | 9,99·10 ⁻⁸ | 8,63·10 ⁻⁸ | 3,11·10 ⁻⁸ / 3,93·10 ⁻⁸ |

Tab. A.45: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), Ku-60L-Kan

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---|--|--|
| 100 | 1,24·10 ⁻⁴ / 2,94·10 ⁻⁴ | 2,03·10 ⁻⁴ | 6,45·10 ⁻⁵ | 9,98·10 ⁻⁶ / 2,95·10 ⁻⁵ |
| 200 | 1,50·10 ⁻⁴ / 5,85·10 ⁻⁴ | 4,19·10 ⁻⁴ | 1,68·10 ⁻⁴ | 1,25·10 ⁻⁵ / 5,86·10 ⁻⁵ |
| 300 | 4,05·10 ⁻⁴ / 1,44·10 ⁻³ | 7,89·10 ⁻⁴ | 3,99·10 ⁻⁴ | 3,59·10 ⁻⁵ / 1,48·10 ⁻⁴ |
| 400 | 5,95·10 ⁻⁴ / 1,33·10 ⁻³ | 1,01·10 ⁻³ | 3,42·10 ⁻⁴ | 5,74·10 ⁻⁵ / 1,48·10 ⁻⁴ |
| 500 | 3,66·10 ⁻⁴ / 5,30·10 ⁻³ | 1,85·10 ⁻³ | 2,01·10 ⁻³ | 3,10·10 ⁻⁵ / 8,28·10 ⁻⁴ |

Tab. A.46: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-220L-Fass (G2"-Verschluss)

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---|--|--|
|-------------------|--|---|--|--|

| | | | | |
|-----|---|----------------------|----------------------|---|
| 100 | $1,07 \cdot 10^{-8} / 2,87 \cdot 10^{-7}$ | $1,46 \cdot 10^{-7}$ | $1,16 \cdot 10^{-7}$ | $2,19 \cdot 10^{-7} / 3,04 \cdot 10^{-7}$ |
| 200 | $5,79 \cdot 10^{-8} / 3,99 \cdot 10^{-7}$ | $2,17 \cdot 10^{-7}$ | $1,36 \cdot 10^{-7}$ | $1,35 \cdot 10^{-7} / 1,76 \cdot 10^{-7}$ |
| 300 | $1,51 \cdot 10^{-7} / 6,76 \cdot 10^{-7}$ | $3,42 \cdot 10^{-7}$ | $2,44 \cdot 10^{-7}$ | $9,70 \cdot 10^{-8} / 1,44 \cdot 10^{-7}$ |
| 400 | $1,31 \cdot 10^{-8} / 3,49 \cdot 10^{-7}$ | $1,58 \cdot 10^{-7}$ | $1,21 \cdot 10^{-7}$ | $8,12 \cdot 10^{-8} / 9,97 \cdot 10^{-8}$ |
| 500 | $8,59 \cdot 10^{-8} / 2,90 \cdot 10^{-7}$ | $1,54 \cdot 10^{-7}$ | $7,38 \cdot 10^{-8}$ | $7,03 \cdot 10^{-8} / 7,87 \cdot 10^{-8}$ |

Tab. A.47: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-220L-Fass (G2^u-Verschluss)

| Δp [mbar] | q_{He} (min. /max.) [Pa m ³ /s] | \bar{q}_{He} [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---------------------------------------|--|--|
| 100 | $9,86 \cdot 10^{-10} / 2,60 \cdot 10^{-8}$ | $1,33 \cdot 10^{-8}$ | $1,04 \cdot 10^{-8}$ | $1,96 \cdot 10^{-8} / 2,73 \cdot 10^{-8}$ |
| 200 | $9,99 \cdot 10^{-9} / 6,82 \cdot 10^{-8}$ | $3,68 \cdot 10^{-8}$ | $2,32 \cdot 10^{-8}$ | $2,32 \cdot 10^{-8} / 2,96 \cdot 10^{-8}$ |
| 300 | $3,61 \cdot 10^{-8} / 1,62 \cdot 10^{-7}$ | $8,14 \cdot 10^{-8}$ | $5,81 \cdot 10^{-8}$ | $2,29 \cdot 10^{-8} / 3,26 \cdot 10^{-8}$ |
| 400 | $3,97 \cdot 10^{-9} / 1,02 \cdot 10^{-7}$ | $4,68 \cdot 10^{-8}$ | $3,55 \cdot 10^{-8}$ | $2,41 \cdot 10^{-8} / 2,82 \cdot 10^{-8}$ |
| 500 | $3,03 \cdot 10^{-8} / 9,87 \cdot 10^{-8}$ | $5,29 \cdot 10^{-8}$ | $2,47 \cdot 10^{-8}$ | $2,37 \cdot 10^{-8} / 2,62 \cdot 10^{-8}$ |

