

**Pyrolyse von Metalloxiden und Silikaten
unter Vakuum mit konzentrierter
Solarstrahlung**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Markus Sauerborn

aus

Boppard

Bonn 2005

**Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn**

**Die vorliegende Arbeit wurde
am Sonnenofen der Solarforschung
des Instituts für Technische Thermodynamik
des Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt in Köln
durchgeführt.**

- 1. Referent: P.D. Dr. B. Diekmann**
- 2. Referent: Prof. Dr. H. Palme**
- 3. Referent: Prof. Dr. H. J. Fahr**

Tag der Promotion: 28.02.2005

**Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.**

Erscheinungsjahr 2005

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Technische Thermodynamik, Solarforschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) in Köln und wurde von der Mathematisch- und Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Bonn betreut.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Privatdozent Dr. Bernd Diekmann vom Physikalischen Institut der Universität Bonn sowie Herrn Dr. Andreas Neumann vom Institut für Technische Thermodynamik des DLR, Abteilung Solarforschung, Standort Köln für die Begleitung und Unterstützung dieser Arbeit.

Für die Übernahme des Korreferats und die Unterstützung bei den Probenuntersuchungen danke ich herzlich Herrn Prof. Dr. Palme vom Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Köln.

Auch Herrn Prof. Dr. Fahr vom Physikalischen Institut der Universität Bonn danke ich für die Bereitschaft sich als Korreferats zur Verfügung zu stellen.

Dem Kooperationspartner Herrn Dr. Wolfgang Seboldt, Arbeitsgruppe für Weltraum-Missionen und -Technik des Instituts für Weltraumsimulation des DLR in Köln, danke ich herzlich für die Beteiligung und Unterstützung bei diesem Projekt.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern des Institut für Technische Thermodynamik des DLR in Stuttgart, den Mitarbeitern vom Institut für Raumsimulation des DLR in Köln, den Mitarbeitern vom Institut für Werkstoffforschung des DLR in Köln sowie den Mitarbeitern vom Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Köln für die Beratung und Hilfe bei der Analyse der bestrahlten Proben.

Allen Mitarbeitern der Solarforschung beim DLR in Köln unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Robert Pitz-Paal und Herrn Dr. Karl-Heinz Funken und insbesondere dem Team des Sonnenofens, die mir bei der Durchführung der Arbeit hilfreich zur Seite standen, danke ich herzlich.

Bonn, im Januar 2005

Markus Sauerborn

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	3
Inhaltsverzeichnis	4
Symbole und Abkürzungsverzeichnis	7
Zusammenfassung	9
1 Einleitung	10
2 Grundlagen	14
2.1 Mineralogie des Mondgesteins	14
2.1.1 Mondgestein und Mondstaub	14
2.1.2 Mondstaub-Simulat JSC-1	16
2.2 Pyrolyse von Mineralen unter Vakuum.....	17
2.2.1 Pyrolyse	17
2.2.2 Metallurgische Pyrolyseverfahren unter Vakuum	18
2.2.3 Eigenschaften von Silikatschmelzen	18
2.2.4 Pyrolyse von Mondgestein	20
2.2.4.1 Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff auf dem Mond	20
2.2.4.2 Solarthermische Vakuumpyrolyse	21
2.2.5 Referenzproben für die Pyrolyseexperimente	25
2.2.5.1 Calciumoxid (CaO).....	25
2.2.5.2 Siliziumoxid (SiO ₂)	25
2.2.5.3 Zinkoxid (ZnO)	26
2.3 Sonneneinstrahlung und hochkonzentrierende Solaranlagen	26
2.3.1 Wärmestrahlung.....	26
2.3.2 Sonneneinstrahlung und konzentrierende Solaranlagen auf der Erde.....	27
2.3.3 Sonneneinstrahlung und konzentrierende Solaranlagen auf dem Mond.....	29
2.3.4 Der Hochflussdichte-Sonnenofen des DLR in Köln	30
3 Experimenteller Aufbau	34
3.1 Überblick und Layout	34
3.2 Vakuumkammer und Gasdetektion.....	36
3.2.1 Vakuumkammer und Pumpstände	36
3.2.2 Gasförmige Reaktionsprodukte und Untergrund der Anlage	39
3.2.3 Ausheizen des Rezipienten.....	41
3.2.4 Kühlfalle für Gase und Dämpfe der Pyrolysereaktion	41
3.2.5 Zirkonoxid-Sauerstoffpartialdruck-Sensor	42
3.2.6 Quadrupol-Massenspektrometer	43
3.2.7 Vakuumdruckmesser	44
3.3 Messinstrumente und Datenerfassung.....	45
3.4 Temperaturmessung.....	45
3.4.1 Temperaturmessung am Aufbau.....	45
3.4.2 Temperaturmessung der Proben und Probenhalter mit der IR-Kamera.....	46
3.5 Glaskuppel der Vakuumkammer.....	48
3.6 Wasserkühlung in der Vakuumkammer	50
4 Experimentdurchführung und Auswertung.....	51
4.1 Proben und Probenhalter	52
4.1.1 Pelletproben.....	53
4.1.2 Pulverproben	55
4.2 Verlauf der Experimente	55
4.2.1 Vorversuche mit Pelletproben	55

4.2.2	Pyrolyseexperimente mit Pulverprobe	57
4.3	Auswertung der Versuchsdaten	59
4.3.1	Daten der IR-Kamera	59
4.3.2	Daten des Quadrupol-Massenspektrometers	59
4.4	Durchführung und Auswertung der mineralogischen Untersuchungen	63
4.4.1	Probenvorbereitung für die mineralogischen Untersuchungen	63
4.4.2	EDX-Analysen	65
4.4.3	Elektronenstrahl-Mikrosonde	66
5	Ergebnisse und Diskussion	67
5.1	Detaillierte Auswertung der einzelnen Bestrahlungsversuche	67
5.1.1	Versuche ohne Proben	68
5.1.2	CaO	70
5.1.3	SiO ₂	73
5.1.4	ZnO	76
5.1.5	MS1	79
5.1.6	MS2	85
5.1.7	MS4	91
5.1.8	MS5	96
5.2	Bilanz der Versuchs- und Untersuchungsergebnisse	103
5.2.1	Untersuchungsbilanz der Temperaturverläufe und Gasanalysen	104
5.2.2	Mineralogische Untersuchungen	107
5.3	Verhalten verschiedener Komponenten der Anlage	109
5.3.1	Glaskuppel	110
5.3.2	Probenhalter	110
5.3.3	Kühlfalle	113
6	Resümee und Ausblick	114
7	Anhang	117
7.1	Geo- und Mineralogie des Mondgesteins	117
7.1.1	Evolution des Mondes	117
7.1.2	Vulkanismus, Magma und Vulkangestein	120
7.1.3	Wichtige Minerale des Mondgesteines	122
7.1.4	Mineralogische Untersuchung von magmatischen Gesteinen	124
7.2	Grundlagen der Vakuumtechnik für die Pyrolyseexperimente	124
7.2.1	Mittlere freie Weglänge	124
7.2.2	Desorption, Sorption	126
7.2.3	Leckrate eines Vakuumaufbaus	127
7.3	Hochtemperaturwerkstoffe	127
7.3.1	Metalle	128
7.3.2	Keramik	130
7.3.3	Glas	131
7.4	Messinstrumente	132
7.4.1	Temperaturmessung	132
7.4.1.1	Kontaktsensoren	132
7.4.1.2	Wärmestrahlungssensoren	133
7.4.1.3	Pyrometer und IR-Kamera	133
7.4.2	Drucksensoren	135
7.4.2.1	Wärmeleitungs-Vakuummeter nach Pirani	136
7.4.2.2	Kaltkathoden-Messröhre nach Penning	136
7.4.2.3	Glühkathoden-Messröhre nach Bayard-Alpert	136
7.4.3	Quadrupol-Massenspektrometer	137
7.4.3.1	Aufbau eines QMS	137
7.4.3.2	Kalibrierung des QMS	139

7.4.4 Mineralogische Analysen	140
7.4.4.1 Röntgen-Pulver-Diffraktometrie	140
7.4.4.2 Röntgenfluoreszenzanalyse	141
7.4.4.3 Raster-Elektronenmikroskop	142
7.4.4.4 Energiedispersive-Röntgenanalyse	144
7.4.4.5 Elektronenstrahl-Mikrosonde	144
7.4.4.6 Qualitative und quantitative Analyse	145
7.4.4.7 Sauerstoffbilanzierung	145
Literatur- und Quellenverzeichnis	146

Symbole und Abkürzungsverzeichnis

Symbole

α	Absorptionsfaktor	[-]
$\alpha_{\text{Spiegel1}}, \alpha_{\text{Spiegel2}}$	Absorptionsfaktor verschiedener Spiegel	[-]
c	Lichtgeschwindigkeit = $2,998 \cdot 10^8$	[m/s]
d	Teilchendurchmesser	[m]
d_N	Abstand zwischen den Netzebenen eines Kristalls	[m]
Δt	Zeitintervall	[s]
ε	Emissivitätsfaktor	[-]
$\varepsilon_{\text{IR-Kamera}}$	Emissivitätsfaktoreinstellung an der IR-Kamera	[-]
$\varepsilon_{\text{Probe}}$	Emissivitätsfaktor der Probe	[-]
F	Faraday-Konstante = $9,648455 \pm 27 \cdot 10^{-6}$	[C/mol]
h	Plancksches Wirkungsquantum = $6,626 \cdot 10^{-34}$	[Js]
k	Boltzmann-Konstante = $1,381 \cdot 10^{-23}$	[J/K]
λ	Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung	[m]
λ_R	monochromatischer Röntgenstrahlung	[m]
λ_W	Wärmeleitfähigkeit	[W/mK ⁴]
ℓ	mittlere freie Weglänge eines Gasteilchens	[m]
$L(\lambda, T)$	spektrale Strahldichte pro Raumwinkel	[W/m ³ sr]
L_G	spektrale Strahldichte eines realen Strahlers mit T_G	[W/m ³ sr]
L_{SW}	spektrale Strahldichte eines schwarzen Körpers	[W/m ³ sr]
M	Masse eines Gasteilchens	[u]
M_λ	Abstrahlleistung in die Halbraumsphäre über einer Abstrahlfläche	[W/m ²]
$M_{\lambda, \text{Sol}}$	Abstrahlleistung der Sonnenoberfläche (5770 K)	[W/m ²]
η	Viskosität	[Ns/m ²]
n	Teilchenanzahldichte	[1/mol]
nN	Anzahl der Netzebenen / ganze Zahl	[-]
N	Gesamtteilchenanzahl eines Gases	[-]
Ne	Vielfache der Elementarladung e	[-]
R	Molare Gaskonstante = $8,31441 \pm 26 \cdot 10^{-5}$	[J/(molK)]
p_{end}	erreichter Enddruck beim Abpumpen einer Vakuumpumpe	[mbar]
p_L	atmosphärischer Luftdruck	[mbar]
$p_{\text{O}_2} (\text{Luft})$	Partialdruck des Sauerstoffs an der Bezugselektrode	[mbar]
$p_{\text{O}_2} (\text{Messgas})$	Partialdruck des Sauerstoffs an der Messelektrode	[mbar]
Q_L	Leckrate	[mbar·l/s]
S_{eff}	effektive Saugleistung einer Vakuumpumpe	[l/s], [m ³ /h]
τ	Transmissionsfaktor	[-]
τ_{optisch}	Transmissionsfaktor des optischen Systems der IR-Kamera	[-]
τ_{Glas}	Transmissionsfaktor einer Glasscheibe	[-]
T	Temperatur	[K]
T_G	Gegenstandstemperatur	[K]
T_{max}	maximale Temperatur	[K]
U	Angelegte Zellspannung am Zirkonoxidsensor	[mV]
v	Geschwindigkeit eines Gasteilchens	[m/s]
V	Gasvolumen	[m ³]
ϑ	Beugungswinkel	[°]

Abkürzungsverzeichnis

AM	Maß für die Wegstrecke und Verlustgröße von direkter Sonneneinstrahlung bis zum Erdboden (engl.: Air Mass)
CVD	Vakuumbedampfungsverfahren (engl.: Chemical Vapour Deposition)
DLR	Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt e.V.
EDX	Energiedispersive-Röntgenanalyse (engl.: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EM	elektromagnetisch
EMPA	Elektronenstrahl-Mikrosonde (engl.: Electron Microprobe Analysis)
FV	Feinvakuum
GV	Grobovakuum
HV	Hochvakuum
IR	infrarot
IR-Kamera	Infrarot-Kamera
JSC-1	Johnson-Space-Center Lunar Soil Simulant 1
NASA	National Aeronautics and Space Administration of the U.S.A.
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer (engl.: Quadruple Mass Spectrometer)
RE	Rückstrahlelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse (engl.: XRF: X-ray Fluorescence Analysis)
RGA	Restgasanalysator (engl.: Residual Gas Analyser)
SE	Sekundärelektronen
SEV	Sekundärelektronen Vervielfältiger (engl.: SEM: Secondary Electron Multiplier)
UHV	Ultrahoch-Vakuum
XRD	Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (engl.: X-ray Powder Diffractometer)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit am Sonnenofen des DLR in Köln wurde untersucht, ob eine solarthermische Hochtemperaturpyrolyse von Mondgestein oder anderen Gesteinen im Vakuum prinzipiell möglich ist und welche Anforderungen sich hieraus an eine entsprechende Prozessanlage ergeben. Konkret wurde geprüft, ob sich, wie in theoretischen Studien vorgeschlagen, Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 1200 bis 1700 °C aus Mondstaub (Regolith) für die Raumfahrt gewinnen lässt [Sen 89].

Für die Pyrolyseexperimente wurde das basaltische Mondstaub-Simulat JSC-1 der NASA verwendet, das weitreichende Übereinstimmung mit Mare-Regolith besitzt, einem glasreichen Gesteinsstaub von den Ebenen des Mondes. Außerdem wurden zum Vergleich einige einfache Oxide (Siliziumoxid, Kalziumoxid, Zinkoxid) bestrahlt.

Die Proben wurden in einer speziell entwickelten Hochvakuumanlage mit dem konzentrierten Sonnenofenstrahl aufgeheizt. In der Hochtemperaturphase ($T > 1000$ °C) schäumte die silikatische Schmelze des Mondstaubs kräftig auf und erstarrte hauptsächlich zu Basaltglas mit vielen eingeschlossenen Gasblasen. Während der Bestrahlungen wurde die Probentemperatur mit einer IR-Kamera aufgenommen und das Verhalten u. a. des Sauerstoffpartialdrucks bzw. der Gaschemie innerhalb der Vakuumkammer mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) überwacht. Metallische und suboxide Dämpfe und Spritzer der Probenschmelze wurden für spätere Analysen auf einer Kühlfalle ($T < 800$ °C) in der Nähe der Probe aufgefangen.

Temperaturbeobachtungen und Gasanalysen zeigten, dass die Proben bei den Versuchen mit Mondstaub-Simulat i. d. R. zunächst bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1300 °C durchgehend schmolzen, und ab ca. 1425 °C eine Freisetzung von O_2 einsetzte. Ein Vergleich mit Referenzexperimenten in der Versuchsanlage zeigte, dass dieser Sauerstoff von dem bestrahlten, basaltischen Mondstaub-Simulat stammte.

Die bestrahlten Proben aus Mondstaub-Simulat wurden mit Rasterelektronenmikroskop, Energiedispersive-Röntgenanalyse, Elektronenstrahl-Mikrosonde, Röntgen-Pulver-Diffraktometrie und Röntgen-Fluoreszenz-Analyse untersucht. So wurde festgestellt, dass schon durch eine kurze Hochtemperaturphase ($T > 1000$ °C für ca. 1 min; mit maximale $T > 1400$ °C) ein Großteil der volatilen Elemente Na, K, und P aus der Schmelze ausgetrieben wurde. Auch der Sauerstoffanteil hatte sich bei allen bestrahlten Proben nachweislich verringert. In einer teilweise auskristallisierten Probe wurden zusätzliche Hinweise auf metallisches Eisen gefunden, was als ein entscheidendes Indiz für eine Reduzierung der Basaltschmelze darstellt. Die Ergebnisse der Gasanalysen und der mineralogischen Untersuchungen der bestrahlten Proben zeigen, dass die solarthermische Vakuumpyrolyse eine mögliche Verfahrenstechnik darstellt, die für die Sauerstoffgewinnung auf dem Mond einsetzbar ist.

1 Einleitung

Die erste bemannte Mondlandung am 20.07.1969 gehört zu den bedeutendsten wissenschaftlichen und technischen Errungenschaften des 20sten Jahrhunderts. Im Verlauf dieses politisch motivierten Höchstleistungswettbewerbs zwischen den USA und der Sowjetunion wurden zahlreiche Schlüsseltechnologien entwickelt, ohne die z. B. die Satellitentechnik von heute nicht möglich wäre. Diese neue technische Disziplin, die Raumfahrttechnik, entwickelte sich in den Hightech-Industrienationen seither zu einem wichtigen wirtschaftlichen Faktor, der viele Arbeitsplätze sichert.

Auch die Entwicklungen in der Energietechnik eröffneten im vergangenen Jahrhundert neue Perspektiven. Die Bereitstellung und effiziente Ausnutzung von Energieressourcen war in der Menschheitsgeschichte schon seit der Entdeckung des Feuers immer ein Schritt in eine neue wirtschaftliche Wachstumsphase. So führten auch im 20sten Jahrhundert zahlreiche Innovationen im Bereich der Energietechnik zu beachtlichen Entwicklungen. Sie halfen das Wirtschaftswachstum zu festigen und damit den allgemeinen Lebensstandard nachhaltig zu verbessern. Umgekehrt kann allerdings eine deutliche Energieverknappung, wie immer wieder zu beobachten ist, zur einschneidenden Depression der gesamten Wirtschaft führen. Bei steigendem Energiebedarf bzw. Wettbewerb um die vorhandenen Ressourcen wird der Einsatz von neuer Energietechnik sowie vorab deren Entwicklung ein notwendiger Schritt für die Gewährleistung eines zukünftigen Wirtschaftswachstums sein. Das größte Entwicklungspotential in naher Zukunft hat hierbei vor allem der Bereich der erneuerbaren Energien.

Schon in der Vergangenheit verbanden einige erfolgreiche Projekte die Forschungsbereiche Raumfahrttechnik und erneuerbare Energien. Verschiedene technische Fortschritte in der Photovoltaik und Brennstoffzellentechnik wurden durch Entwicklungen für Raumfahrtmissionen erreicht.

Wesentliches Ziel der hier besprochenen Arbeit über „die Pyrolyse von Metalloxiden und Silikaten unter Vakuum mit konzentrierter Solarstrahlung“ war es, einen Prozess zu untersuchen, mit dem auf dem Mond in großen Mengen freier Sauerstoff produziert werden kann. Bei dieser solarthermischen Vakuumpyrolyse wird Sauerstoff durch thermische Zersetzung von Mondstaub freigesetzt. Die erforderliche Wärmeenergie wird hierbei von hochkonzentriertem Sonnenlicht geliefert, das von einem Sonnenofen bereitgestellt wird. Der Hochflussdichte-Sonnenofen des DLR in Köln, der bei den Experimenten dieser Arbeit eingesetzt wurde, ist eine solche konzentrierende Anlage, die die Direkteinstrahlung des Sonnenlichtes durch ein Spiegelsystem in einem Fokus bis zu einem Faktor von 5000 bündelt und bei voller Bestrahlung Probentemperaturen von rund 2500 °C erreicht [NeGr 96] [Sa 00]. Die Anlage wurde bisher hauptsächlich zur Erforschung solarthermischer Energiegewinnung oder solarchemischer Verfahren genutzt.

Die hier untersuchte solarthermische Vakuumpyrolyse lässt sich somit als weiteres interessantes Element in die Schnittmenge zwischen Raumfahrt und erneuerbare Energien einordnen. Durch die Entwicklung dieses Prozessverfahrens könnten im Weltall kostengünstige Ressourcen für die Raumfahrt erschlossen werden [Koel 88] [Ing 01]. Auf der Erde wäre es dagegen möglich diese Verfahrenstechnik, für die Metallgewinnung aus Erzen oder im Bereich des Metallrecyclings [Ale 03] zu nutzen. Sie könnte auch zur Werkstoffveredelung eingesetzt werden. Mit diesem Know-how und den neu entwickelten Anlagen könnten konventionelle Verfahren abgelöst werden, die heute noch fossile Energie in großen Mengen verbrauchen. Eventuell ließen sich damit sogar Mineralvorkommen verwerten, deren Abbau bisher aus ökonomischen Gesichtspunkten unrentabel war. Auf diesem Gebiet gibt es einige sehr Erfolg versprechende Studien [GuSt 02] [MeBo 03].

Für die Raumfahrt sind Sauerstoffvorkommen im Weltall interessante Ressourcen, da Sauerstoff in der Raumfahrt als Treibstoffkomponente in Antriebssystemen zum Einsatz kommt und für die Lebenserhaltungssysteme bemannter Missionen verwendet wird. Der Hauptumsatz des Atmungssystems bei solchen bemannten Raumflügen wird allerdings über Recycling aus der verbrauchten Luft gedeckt, so dass nur Verluste durch Leckagen oder verschiedene Oxidationsprozesse ausgeglichen werden müssen.

In Antriebsstufen großer Raketen wird oft ein Treibstoffgemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff verwendet. Der Sauerstoffbedarf für die Antriebssysteme ist dabei deutlich höher als der

der Lebenserhaltungssysteme. So kann beispielsweise der Gewichtsanteil des Treibstoffs einer solchen Rakete, die zum Mond fliegen soll, 80 % der Gesamtmasse, bei einem Gewichtsverhältnis von 6:1 zwischen Sauerstoff und Wasserstoff betragen [ReLi 94] [Koen 98]. Bei Missionen, die weit von der Erde wegführen, wie eine Forschungsstation auf dem Mond oder eine bemannte Marsmission, würde eine extraterrestrische Gewinnung von Sauerstoff Sicherheit in der Versorgung mit sich bringen. Deshalb ist die Forschung nach solchen Quellen ein erster logischer Schritt für zukünftige Projekte; so gesehen also eine Schlüsseltechnologie für die bemannte Raumfahrt [Koel 88] [KoLo 97] [ReLi 94].

Die Aufbereitung des Sauerstoffs aus Mondgestein würde bei solchen Projekten außerdem eine zusätzliche Kostenreduktion ermöglichen. Die Ladung der aufwendigen und teuren Versorgungsflüge von der Erde könnte verringert werden bzw. ganze Transporte könnten wegfallen. Konzepte einer solchen Nachschubquelle von Sauerstoff auf dem Mond sind verschiedentlich untersucht worden [SeLi 93] [NAS 89] [ESA 94].

Eine Quelle für den Sauerstoff wäre der Mondstaub, auch Regolith genannt. Er bedeckt die Mondoberfläche und ist an vielen Stellen etliche Meter dick. Er besteht aus einer Mischung von basaltischem Glas und Mineralien aus Silikaten und Metalloxiden. Das Pulvergestein ist für die Produktion von Sauerstoff interessant, weil dessen Anteil in gebundener Form bis zu 45 Gew.% beträgt. Da Regolith außerdem sehr locker ist, lässt er sich relativ leicht abbauen. Diese bequeme Bergung des Ausgangsmaterials sowie der hohe Sauerstoffanteil sind gute Voraussetzungen für ein Pyrolyseverfahren.

Schon in den 50er Jahren wurde untersucht wie extraterrestrische Ressourcen genutzt werden könnten [Tho 51] [Awd 54]. In Studien wurde bereits vor der ersten Mondlandung über eine mögliche Gewinnung von Sauerstoff und anderen Produkten aus Mondgestein diskutiert. Nach den Analysen der vom Mond mitgebrachten Gesteinsproben war deren Zusammensetzung genauer bekannt und so konnten verschiedene Experimente mit Mondgestein-Simulat unternommen werden. In mehreren dieser Projekte wurde auf sehr unterschiedliche Weise versucht, Sauerstoff zu gewinnen.