Tab. A.48: Normierte Leckageraten des Deckels (100 % Helium), St-220L-Fass (G3/4^u-Verschluss)

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---|--|--|
| 100 | $1,89 \cdot 10^{-8} / 6,61 \cdot 10^{-7}$ | $2,75 \cdot 10^{-7}$ | $2,55 \cdot 10^{-7}$ | $2,67 \cdot 10^{-7} / 3,31 \cdot 10^{-7}$ |
| 200 | $1,64 \cdot 10^{-8} / 3,70 \cdot 10^{-7}$ | $1,63 \cdot 10^{-7}$ | $1,49 \cdot 10^{-7}$ | $1,37 \cdot 10^{-7} / 1,80 \cdot 10^{-7}$ |
| 300 | $1,17 \cdot 10^{-8} / 6,83 \cdot 10^{-7}$ | $2,07 \cdot 10^{-7}$ | $2,71 \cdot 10^{-7}$ | $7,40 \cdot 10^{-8} / 1,28 \cdot 10^{-7}$ |
| 400 | $3,58 \cdot 10^{-8} / 1,98 \cdot 10^{-7}$ | $9,01 \cdot 10^{-8}$ | $5,93 \cdot 10^{-8}$ | $7,12 \cdot 10^{-8} / 9,35 \cdot 10^{-8}$ |
| 500 | $3,28 \cdot 10^{-8} / 2,47 \cdot 10^{-7}$ | $1,16 \cdot 10^{-7}$ | $7,33 \cdot 10^{-8}$ | $5,89 \cdot 10^{-8} / 8,27 \cdot 10^{-8}$ |

Tab. A.49: Gemessene Leckageraten des Deckels, St-220L-Fass (G3/4^u-Verschluss)

| Δp [mbar] | q_{He} (min. /max.) [Pa m ³ /s] | \bar{q}_{He} [Pa m ³ /s] | Standard-abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|--|---------------------------------------|--|--|
| 100 | $1,79 \cdot 10^{-9} / 6,00 \cdot 10^{-8}$ | $2,53 \cdot 10^{-8}$ | $2,33 \cdot 10^{-8}$ | $2,06 \cdot 10^{-8} / 2,94 \cdot 10^{-8}$ |
| 200 | $2,83 \cdot 10^{-9} / 6,29 \cdot 10^{-8}$ | $2,76 \cdot 10^{-8}$ | $2,54 \cdot 10^{-8}$ | $2,37 \cdot 10^{-8} / 2,99 \cdot 10^{-8}$ |
| 300 | $2,81 \cdot 10^{-9} / 1,64 \cdot 10^{-7}$ | $4,94 \cdot 10^{-8}$ | $6,50 \cdot 10^{-8}$ | $1,77 \cdot 10^{-8} / 2,90 \cdot 10^{-8}$ |
| 400 | $1,08 \cdot 10^{-8} / 5,86 \cdot 10^{-8}$ | $2,67 \cdot 10^{-8}$ | $1,75 \cdot 10^{-8}$ | $2,03 \cdot 10^{-8} / 2,56 \cdot 10^{-8}$ |
| 500 | $1,12 \cdot 10^{-8} / 8,33 \cdot 10^{-8}$ | $3,97 \cdot 10^{-8}$ | $2,45 \cdot 10^{-8}$ | $2,06 \cdot 10^{-8} / 2,71 \cdot 10^{-8}$ |

Tab. A.50: Normierte Leckageraten (Summe beider Deckel, 100 % Helium), Ku-220L-Fass