Anfang der Neunziger Jahre war das Interesse an solchen Verfahren seitens der großen Raumfahrtagenturen sehr hoch. Es gab zahlreiche Untersuchungen zu diesem Thema. Unter anderem wurde eine theoretische Studie zur solarthermischen Vakuumpyrolyse von der NASA in Auftrag gegeben. In dieser Studie wurden mit Hilfe von Simulationen verschiedene Rahmenbedingungen für diesen Prozess ausgearbeitet. So wurden z. B. die Vakuumdampfdrücke der wichtigsten Metalloxide für die Gewinnung von Sauerstoff berechnet. Diese und andere theoretischen Untersuchungen wurden jedoch bisher nicht experimentell mit konzentriertem Sonnenlicht und vergleichbaren basaltischen Proben überprüft [Sen 89] [Sen 93] [Ste 85].

Da in den Simulationen bezüglich des Ausgangsmaterials Näherungen gemacht werden mussten, konnten die ermittelten Daten keinen idealen Prozessarbeitspunkt für den realen Ausgangsstoff definieren. Die Rahmenbedingungen, die die Studien für einen solchen Pyrolyseprozess vorschlugen, blieben deshalb relativ ungenau. So wurde für einen Prozess mit Mare-Regolith ein Arbeitsbereich zwischen 1200 bis 1900 °C vorgeschlagen, bei dem in einem abgeschlossenem System (ohne Abpumpen) ein Sauerstoffpartialdruck von etwa 0,01 bis 0,1 mbar erreichbar wäre (z. Vgl. Erdatmosphäre: ca. 210 mbar) [Sen 93]. Um größere Rekombinationsraten zu verhindern, die die Sauerstoff- und etwaige Metallausbeute verringern würden, sollte die Schmelze am Prozessende schnell abgekühlt werden. Auch Kühlfallen über der ausdampfenden Schmelze, die Metall- und Suboxid-Dämpfe abfangen und passivieren, kombiniert mit Vakuumpumpen, die den freien Sauerstoff abpumpen, würden in gleicherweise die Ausbeute steigern. Die Kühlflächen müssten für die Kondensation, und um Reoxidation zu verhindern, eine Temperatur von 500 – 800 °C aufweisen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die solarthermische Vakuumpyrolyse von Mondstaub durch Experimente am Sonnenofen des DLR zu verifizieren. Dabei wurden die Ergebnisse der angesprochenen theoretischen Studie als Verfahrensansatz verwendet. Es war also ein experimenteller Aufbau zu entwickeln, in dem unter Hochvakuumbedingungen mineralische Proben bei Bestrahlungsversuchen mit konzentriertem Sonnenlicht auf Hochofentemperaturen erhitzt werden sollten. Dies war eine besondere Herausforderung, da hierbei erstmals Hochvakuumexperimente noch dazu mit Probentemperaturen über 1500 °C am Sonnenofen

des DLR in Köln durchgeführt wurden. Die Erfahrungen dieser Experimente bildeten somit auch die Grundlagen für nachfolgende mineralogische Vakuumuntersuchungen und Welt-raumsimulationen des Sonnenofens.

Der Verlauf der vorliegenden Arbeit gliederte sich in verschiedene Abschnitte, die grob im Organigramm der Abbildung 1.1 dargestellt sind. Im ersten Teil wurde die Versuchsapparatur entwickelt, die primär aus einer Vakuumkammer mit Glaskuppel als Eintrittsfenster für die Einkopplung des Sonnenofenstrahls sowie einem geeigneten Innenaufbau für das Halten der aufgeheizten Proben bestand. Diese Kammer wurde mit einer komplexen Messapparatur für die Bestrahlungsexperimente im Sonnenofen installiert. Über verschiedene Vortests wurde die Anlage verbessert und ausgebaut.

Bei den hier diskutierten Versuchen wurden neben einem Mondstaub-Simulat auch verschiedene Referenzproben in der Vakuumanlage bestrahlt. Durch diese Vergleichstests wurden u. a. unterschiedliche Anlageneffekte sichtbar.

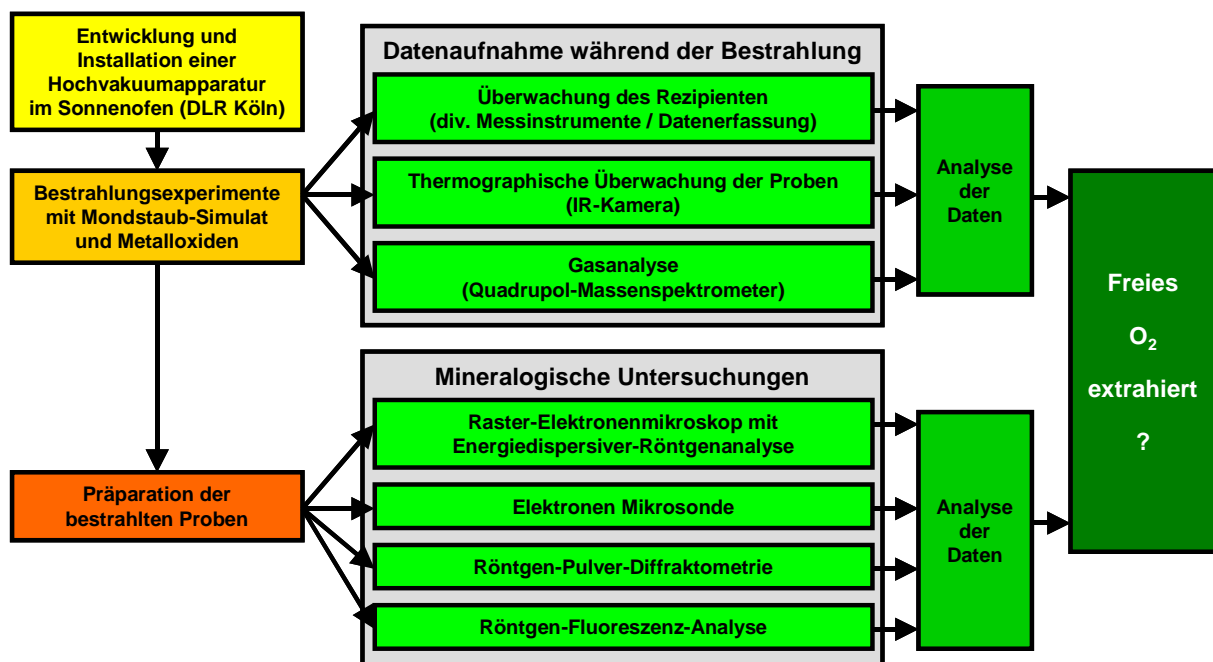


Abbildung 1.1: Organigramm zur methodischen Vorgehensweise beim Experiment und beim Nachweis der Sauerstoffgewinnung.

Um die Freisetzung von Sauerstoff festzustellen, wurden zwei unterschiedliche Wege eingeschlagen, die im Organigramm (Abbildung 1.1) genauer aufgeführt sind. Eine erste direkte Analyse wurde während der Experimente mit einer Gasmassenuntersuchung (Quadrupol-Massenspektrometer) durchgeführt. Neben Sauerstoff wurden gleichzeitig verschiedene andere Restgase detektiert, um die Veränderungen der wichtigsten Gaspartialdrücke festzuhalten, die Einfluss auf den O₂-Partialdruck haben könnten. Außerdem wurde die Temperaturverteilung der Proben während der Bestrahlung mit einer IR-Kamera aufgenommen. Die ausgewerteten und miteinander verglichenen Daten gaben so einen Einblick in die Prozessverläufe innerhalb der Proben.

Der zweite Weg, die Pyrolyse nachzuweisen, bestand darin, einen Sauerstoffverlust an Hand der übriggebliebenen bestrahlten Proben nachzuweisen. Hierzu wurden diese Proben nach den Experimenten entsprechend präpariert, um sie mit verschiedenen mineralogischen Untersuchungsverfahren analysieren zu können. Die Daten der bestrahlten Proben wurde mit denen des unbehandelten Ausgangsmaterials verglichen, so dass Veränderungen festgestellt werden konnten.

Durch die beiden Nachweisewege konnte so abschließend die Pyrolyse festgestellt werden. Da auch zahlreiche verfahrenstechnische Aspekte zur Problem- und Fragestellung der Arbeit gehörten, wurde zur Qualifikation und Quantifizierung des Aufbaus, dem zweiten Teil der Arbeit, verschiedene Anlagenwerte wie Druck und Temperatur aufgenommen, die das Verhalten des Versuchsaufbaus während der Bestrahlung charakterisieren.

Im nachfolgenden Kapitel 2 werden zunächst die wichtigsten Grundlagen über die Mineralogie des Mondes, die Pyrolyse von Mineralen unter Vakuum sowie die Sonneneinstrahlung und hochkonzentrierende Solaranlagen beschrieben. Weitere Informationen zum Mond, zur verwendeten Anlagentechnik und zu mineralogischen Untersuchungen wurden im Anhang (Kapitel 7) zusammengestellt.

In Kapitel 3 wird der Versuchsaufbau mit seinen verschiedenen Anlagenkomponenten besprochen. Während die verschiedenen Versuchsreihen und der allgemeine Versuchsablauf im ersten Teil des Kapitels 4 beschrieben wird, wird die Methodik der Datenauswertung im zweiten Teil erläutert. Danach werden die Untersuchungsergebnisse der einzelnen Versuche und eine Gesamtauswertung in Kapitels 5 diskutiert. Dort werden auch die Erfahrungswerte über die wichtigsten Bestandteile der Anlage erläutert. In Kapitel 6 wird abschließend ein Resümee der Versuche gezogen und ein Ausblick auf die weiterführende Forschung gegeben.

2 Grundlagen

Diese Arbeit hat einen interdisziplinären Charakter und umfasst mehrere Bereiche der Naturwissenschaften und Technik:

- Astronomie (Planetologie und Kosmochemie)
- Mineralogie (Vulkanologie und Schmelzchemie)
- Raumfahrttechnik
- Pyrolyse (Festkörperchemie, Schmelztechnik, Verfahrenstechnik)
- Strahlenphysik (thermische Strahlung, Solarstrahlung, atmosphärische Einflüsse)
- Lineare Optik (konzentrierende Solaranlagen, bildgebende Optik)
- Vakuumtechnik (Anlagenbau, Pumpentechnik, Druckmessung, etc.)
- Hochtemperaturwerkstoffe (Metalle und Keramik)
- Glasbau (Statik, Charakteristik verschiedenster Gläser)
- Temperaturmesstechnik (Berührungssensorik und Thermographie)
- Gasanalyse (Quadrupol-Massenspektrometer, Zirkonoxid-Sauerstoffpartialdruck-Sensor)
- Mineralogische Untersuchungsmethoden (Rasterelektronenmikroskop, Elektronenstrahl-Mikrosonde, Energiedispersive-Röntgenanalyse, Röntgenfluoreszenzanalyse, Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, optische Mikroskopie)

Ähnlich verschieden sind die Forschungsbereiche der beteiligten Institute. Bis zu dieser Arbeit gab es deshalb auch nur wenige inhaltliche Schnittpunkte. So war zahlreiches nötiges Detailwissen (Mess- und Hochvakuumtechnik, Arbeits- und Probenmaterialien, etc.) für die solare Energietechnik in Köln Neuland.

Um den Rahmen der eigentlichen Arbeit nicht zu sprengen, wurden die wesentlichen Grundlagen zur verwendeten Gerätetechnik im Anhang bearbeitet. Diese Beschreibungen sind zwar allgemein gehalten, enthalten aber auch spezielle Detailinformationen, die für die Pyrolyseexperimente und deren Auswertung interessant sind. Das gilt insbesondere auch für die Abschnitte über das Quadrupol-Massenspektrometer und die mineralogischen Analysen.

2.1 Mineralogie des Mondgesteins

Der zentrale Gegenstand dieser Arbeit ist die Vakuumpyrolyse von Mondstaub. Um die Prozessreaktionen, die Kristallisierungen in der Schmelze beim Abkühlen und schließlich die Ergebnisse der Mineralanalysen besser verstehen zu können, ist zunächst ein umfassender Überblick über die Natur des hauptsächlich untersuchten Ausgangsmaterials - dem Mond-Regolith - nötig. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels wird die Zusammensetzung eines basaltischen Regoliths der Mondebenen mit der des benutzten Mondstaub-Simulats verglichen.

Weitere Informationen zur Herkunftsgeschichte des Mondes, der Genese der Mondgesteine, grundlegende Kenntnisse in Vulkanismus und Magma werden im Anhang Kapitel 7.1 eingehender erläutert. Dort werden außerdem einige Minerale des Mondes, die für diese Arbeit wichtig sind, vorgestellt.

2.1.1 Mondgestein und Mondstaub

Insgesamt 2.200 einzelne Proben Mondgestein von 6 verschiedenen Landeplätzen wurden bei den Apollo-Missionen zwischen 1969 und 1972 eingesammelt. Die Proben bestehen aus Felsgestein, kleineren Steinen, Sand, Staub und Bohrkernen. Das gesamte Material wurde in 97000 katalogisierte Proben für die wissenschaftliche Untersuchung zerlegt. Im Zuge der sowjetischen Luna-Missionen wurden zwischen 1970 und 1976 weitere 310 g Mondmaterial von 3 weiteren Landeplätzen zur Erde gebracht. Insgesamt wurden im Verlauf der Apollo- und Lunaprogramme 382 kg Mondgestein geborgen. Die sehr intensiven Untersuchungen dieser Proben lieferten einen Großteil des detaillierten Wissens von heute über den Mond [HeVa 91]. Weitere neue Erkenntnisse, insbesondere über die großflächige Zusammensetzung des Mondes, wurden auch im Verlauf des letzten Jahrzehnts über Fernanalysen bei Orbitermissionen (z. B. Clementine, Lunar Prospector) mit unterschiedlichen Messgeräten gesammelt.

Die Mondoberfläche ist in Gebiete mit großen Ebenen (Mare-Regionen) und Gebirgen (Hochland-Regionen) unterteilt, deren Entstehungsgeschichte und Zusammensetzung im Anhang Kapitel 7.1 erläutert wird. Der Großteil der Oberfläche ist heute von losen felsigen Gesteinsbrocken aus Meteoriteneinschlägen und feinem Staub bedeckt. Dieses Gemisch aus Glas und Mineralen, das Regolith genannt wird, besteht in den Maria hauptsächlich aus basaltartigem Vulkangestein mit zahlreichen Pyroxenen und Plagioklase, während es in den Gebirgen hauptsächlich Anorthosit-Gestein mit Plagioklase enthält. Die Schichtdicke dieses Trümmerstaubes variiert zwischen 4 bis 5 m in den Mare-Regionen und 10 bis 15 m in den Hochland-Regionen [HeVa 91]. In Tabelle 2.1 sind verschiedene Regolith-Proben aus unterschiedlichen Regionen des Mondes nach elementarer Zusammensetzung der Hauptelemente aufgelistet, während in Abbildung 2.1 der Chemismus zweier exemplarischer Proben des Mare- und Hochland-Regoliths miteinander verglichen werden.

Tabelle 2.1: Atomare Zusammensetzung verschiedener Mondstaubproben unterschiedlicher Mondmissionen und -regionen (in Gew.%) [HeVa 91].

Element	Hochland-Region		Mare-Region	
	Apollo 14	Apollo 16	Apollo 12	Luna
O	45,0	45,0	43,0	43,0
Si	22,5	21,1	21,8	19,9
Al	9,3	14,2	7,2	8,1
Ca	7,9	11,1	7,2	8,9
Na	0,5	0,4	0,4	0,3
Mg	5,5	3,6	5,8	5,3
Fe	8,1	4,3	12,1	13,0
Ti	1,0	0,4	1,6	2,0
übrige	0,3	1,0	0,9	0,4

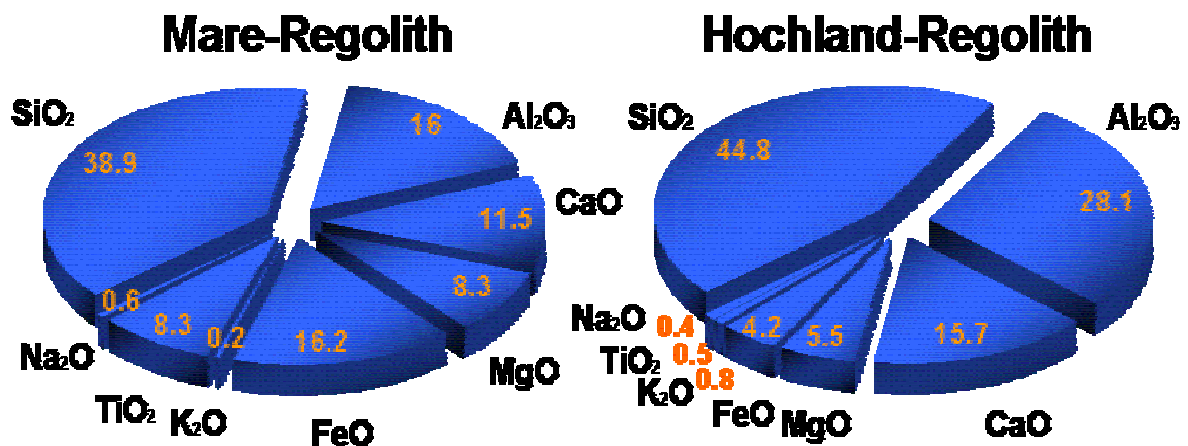


Abbildung 2.1: Vergleich des Chemismus zwischen Mondstaub-Proben aus Hochland- und Mare-Region (in Gew.%) [HeVa 91]. Die analysierten Proben weichen in der Zusammensetzung bei den Hauptelementen auffällig im Titan- und Eisengehalt voneinander ab. Außerdem sind die SiO₂-, Al₂O₃- und CaO-Anteile im Hochland-Regolith erhöht.

Mondgestein hat aufgrund des Entstehungsverlaufes verschiedene Besonderheiten gegenüber irdischem Gestein. Bei Untersuchungen der Mondproben wurden deshalb auch einige bis dahin unbekannte Minerale entdeckt. Eine wichtige Ursache hierfür ist, dass die einzigen Erosionsarten, denen das Mondgestein heute ausgesetzt ist, das kosmische Bombardement mit Meteoriten, die hauptsächlich aus Kleinstpartikeln bestehen, und der Sonnenwind sind. Letzterer ist ein von der Sonne ausgehender Partikelstrom, der hauptsächlich aus Protonen und Elektronen besteht.

Ein weiterer Unterschied zu den irdischen Rahmenbedingungen ist die geringe Schwerkraft des Mondes, die keine Atmosphäre halten kann. Dieser Umstand wirkt sich ebenfalls auf die Zusammensetzung des Mondgesteins aus. Gase oder Dämpfe wie H₂O, SO₂ oder CO₂, die aus dem Innern ausgasen oder bei Reaktionen freigesetzt wurden, gingen, wenn sie nicht unmittelbar wieder gebunden werden konnten, ins Weltall verloren. Dadurch und

insbesondere durch die Mondentstehung selbst ist das Mondgestein insgesamt arm an volatilen (d.h. leicht flüchtigen) Elementen wie Na, K, Rb, Cl, Br, Zn, Te, Hg, Cd, Ge und Pb. Der Mondstaub (Regolith) besteht hauptsächlich aus Silikaten und Metalloxiden mit einem Gesamtanteil von rund 45 Gew.% Sauerstoff (siehe Tabelle 2.1). Alle vorkommenden Oxide sind jedoch - wegen der fehlenden Atmosphäre - stark reduziert, d. h. es gibt kaum sauerstoffreiche Oxide. So enthält Mondstaub (vgl. Abbildung 2.1) zwar beispielsweise einen größeren Anteil an FeO, allerdings tritt kein höher oxidiertes Fe₂O₃ auf. Auf dem Mond lassen sich sogar metallische Eisenkörner finden. Im Vergleich dazu enthält irdischer Basalt hauptsächlich Fe₂O₃ und nur wenig FeO. Vorkommen mit metallischem Eisen lassen sich auf der Erde nur sehr selten finden. Sie müssen unter Sauerstoffabschluss lagern, da Eisen sonst leicht oxidiert. Es tritt in kohlenstoffreichen Gesteinen auf, die sehr hohen Temperaturen ausgesetzt waren, so dass ein natürlicher Hochofenprozess ablaufen konnte [UnBa 91] [ScTr 94] [MBGP 71].

Im Regolith kommen hauptsächlich drei Minerale vor: Pyroxen, Plagioklas und Olivin. Auch Spuren von Ilmenit und Chromit sind vorhanden (vgl. Tabelle 2.2). Die aufgeführten Probenwerte sind für die zwei verschiedenen Hauptregionen des Mondes eher durchschnittlich, können aber innerhalb dieser regionalen Einteilung zum Teil noch deutlich variieren.

Tabelle 2.2: Mineralogische Zusammensetzung verschiedener Mondstaubproben unterschiedlicher Mondmissionen und -regionen (in Vol.-%) [HeVa 91].

	Hochland-Region	Mare-Region
Mineral	Apollo 16	Apollo 17
Plagioklas	45	16
Pyroxen	4	31
Olivin	1	1
Ilmenit	1	6
Gläser	49	46

Weiterführende Informationen zur Entstehungsgeschichte des Mondes und zur Mineralogie des Mondgesteins sind im ersten Teil des Anhangs zusammengestellt. In zahlreichen Publikationen ([Mat 96], [HeVa 91]) lassen sich weitere Informationen über Zusammensetzung und Vorkommen von lunarem Regolith, anderen Mondgesteinen und Allgemeines zu Basalten finden.

2.1.2 Mondstaub-Simulat JSC-1

Für die verschiedenen Pyrolyseexperimente wurde das Mondstaub-Simulat JSC-1 der NASA verwendet [MKCa 94]. Dieses basaltische, körnige Pulver, dessen Partikel eine durchschnittliche Dichte von 2,9 g/cm³ aufweisen, ist beim NASA Johnson Space Center für wissenschaftliche Untersuchungen erhältlich. Seit Anfang der Neunziger Jahre wird dieses Simulat auch in großen Mengen kostenfrei von der NASA zur Verfügung gestellt. Möglich wurde dies durch eine gezielte Suche nach vergleichbarem irdischen Basalt, der mit geringem Bergungs- und Aufbereitungsaufwand akzeptable Übereinstimmung zu lunarem Regolith aufweist. Ausgangsmaterial ist eine basaltische, vulkanische Asche aus einem Vulkangebiet bei San Francisco, die in vorgegebene Körnergrößen gemahlen, gemischt und seither verwitterungssicher gelagert wird.

Eine Gegenüberstellung des Simulats in Abbildung 2.2 mit Mare-Regolith, der auf der Apollo 14 Mission geborgen wurde, zeigt, dass die chemische Zusammensetzung nach Oxiden nur wenig voneinander abweicht. Zum Teil sind die Werte sogar gleich. Auch das Vorkommen und die Häufigkeit des Glasanteils und der Minerale sind miteinander vergleichbar. Dies ist für die Pyrolyseexperimente von besonderem Interesse.

Ein Simulat aus reinen Oxiden wäre sicher bezüglich des Chemismus identisch mischbar, würde aber das Schmelzverhalten der komplexeren Minerale des Basaltstaubes nicht berücksichtigen. Ob das Verhalten einer Mondstaubschmelze damit übereinstimmen würde, müsste erst an aufwendigen separaten Untersuchungen herausgefunden werden, was während dieser Arbeit jedoch nicht möglich war. Grundsätzlich muss auch darauf hingewiesen werden, dass sich Mondbasalt und irdisches Gestein immer durch charakteristische Merkmale unterscheiden [Str 95] [AlCa 85]. Dazu gehören unter anderem Minerale und

Metalllegierungen, die auf der Erde nicht oder nur äußerst selten vorkommen, und durch die auf dem Mond vorherrschenden Bedingungen - wie die fehlende Gassphäre oder dem Bombardement von kosmischen Kleinstpartikel bis zu großen Meteoriten - geprägt wurden. Weitere Informationen zu diesem Thema stehen im Anhang Kapitel 7.1.1.