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) | $\bar{q}_{He,100\%}$ | Standard- | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) |
|-------------------|-----------------------------|----------------------|-----------|---------------------------------|
|-------------------|-----------------------------|----------------------|-----------|---------------------------------|

| | [Pa m ³ /s] | [Pa m ³ /s] | abweichung [Pa m ³ /s] | [Pa m ³ /s] |
|-----|---|------------------------|--------------------------------------|---|
| 100 | 1,94·10 ⁻⁶ / 1,26·10 ⁻⁵ | 6,61·10 ⁻⁶ | 4,66·10 ⁻⁶ | 1,98·10 ⁻⁶ / 2,73·10 ⁻⁶ |
| 200 | 2,02·10 ⁻⁶ / 1,37·10 ⁻⁵ | 7,79·10 ⁻⁶ | 4,46·10 ⁻⁶ | 1,09·10 ⁻⁶ / 2,24·10 ⁻⁶ |
| 300 | 2,78·10 ⁻⁶ / 1,24·10 ⁻⁵ | 7,84·10 ⁻⁶ | 4,06·10 ⁻⁶ | 8,88·10 ⁻⁷ / 1,72·10 ⁻⁶ |
| 400 | 1,46·10 ⁻⁶ / 8,02·10 ⁻⁶ | 4,77·10 ⁻⁶ | 2,78·10 ⁻⁶ | 6,18·10 ⁻⁷ / 1,15·10 ⁻⁶ |
| 500 | 1,36·10 ⁻⁶ / 9,64·10 ⁻⁶ | 4,31·10 ⁻⁶ | 3,38·10 ⁻⁶ | 5,78·10 ⁻⁷ / 1,08·10 ⁻⁶ |

Tab. A.51: Gemessene Leckageraten (Summe beider Deckel), Ku-220L-Fass

| Δp [mbar] | q_{He} (min. /max.) [Pa m ³ /s] | \bar{q}_{He} [Pa m ³ /s] | Standard- abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|---|---------------------------------------|---|---|
| 100 | 2,01·10 ⁻⁷ / 1,31·10 ⁻⁶ | 6,82·10 ⁻⁷ | 4,84·10 ⁻⁷ | 2,03·10 ⁻⁷ / 2,71·10 ⁻⁷ |
| 200 | 3,73·10 ⁻⁷ / 2,51·10 ⁻⁶ | 1,43·10 ⁻⁶ | 8,17·10 ⁻⁷ | 1,98·10 ⁻⁷ / 3,85·10 ⁻⁷ |
| 300 | 7,03·10 ⁻⁷ / 3,13·10 ⁻⁶ | 1,98·10 ⁻⁶ | 1,02·10 ⁻⁶ | 2,17·10 ⁻⁷ / 3,64·10 ⁻⁷ |
| 400 | 4,57·10 ⁻⁷ / 2,50·10 ⁻⁶ | 1,48·10 ⁻⁶ | 8,56·10 ⁻⁷ | 1,89·10 ⁻⁷ / 3,35·10 ⁻⁷ |
| 500 | 4,93·10 ⁻⁷ / 3,45·10 ⁻⁶ | 1,55·10 ⁻⁶ | 1,21·10 ⁻⁶ | 2,04·10 ⁻⁷ / 3,52·10 ⁻⁷ |

Tab. A.52: Normierte integrale Leckageraten der Gesamtverpackung (100 % Helium), St-6L-Kan [65]

| Δp [mbar] | $q_{He,100\%}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] | $\bar{q}_{He,100\%}$ [Pa m ³ /s] | Standard- abweichung [Pa m ³ /s] | $u_{q_{He,100\%}}$ (min. /max.) [Pa m ³ /s] |
|-------------------|---|--|---|---|
| 100 | 1,97·10 ⁻⁵ / 3,12·10 ⁻⁴ | 1,56·10 ⁻⁴ | 1,47·10 ⁻⁴ | 3,15·10 ⁻⁶ / 1,28·10 ⁻⁵ |
| 300 | 1,39·10 ⁻⁴ / 1,97·10 ⁻⁴ | 1,71·10 ⁻⁴ | 2,91·10 ⁻⁵ | 6,64·10 ⁻⁶ / 8,25·10 ⁻⁶ |
| 500 | 1,65·10 ⁻⁴ / 4,21·10 ⁻⁴ | 2,96·10 ⁻⁴ | 1,28·10 ⁻⁴ | 8,15·10 ⁻⁶ / 1,88·10 ⁻⁵ |