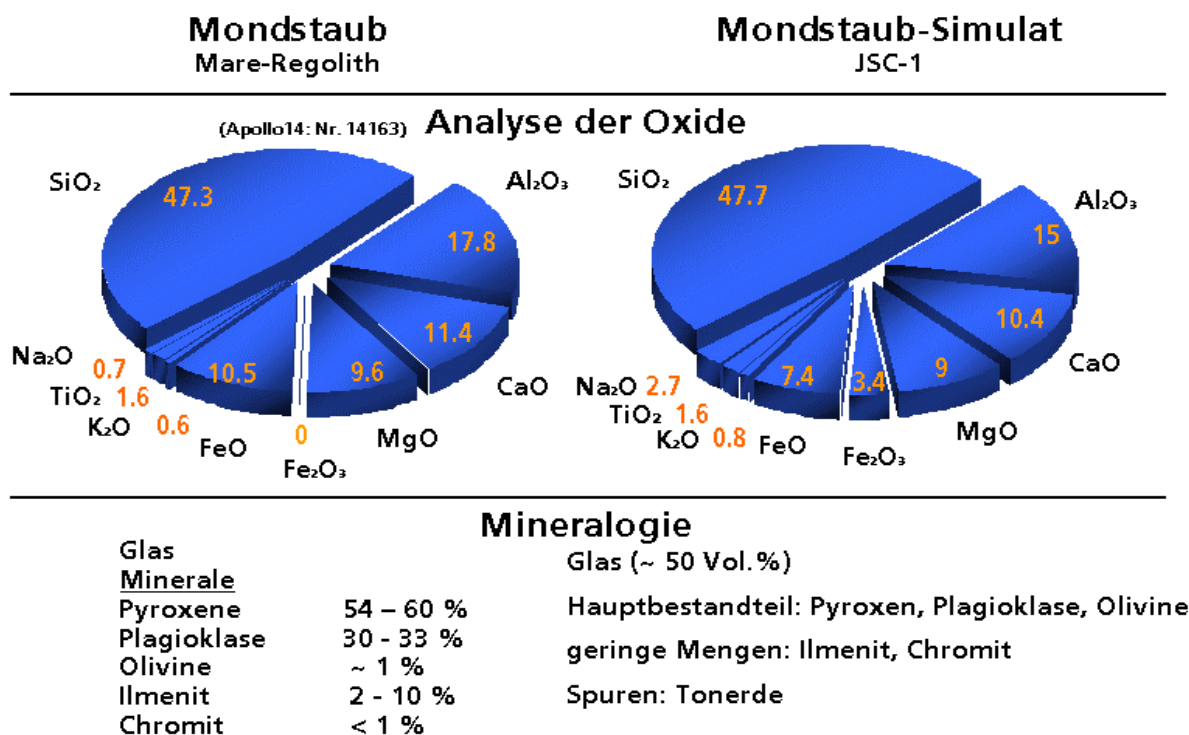


Abbildung 2.2: Vergleich zwischen einer Mondstaub-Probe der Apollo 14 Mission mit dem für die Experimente verwendeten Mondstaub-Simulat JSC-1 der NASA (Analyse der Oxide und die mineralogische Zusammensetzung) [MKCa 94].

Eine Untersuchung mit dem Simulationsprogramm MELTS ergab für JSC-1 Lunar Soil Simulant unter Normaldruck einen Schmelzpunkt von 1264 °C [melt 03]. Oberhalb dieser Temperatur sind die verschiedenen enthaltenen Phasen des Granulats vollständig aufgeschmolzen.

Dieses Simulat weist einige kleinere Abweichungen zum echten Regolith auf, die bei der Verwendung zur Vakuumpyrolyse von Bedeutung sind. Es hat einen deutlich erhöhten Anteil an volatilem Na und enthält durch den Fe₂O₃-Anteil, der im Mondbasalt nicht vorkommt, zudem auch etwas mehr Sauerstoff als das lunare Vergleichsmaterial. Der Sauerstoff ist in der Verbindung mit Fe³⁺ außerdem leichter gebunden, so dass die Sauerstoffgewinnung mit diesem Simulat etwas einfacher sein könnte.

2.2 Pyrolyse von Mineralen unter Vakuum

Nach einer kurzen Einführung, über die Pyrolyse und einem Überblick in welchen Bereichen der Chemie sie unter anderem eingesetzt wird, wird verdeutlicht, was in dieser Arbeit unter Hochtemperaturpyrolyse von Mineralschmelzen zu verstehen ist. Ferner wird der Einfluss des Vakuums auf die Prozesse diskutiert.

2.2.1 Pyrolyse

Der Begriff *Pyrolyse* leitet sich aus den griechischen Wörtern *pyro* für „Feuer, Hitze“ und *lysis* für „Lösung“ bzw. „durch Auflösen entstanden“ ab. Man spricht auch von thermischer Zersetzung, Aufspaltung oder Dissoziation. In der Chemie versteht man unter Pyrolyse allgemein den Abbau höhermolekularer Stoffe zu kleineren, eventuell einfacher gebauten Molekülen durch Einwirkung von Hitze [LCh 87]. Diese Prozesse gehören zur Klasse der pyrochemischen Reaktionen, womit man durch Wärme bewirkte chemische Umsetzungen bezeichnet. Der Begriff der pyrochemischen Reaktionen umfasst auch aufbauende Reak-

tionen, die durch Temperaturerhöhung hervorgerufen werden, wie z. B. die Synthese von Verbindungen aus Elementen oder kleineren Molekülbausteinen. So kann beispielsweise SiC über ein Pyrolyseverfahren gewonnen werden [Bri 95]. Ausgangsmaterialien sind hierbei metallorganische Verbindungen, die Silizium und Kohlenstoff enthalten. Durch die pyrolytischen Prozesse werden dabei gleichzeitig unerwünschte zusätzliche Komponenten entfernt.

Die Pyrolyse benötigt als endotherme Reaktion thermische Energie. Zum Prozess gehört deshalb auch eine Energiequelle, die direkt oder indirekt die thermische Anregung hervorruft. Die Prozessenergie kann dazu aus dem umgebenden Wärmereservoir gezogen werden oder stammt von einer anderen primären Energiequelle (z. B. Wärmestrahlung der Sonne).

Bei Laborexperimenten in kleinerem Maßstab wird die Energie meistens durch elektrische Aufheizung zugeführt. Dies ist für großtechnische Prozesse oft zu kostspielig. In der Verfahrenstechnik werden daher häufig die bisher preiswerten, fossilen Brennstoffe wie Kohle, Öl oder Erdgas als Energielieferant verwendet [LCh 87].

Konzentrierte Solarstrahlung kann für solche Verfahren eine ökologische und unter Berücksichtigung steigender Energiepreise auch ökonomische Energiequelle sein. Die Pyrolyse von Mineralen (oft Metalloxiden) zur Gewinnung von Metallen wäre ein interessanter Prozess, bei dem der hohe Energiebedarf durch Solarenergie gedeckt werden könnte. Die Reduktion von einfachen Mineralen ist eine vielfach angewandte Prozessmethode zur Darstellung von Metallen.

2.2.2 Metallurgische Pyrolyseverfahren unter Vakuum

Bei verschiedenen Pyrolyseverfahren werden Metalllegierungen oder Erze unter Vakuum wärmebehandelt. Diese so produzierten Werkstoffe sind aufgrund der hohen Anforderungen an die Reinheit aus der heutigen Hightech-Industrie nicht mehr wegzudenken [ENGE 99]. Zahlreiche metallische Legierungen können z. B. nur in Hochvakuum-Schmelz- oder –Gießanlagen hergestellt werden [Jit 90]. Bei etlichen dieser Vakuumschmelzverfahren werden Pyrolysereaktionen genutzt, um das Endprodukt im Reinheitsgrad zu optimieren oder um es überhaupt erst darzustellen.

Ein Beispiel für die Darstellung eines hoch reinen Metalls ist die Vakuumpyrolyse von rohem, verunreinigtem Titan [LCh 87]. In diesem Verfahren verbindet sich das Ausgangsmaterial bei 600 °C mit Jod zu Titanetetrajodid. Das gasförmige TiJ₄ wird in der Anlage an einem 1000 °C heißen Wolframdraht sofort zersetzt. Dort scheidet sich reines Titan ab und das Jod kann zurück zum Ausgangsmaterial diffundieren. Da die Verunreinigungen in der Regel keine Jodide bilden, bleiben sie im Ausgangsmaterial. Durch den Jodkreislauf wächst nach und nach ein Metallstab aus reinem Titan. Der Vorgang lässt sich so darstellen:



Prozesse unter Vakuum haben verschiedene Vorteile [Jit 90]. Manche können in sauerstoffhaltiger Umgebung nicht durchgeführt werden, weil die Edukte vor dem Erreichen der eigentlichen Prozesstemperatur schon oxidieren. Durch das Abpumpen werden so atmosphärische Gase beseitigt, die im Verfahren zu Nebenprodukten und Verunreinigungen führen können. Solche Prozesse können oft auch unter Inertgas (z. B. Edelgase, Stickstoff, Kohlendioxid) durchgeführt werden. Bei diesen Verfahren fehlt aber der Absaugeffekt des Vakuums. Viele Bedampfungsprozesse benötigen außerdem die gasfreie Wegstrecke zwischen Quelle und Ziel, da nur unter diesen Bedingungen gleichmäßig dünne Schichten erzeugt werden können.

2.2.3 Eigenschaften von Silikatschmelzen

Um einen Pyrolyseprozess zu untersuchen, durch den sich Sauerstoff aus einer basaltischen Silikatschmelze gewinnen lässt, sind zunächst die Stoffparameter auszumachen, die den Umsatz entscheidend beeinflussen. Dabei muss geklärt werden, welche dieser Prozessparameter ideal für eine Pyrolyse sind und ob bzw. wie diese eventuell beeinflusst werden können.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Schmelze ist die Viskosität η , ein Maß für die Zähigkeit von Flüssigkeiten (oder Gasen), die auf innerer Reibung beruht [Bar 98]. In silikatischen Schmelzen steigt ihr Wert mit dem SiO_2 -Gehalt und mit sinkender Temperatur an (vgl. Abbildung 2.3). Eine reine SiO_2 -Schmelze hat demnach gegenüber anderen Silikatschmelzen bei gleicher Temperatur die höchste Viskosität.

Die Viskosität kann über die Fließgeschwindigkeit ermittelt werden. Diese steigt bei der Zugabe von Alkalimetallen und nimmt bei der Ergänzung von Erdalkalimetallen noch weiter zu. D. h. im Umkehrschluss, dass die Viskosität von basischen (SiO_2 -armen) zu sauren (SiO_2 -reichen) Schmelzen ansteigt [Möl 86]. Die Fließeigenschaften spielen u. a. bei Vulkanausbrüchen eine entscheidende Rolle. So kann dünnflüssige Lava in enormen Mengen austreten und große Areale überfluten, während dickflüssiges Magma schon im Schlot des Vulkans stecken bleiben kann [Mat 96].

Wasser, das in einer Silikatschmelze gelöst ist, senkt nicht nur deren Schmelzpunkt herab, sondern verringert auch merklich ihre Viskosität [Möl 86]. Gegenüber dem wasserlosen Mond-Regolith hat ein vergleichbarer wasserhaltiger, irdischer Basalt demnach für beide Eigenschaften geringere Werte.

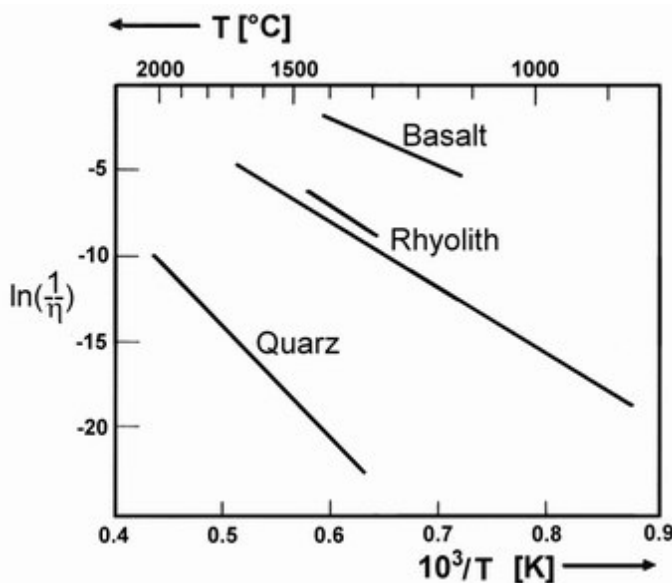


Abbildung 2.3: Viskosität η einiger Silikatschmelzen [Gil 93]. Der Wert einer Schmelze für η nimmt mit dem SiO_2 -Gehalt und mit sinkender Temperatur zu. (Der SiO_2 -Gehalt nimmt vom Quarz (SiO_2) zum Basalt hin ab.)

Während des Experiments mit Mondstaub-Simulat erstarrten nach der Bestrahlung beim Abkühlen zahlreiche Gasblasen in der Schmelze. Eine starke Zähflüssigkeit der Schmelze verlangsamt den Abtransport solcher Blasen, die gasförmige Pyrolyseprodukte enthalten. Unerwünschte Rückreaktionen können dadurch vor allem beim Abkühlen begünstigt werden. Durch diese Trägheit der Flüssigkeit schäumte die Schmelze außerdem sehr auf, so dass sogar eine Verdopplung des Volumens beobachtet wurde. Dieses Problem muss bei den Maßen eines Prozessbehälters berücksichtigt werden oder anders (z. B. Rührreinheit in der Schmelze) gelöst werden.

Ähnlichen Einfluss hat die Diffusionsgeschwindigkeit, die den Stofftransport innerhalb der Schmelze bestimmt und somit über das Zusammentreffen von gewollten oder ungewollten Reaktionspartnern entscheidet. Auch sie hängt unter anderem von der Viskosität ab. Analog zu den Gasblasen und der Viskosität gilt hier: Je schneller Pyrolyseprodukte voneinander getrennt werden können (Kristallisation, Entmischung, Ablagerungserscheinungen), desto unwahrscheinlicher wird eine unerwünschte Rückreaktion.

Diese Transportprobleme verschärfen sich insbesondere bei verringerter Gravitation auf dem Mond. Bei hoher Viskosität der Restschmelze würden die entstehenden Gasblasen aus Sauerstoff kaum an die Oberfläche steigen können, um sich dort zu entleeren. Es besteht die Gefahr, dass ein stark wachsender Schaum entsteht, der aus dem Reaktionsgefäß überläuft, was schon unter irdischer Gravitation starke Ofenverschmutzungen verursacht.

Für den Pyrolyseprozess ist auch die Wärmeleitfähigkeit λ_w einer Schmelze von Bedeutung. Hat die Schmelze einen hohen Wärmeleitfähigkeit, so ist die Temperaturverteilung homogener und die temperaturbedingten Prozesse laufen in großen Bereichen gleichzeitig ab.

Alle Stofftransporte und Energieflüsse innerhalb der Schmelze, die von den aufgeführten Schmelzeigenschaften abhängen, sind zeitabhängig. Die Bestrahlungsdauer der Experimente hatte daher einen entsprechenden Einfluss auf den Gesamtumsatz der Prozesse. Dies fiel bei den Pyrolysereaktionen in den Sonnenofenversuchen umso mehr ins Gewicht, da apparativ bedingt nur relativ kurze Bestrahlungszeiten möglich waren (vgl. Kapitel 3.5).

2.2.4 Pyrolyse von Mondgestein

Zur Gewinnung von Sauerstoff aus Mondgestein gab es zuletzt Anfang der Neunziger vermehrt Untersuchungen [LeMa 93]. In mehreren ähnlich ausgerichteten Projekten wurde Sauerstoff auf sehr unterschiedliche Weise aus originalem Mondgestein oder verschiedenen Simulaten gewonnen.

Um die Auswirkungen der bestrahlten Pulverproben auf die Anlage festzustellen, wurden Vergleichsdaten von einigen Referenzproben aufgenommen. Dies war vor allem für die Auswertung der Gasanalysen wichtig (vgl. Kapitel 7.4.3 und 4.3.1). Die entsprechende Chemie dieser Versuche wird hier ebenfalls besprochen.

2.2.4.1 Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff auf dem Mond

Über 20 vorgeschlagene Verfahren zur extraterrestrischen Gewinnung von Sauerstoff und eventuell anderer Rohstoffe wurden von [TaCa 93] miteinander verglichen. Der Forschungsstand der einzelnen Verfahren lag allerdings auf sehr unterschiedlichem Niveau. Die Prozesse lassen sich in fünf verschiedene Verfahrenstypen unterteilen: Gas/Feststoff-Reaktionen, Silikat- und Metalloxidschmelzen, Pyrolyseprozesse, Verfahren in wässriger Lösung und Co-Produktionsprozess mit Wassergewinnung. In Tabelle 2.3 sind die vorgeschlagenen Prozesse aufgelistet.

Bei einem großen Teil der Verfahren werden auf unterschiedliche Weise Reduktionsmittel wie H, C, CO, F oder Methan für eine Redoxreaktion eingesetzt. Dazu gehören auch im weiteren Sinne die Verfahren in wässriger Lösung und der Co-Produktionsprozess mit Wassergewinnung. So lässt sich Sauerstoff nach [ZhSh 93] beispielsweise aus Ilmenit mit Wasserstoff als Reduktionsmittel gewinnen, über die Reaktion:



Andere Prozesse sehen elektrolytische Methoden vor. Neben diesen Verfahren werden auch einige thermische Dissoziationsprozesse diskutiert, die auf unterschiedlich hohen Temperaturniveaus arbeiten.

Viele der Prozesse benötigen hohe Temperaturen bis ca. 1000 °C, die Ionen(plasma)-auftrennung sogar 10000 °C. Es werden also große Mengen Energie nötig, die auf verschiedene Weise dem Ausgangsmaterial zugeführt werden können. Für die Bereitstellung dieser Energie müssten entsprechende Anlagen auf dem Mond installiert werden, die die vorhandenen Ressourcen nutzen. Hierzu werden in den verschiedenen Szenarien photovoltaische oder solarthermische Energiequellen eingeplant.

Bei dem Vergleich von Taylor und Carrier [TaCa 93] wurde die Eignung und die Umsetzbarkeit der bisher diskutierten Verfahren (Tabelle 2.3) über ein Punkteverfahren abgeschätzt. In die Bewertung floss ein, inwieweit verfahrenstechnisches Know-how schon vorhanden ist, wie viele Prozessschritte das Verfahren benötigte, wie aufwendig die technologischen Bedingungen sind und wie einfach die Förderung des Ausgangsgesteines ist. Die Verfahren für diesen Prozess, die nach dieser Untersuchung am weitesten entwickelt sind und realisierbar erschienen, sind in der dritten Spalte der Tabelle mit einem X gekennzeichnet.

Während die Gas/Feststoff-Reaktionen bis dahin relativ intensiv untersucht worden waren, fehlte es den Silikat- und Metalloxidschmelzen und den Verdampfungsprozessen in mancher Hinsicht noch an wissenschaftlicher Vorentwicklung bzw. prozesstechnologischer Reife. Der Stand der Forschung konnte in den vergangenen Jahren nicht gravierend erweitert werden, da sich das öffentliche Interesse auf andere Themenschwerpunkte in der Weltraumforschung und Raumfahrt fokussierte - eine Tatsache, die sich in der deutlich rückläufigen Anzahl von Veröffentlichungen widerspiegelt.

Tabelle 2.3: Bisher untersuchte Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff auf dem Mond [TaCa 93]. Die Prozesse, die die besten Voraussetzungen bzgl. Entwicklungsstand und Umsetzbarkeit haben, sind in der dritten Spalte mit einem X markiert.

Verfahren	Ausgangserz mit Lagerort	
Gas/Feststoff-Reaktionen		
Reduktion von Ilmenit mit Wasserstoff	Ilmenit- oder Ti-angereichertes Mare-Gestein	X
Reduktion von Ilmenit mit C oder CO	Ilmenit- oder Ti-angereichertes Mare-Gestein	X
Reduktion von Ilmenit mit Methan	Ilmenit- oder Ti-angereichertes Mare-Gestein	X
Reduktion von Glas mit Wasserstoff	Mare-Gestein oder Pyroklasten	X
Reduktion mit Schwefelwasserstoff	Mare-Gestein oder Pyroklasten	
Oxidation mit Fluor	Mare-Gestein oder Pyroklasten	
Carbochlorierung	Mare-Gestein oder Pyroklasten	
Chlor Plasma Reduktion	Mare-Gestein oder Pyroklasten	
Silikat- und Metalloxidschmelzen		
Schmelzflusselektrolyse von Silikaten	Mare- oder Hochland-Gestein	X
Verflüssigte Silikatschmelz-Elektrolyse	Mare- oder Hochland-Gestein	X
Aufschluss (basisch) mit Elektrolyse	Mare- oder Hochland-Gestein	
Carbothermische Reduktion	Mare- oder Hochland-Gestein	
Magmapartialoxidation	Mare-Gestein	
Reduktion von Ilmenit mit Li und Na	Ilmenit- oder Ti-angereichertes Mare-Gestein	
Pyrolyseprozesse		
Solarthermische Vakuumpyrolyse	Mare- oder Hochland-Gestein	X
Ionen(plasma)auftrennung	Mare- oder Hochland-Gestein	X
Plasma Reduktion mit Ilmenit	Ilmenit- oder Ti-angereichertes Mare-Gestein	
Verfahren in wässriger Lösung		
Aufschluss (sauer) mit Fluorwasserstoff	Mare- oder Hochland-Gestein	
Aufschluss (sauer) mit Schwefelsäure	Ilmenit- oder Ti-angereichertes Mare-Gestein	
Co-Produktionsprozess mit Wassergewinnung		
H/He-Wasser-Produktion	Mare-Gestein	

2.2.4.2 Solarthermische Vakuumpyrolyse

In der Vakuumpyrolyse, nach dem Verfahren wie es u. a. von [Ste 83] und [Sen 89] vorgeschlagen wurde, wird Regolith in einem geschlossenen Behälter von außen mittels konzentrierter Solarstrahlung auf sehr hohe Temperaturen erhitzt und aufgeschmolzen. Durch Pyrolyse werden aus der Schmelze Sauerstoff und metallische sowie Suboxid-Dämpfe freigesetzt. Zur Vermeidung von Rekombinationen der Edukte werden sie über fraktionierte Destillation getrennt. Dazu werden schrittweise zunächst Metalldämpfe und Suboxide abgefangen und anschließend der molekulare Sauerstoff verflüssigt. Abbildung 2.4 zeigt ein vereinfachtes Schema einer möglichen solarthermischen Vakuumpyrolyseanlage, in der aus geschmolzenem Regolith Sauerstoff gewonnen wird.

Gegenüber den meisten anderen in Kapitel 2.2.4.1 bzw. Tabelle 2.3 aufgeführten Verfahren hat die solarthermische Vakuumpyrolyse verschiedene Vorteile. Während insbesondere die Reduktionsverfahren spezielles Gestein bzw. angereichertes Erz benötigen, kann für die Pyrolyse sowohl das Regolith des Hochlandes als auch das der Mare-Regionen verwendet werden.

Neben der unkomplizierten Verwertung des vorhandenen Gesteinsvorkommens, nutzt das Verfahren auch die Energieressourcen vor Ort sehr effizient aus. So werden die hohen Prozesstemperaturen in der Anlage durch die direkte Einkopplung des konzentrierten Sonnenlichts eines Sonnenkonzentrators erzeugt. Andere Methoden benötigen Strom, der zumeist photovoltaisch gewonnen werden soll. Die Photovoltaik hat allerdings einen geringen Wirkungsgrad. Eine solarthermischen Anlage hat bei der Erzeugung von Prozesswärme demgegenüber prinzipiell einen erheblich höheren Wirkungsgrad, da die

Strahlungsenergie durch eine direkte Wärmeeinkopplung auf das Gestein bzw. die Gesteinsschmelze einwirken kann. Bei gleicher erzeugter Wärmeleistung benötigt eine Lichtkonzentrierende solarthermische Anlage weniger primäre Strahlleistung als ein photovoltaisches System, das elektrischen Strom für eine Heizanlage liefert. D. h. die erforderliche Spiegelfläche eines Sonnenofens, die auf den Mond zu transportieren wäre, ist erheblich kleiner als die der Module eines entsprechenden photovoltaischen Solarfeldes.

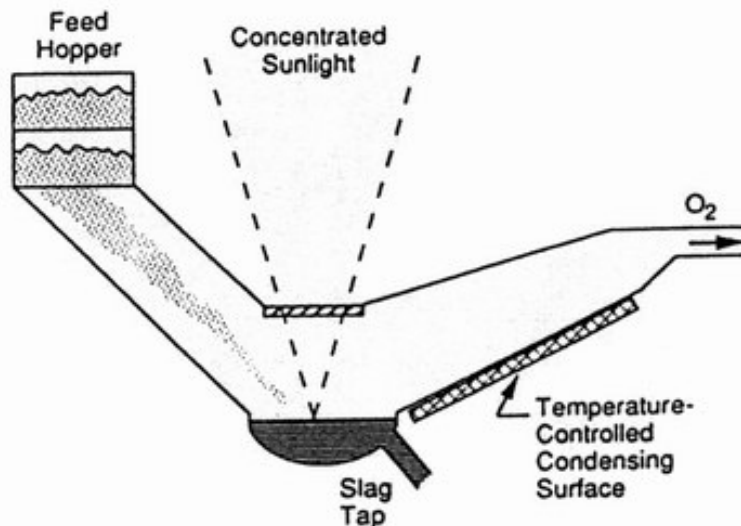


Abbildung 2.4: Schema einer solarthermischen Vakuumpyrolyseanlage zur Produktion von Sauerstoff auf dem Mond [Sen 93].

Ein weiterer Pluspunkt des Pyrolyseprozesses ist der Verzicht auf Reagenzien wie C, CO, F oder Methan, die in zusätzlichen Recyclingprozessen wiedergewonnen werden müssten. Die unvermeidlichen Verluste bei Verfahren mit Reagenzien haben weitere Lieferungen von der Erde zur Folge, um die Vorräte immer wieder zu ergänzen.

Wie u. a. [HeDr 78] vorschlug, ließen sich bei der Vakuumpyrolyse mit einigen zusätzlichen verfahrenstechnischen Schritten außerdem reine Metalle, technische Keramik, Baustoff oder Glas aus den abgefangenen metallischen und suboxiden Dämpfen oder aus der zurückgebliebenen Schmelze gewinnen.

Die solarthermische Vakuumpyrolyse wurde schon verschiedentlich untersucht. Erste Hinweise auf die mögliche Effizienz eines solchen Verfahrens zur Sauerstoffgewinnung ergaben u. a. die mineralogischen Untersuchungen von Mondgesteinsproben mit einer Knudsen-Zelle [DMBa 71]. In einem verschlossenen Vakuumbehälter wurde dazu das Gestein geschmolzen. Die dort in einem quasistationären Zustand vorherrschenden Gaspartialdrücke wurden mit einem Massenspektrometer (i. d. R. QMS) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Wie in Abbildung 2.5 aus der Analyse der Probe 12022 zu sehen ist, werden schon bei Temperaturen knapp unter 1000 °C Metaldämpfe von Natrium, Kalium und bei etwas höheren Werten Eisen freigesetzt. Steigt die Proben temperatur über 1100 °C wird ein Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks gemessen. Ab 1300 °C treten weitere metallische Dämpfe (Magnesium und Mangan), aber auch Dämpfe des Suboxids Siliziummonoxid aus der Schmelze aus. Zwischen 1400 °C und 1950 °C werden nacheinander noch Kalzium, Chrom, Aluminium, Titanmonoxid und Titandioxid detektiert.

Um die optimalen Rahmenbedingungen einer solarthermischen Vakuumpyrolyse für eine Sauerstoffausbeute abzustecken, wurde von der NASA eine ausführliche theoretische Studie am Paul-Scherrer-Institut, Schweiz, in Auftrag gegeben. Dazu waren in den Simulationen von [Sen 89] die Vakuumdampfdrücke der wichtigsten Schmelzkomponenten für die Gewinnung von Sauerstoff berechnet worden. Als Ausgangsmaterial wurde in den Simulationen die Zusammensetzung von exemplarischem Mare- und Hochland-Regolith eingesetzt. Abbildung 2.6 zeigt die ermittelten Dampfdrücke für ein Mare-Regolith in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur Vereinfachung wurde in dieser Studie von einfachen Einmetall- und Zweimetalloxiden ausgegangen. Hauptsächlich wurde dabei die Schmelzchemie der drei wesentlichen Sauerstoffquellen SiO₂, MgO sowie FeO untersucht und deren Partialdrücke analysiert.

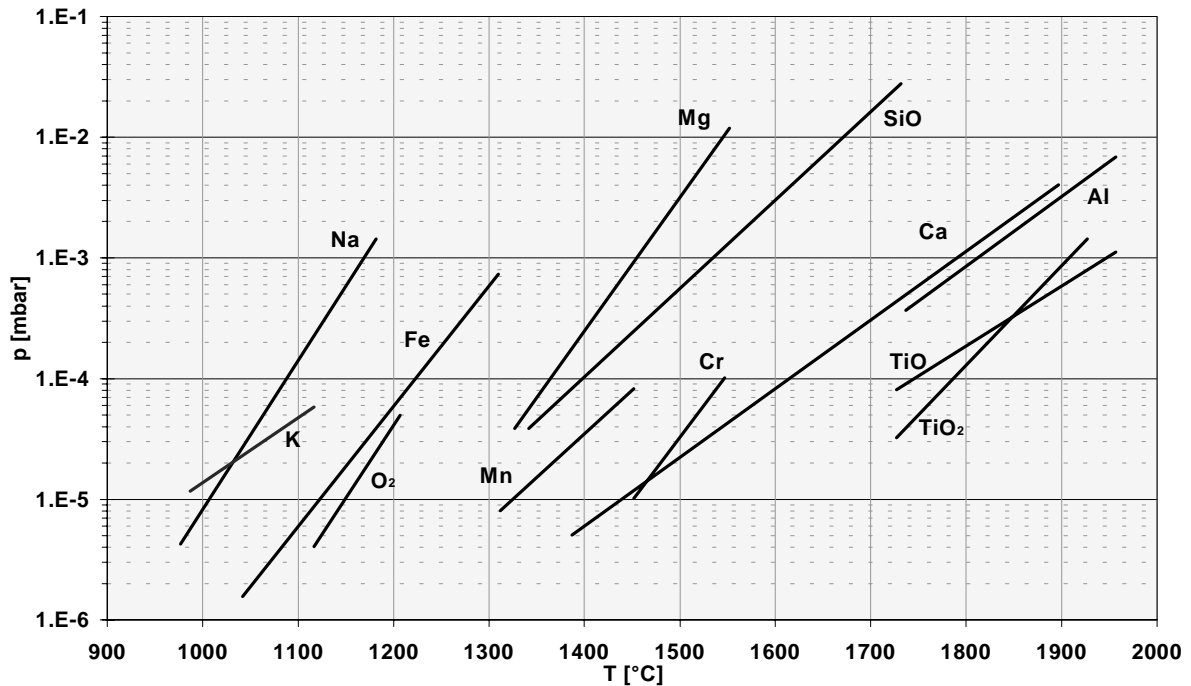
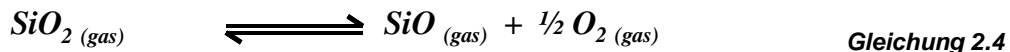
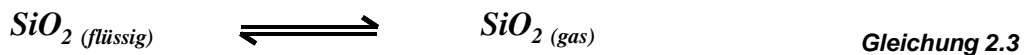


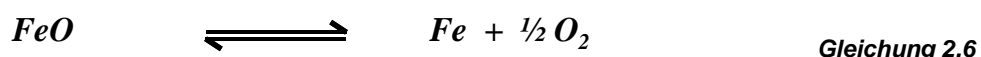
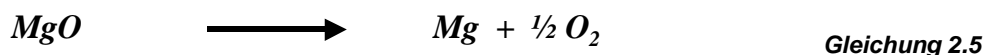
Abbildung 2.5: Verhalten der Gaspartialdrücke beim Ausheizen einer Mondgesteinsprobe (Apollo 12, Probe 12022) in einer Knudsen-Zelle. Die thermische Zersetzung setzt schon bei 1100 °C O₂ frei [DMBa 71].

In der Pyrolysesimulation der Metalloxidschmelzen kamen verschiedene Reaktionen zum Tragen. Viele Metalloxide verdampfen zunächst nur und bilden erst dann Gasphasen, die aus reduzierten Oxiden und freiem Sauerstoff bestehen, wie z. B. SiO₂, das sich thermisch über die Reaktionen



zersetzt. Heißes Siliziummonoxid ist reaktiv und verbindet sich beim Abkühlen wieder mit dem frei gewordenen Sauerstoff, was durch die Rückreaktion in den Gleichungen angedeutet ist. Eine anschließende schnelle Abkühlung (Quenchen) kann dies verhindern, so dass SiO in einem metastabilen festen Zustand kondensiert [Sen 93].

Ähnliches Dissoziationsverhalten ist auch für MgO und FeO bekannt, die allerdings statt Suboxide reduzierte Metaldämpfe freisetzen.



Das Ergebnis der theoretischen Studie (Abbildung 2.6) zeigt, dass alle Partialdrücke im Diagramm unterschiedlich stark mit der Temperatur ansteigen. Bis ca. 1700 °C ist der Anteil des molekularen Sauerstoffs deutlich höher als der der anderen Gaskomponenten. Und auch der atomare Sauerstoff hat bis 1600 °C den zweithöchsten Partialdruck. Bei höheren Temperaturen nimmt der Partialdruck von SiO und Fe immer weiter zu. Ab ca. 1800 °C übersteigt der Druck des SiO den des O₂.

Heißes SiO-Gas ist sehr reaktiv, weshalb es leicht zu Rekombination zwischen Sauerstoff und SiO zu SiO₂ kommen kann. Da der Sauerstoff in der Gassphäre über der Schmelze nur zum Teil aus der Pyrolyse des SiO₂ stammt, herrscht in der für diese Rekombination verantwortliche Gleichung 2.3 für Sauerstoff ein Überangebot, was die Rückreaktion zusätzlich begünstigt. Deshalb ist ab ca. 1700 °C vermehrt mit dem Verbrauch des freigewordenen

Sauerstoffs zu rechnen. Gemäß der Simulation sollte bei dieser Probenzusammensetzung die Temperatur in einem Verfahrensprozess zwischen 1500 und 1700 °C liegen, um eine möglichst hohe Sauerstoffausbeute zu erreichen.

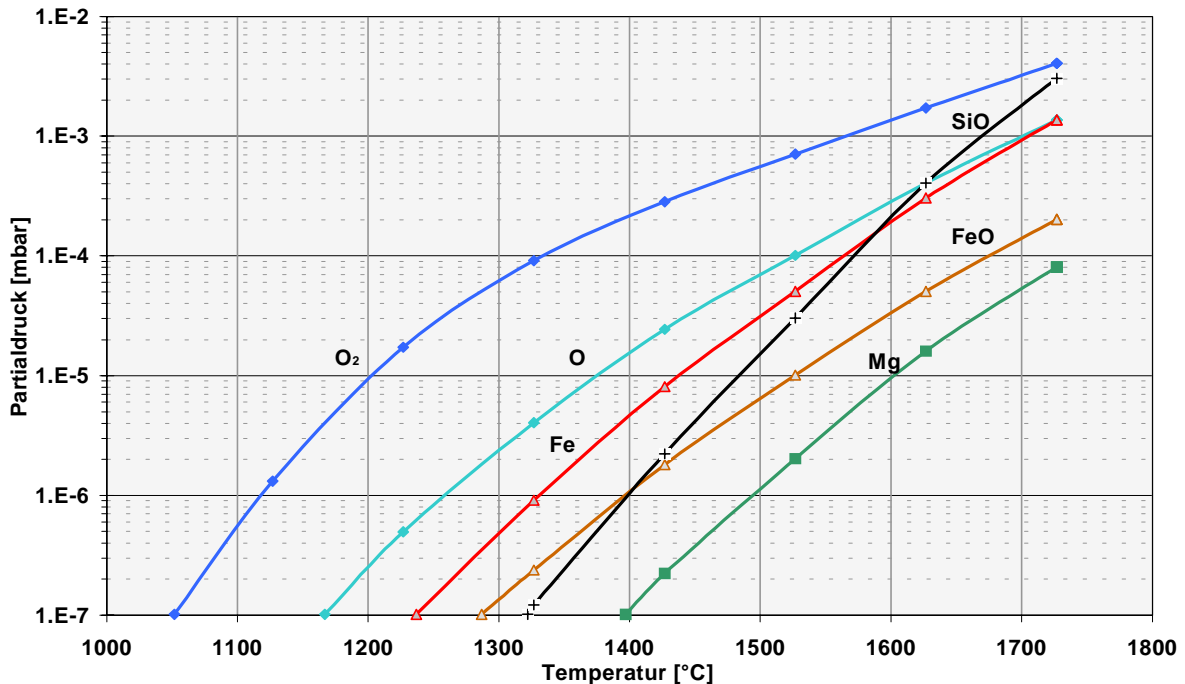


Abbildung 2.6: Von [Sen 93] berechnete Partialdrücke bei der Pyrolyse von Mare-Regolith. Die thermische Zersetzung setzt schon bei niedrigen Temperaturen O₂ und O frei.

Um die Sauerstoff- und eine etwaige zusätzliche Metallausbeute zu maximieren, muss die Rekombinationsrate verringert werden. Metallische und suboxide Dämpfe sollten während des Prozesses auf einer Kühlfalle über der ausdampfenden Schmelze abgefangen und der Sauerstoff abgepumpt werden (vgl. Kapitel 2.2.2). Diese Kühlfäche müsste für die Kondensation eine Abkühltemperatur von 500 - 800 °C aufweisen. Aus dem selben Grund sollte die Schmelze am Prozessende außerdem schnell abgekühlt werden. Die in der theoretischen Studie [Sen 93] ermittelte Sauerstoffausbeute des Pyrolyseprozesses liegt bei 0,02 bis 0,2 g(O₂)/g(Gestein). Dabei kann der O₂-Partialdruck im abgeschlossenen Reaktionsgefäß (ohne Druckverringerung durch z. B. eine Vakuumpumpe) über der Schmelze Werte von 10⁻² bis 10⁻¹ mbar erreichen.

In einer realen Pyrolyseanlage hängt der erreichte Partialdruck u. a. sehr von der Anlagenkonfiguration und ihrem Innenvolumen, der beheizten Basaltschmelze, deren Temperaturwerte und dem Leistungsniveau der verwendeten Pumpen ab. Da die Ausbeute des Pyrolyseprozesses bei niedrigerem Druck höher ausfällt, wird dieser in einer idealen Anlage so gering wie möglich sein. Der Sauerstoffpartialdruck wird also erheblich unter den angegebenen Werten liegen, so dass das Gas für die weitere Nutzung über Kompressionsstufen verdichtet werden muss.

Ein Problem der durchgeführten Simulation ist der Ansatz, einfache Metalloxide und maximal Zweimetalloxidsysteme als Edukte für die Berechnungen zu verwenden. Das abweichende Verhalten der erheblich komplexeren, vorhandenen Silikate und deren Einfluss auf die Pyrolyse wurden nicht berücksichtigt. Die reale Zusammensetzung der Schmelze und der übriggebliebenen, ungeschmolzenen Minerale kann so eventuell deutlich von den theoretischen Werten abweichen.

Die Untersuchungsergebnisse wurden für weitere, vor allem wirtschaftliche, Studien als Grundlage benutzt. Die wirklichen Partialdrücke der einzelnen Gaskomponenten wurden bisher nicht überprüft. Es gab zwar solarthermische Tests von [Sen 91] unter Vakuum, doch wurden hierbei Ilmenit und Anorthit bloß separat aufgeheizt und geschmolzen. Es wurden also nur einkomponentige Schmelzen untersucht. Außerdem wurden in diesen Versuchen nur einfache Vakuumdruckmesser als Messsensor benutzt. Welchen Anteil vorhandene

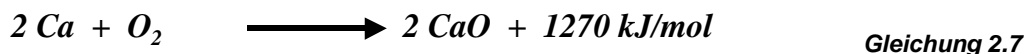
Restgase am Druckanstieg hatten und was mögliche Nebenreaktionen zwischen den Gasen bewirkten bleibt unbeantwortet.

2.2.5 Referenzproben für die Pyrolyseexperimente

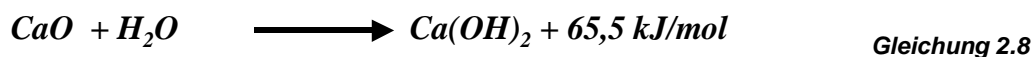
Um festzustellen, ob die bei den Bestrahlungen auftretenden Gase von der Anlage oder aus den Proben stammten, wurden verschiedene Referenztests mit unterschiedlichen Proben durchgeführt. Als Test- bzw. Referenzproben wurden einfache Metalloxide in Pulverform gewählt, deren Verhalten bei hohen Temperaturen in der Literatur dokumentiert ist.

2.2.5.1 Calciumoxid (CaO)

Als Beispiel eines sehr temperaturstabilen Oxids wurde Calciumoxid verwendet, das auch als gebrannter Kalk bezeichnet wird [Hol 85]. Die Umkehrung der Reaktion:



erfordert eine größere Menge Energie, worauf auch die hohe Schmelztemperatur von CaO (2580 °C) hinweist. Ein Problem dieses Probenmaterials ist seine Neigung sich mit Wasser zu Calciumhydroxid Ca(OH)_2 zu verbinden. Die Reaktion führt über die metastabilen Zustände $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Da auch die atmosphärische Luftfeuchtigkeit diese Umwandlung im Laufe der Zeit bewirken kann, muss pulvriges CaO trocken gelagert werden [ScBe 72]. Wird CaO unter Luft nass, so reagiert das entstehende Ca(OH)_2 mit dem atmosphärischen CO_2 zu CaCO_3 :



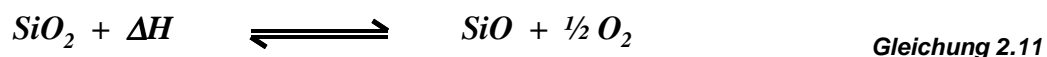
Die Gleichung 2.7 wird als Kalklöschfen und Gleichung 2.8 als Abbinden oder Erhärten bezeichnet. Diese Reaktionen gehören zum technischen Kalkkreislauf. Mit der Reaktion



beginnt bzw. schließt dieser Kreislauf ab. Calciumoxid ist ein wichtiger Baurohstoff, wird aber auch in zahlreichen anderen Industriebereichen verwendet. Er wird hauptsächlich in Drehrohröfen bei hohen Temperaturen aus Kalkstein (CaCO_3) gewonnen. Da dies ein sehr energieaufwendiges Pyrolyseverfahren ist, stellt es einen sehr interessanten Prozess für die Solare Energietechnik dar. Dies zeigen auch umfangreiche Studien von [BaBo 80] und [MeBo 03], die solarthermische Pyrolyseverfahren untersuchten. Eventuell könnten solche Prozesse auch zur Speicherung von Energie benutzt werden [Rit 89].

2.2.5.2 Siliziumoxid (SiO_2)¹

Die thermische Zersetzung des Siliziumdioxids (siehe Kapitel 2.2.4.2) findet erst in der Gasphase statt. Deswegen wurde eine Pyrolyse bei den Bestrahlungsexperimenten erst bei hohen Prozesstemperaturen nach



erwartet. ΔH variiert mit der Kristallstruktur des Siliziumdioxids und liegt bei 910 kJ/mol.

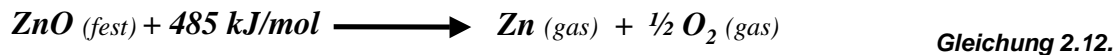
Der durchsichtig weißliche Quarzstaub absorbiert nur sehr schlecht Solarstrahlung, so dass die Proben temperatur eventuell zu gering für diesen Prozess sein könnte.

Zu erwähnen ist, dass die Entstehung von SiO und damit Gasblasen in Quarzglas-schmelzen ein Problem in der Herstellung von Quarzglas darstellt.

¹ Zur Vereinfachung der Notation wird Siliziumoxid, das nach der mineralogischen Klassifikation zu den Oxiden gehört, aber strenggenommen kein Metalloxid ist, nicht separat betrachte.

2.2.5.3 Zinkoxid (ZnO)

Zinkoxid ist ein Beispiel für ein Metalloxid, das durch Pyrolyse gut zersetzbar ist. Auch Wärmestrahlung kann für den Zersetzungsprozess genutzt werden, weshalb die solarthermische Pyrolyse von Zinkoxid intensiv untersucht wurde [PaLe 98] [MöPa 01] [KeLe 02]. Bei den Bestrahlungsversuchen im Sonnenofen war deshalb schon in vornherein eine deutliche Freisetzung von Sauerstoff erwartet worden. Zinkoxid dissoziiert nach [WeLi 89] ab Temperaturen über:



ZnO und Zn werden in diesen Studien für einen energetischen Kreislauf genutzt, in dem das reduzierte Metall die solare Energie speichert. In einem sekundären Prozess kann hierfür aus Zink und Wasser über eine Redoxreaktion Wasserstoff gewonnen werden. Das dabei entstehende Zinkoxid steht so wieder für eine erneute solarthermische Pyrolyse zur Verfügung. Die solarthermische Verfahrenstechnik des Zinkoxid-Kreislaufes wurde für verschiedene Anlagensysteme patentiert.

2.3 Sonneneinstrahlung und hochkonzentrierende Solaranlagen

In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften der Sonnenstrahlung genauer betrachtet werden, die für solartechnische Anwendungen der Solarforschung des DLR entscheidend sind. Weiterhin werden die Rahmenbedingungen für konzentrierende Solaranlagen auf der Erde und dem Mond diskutiert.

Da alle Experimente dieser Arbeit im Hochflusssdichte-Sonnenofen des DLR in Köln stattfanden, wird im letzten Abschnitt dieses Unterkapitels der Aufbau dieser konzentrierenden Solaranlage und seine Messtechnik vorgestellt.

2.3.1 Wärmestrahlung

Alle Körper ob fest, flüssig oder gasförmig, deren Temperatur über dem absoluten Nullpunkt liegt, emittieren elektromagnetische Strahlung, Wärmestrahlung genannt. Diese lässt sich vereinfacht über die idealisierte Schwarzkörperstrahlung erklären. Für die spektrale Strahldichte $L(\lambda, T)$ eines solchen schwarzen Körpers gilt nach dem Planckschen Strahlungsgesetz:

$$L(\lambda, T) = \frac{c_1}{\pi \cdot \lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{c_2/\lambda \cdot T} - 1} \quad \text{Gleichung 2.13}$$

Mit den Planckschen Strahlungskonstanten:

$$c_1 = 2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2 = 3,7417749 \cdot 10^{-16} \text{ Wm}^2 \quad \text{Gleichung 2.14}$$

$$c_2 = \frac{h \cdot c}{k} = 1,438769 \cdot 10^{-2} \text{ mK} \quad \text{Gleichung 2.15}$$

($L(\lambda, T)$ = spektrale Strahldichte [$\text{W/m}^3\text{sr}$], λ = Wellenlänge [m], $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Plancksches Wirkungsquantum [Js], $c = 2,998 \cdot 10^8$ Lichtgeschwindigkeit [m/s], $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Boltzmann-Konstante [J/K]).

In Abbildung 2.7 sind die Abstrahlspektren eines idealen Schwarzkörperstrahlers für verschiedene Temperaturen zu sehen. Die Graphen sind dabei auf die maximale Abstrahldichte $M_{\lambda, \text{Sol}}$ der thermischen Strahlung der Sonnenoberfläche normiert. Man erkennt, dass mit zunehmender Temperatur der Spektralbereich und die Intensität über alle enthaltenen Wellenlängen zunimmt. Das Maximum der Wärmestrahlungsspektren verschiebt sich dabei gleichzeitig immer weiter in Richtung sichtbaren Bereich.

Das Plancksche Strahlungsgesetz beschreibt einen idealen schwarzen Strahler. Reale Strahler emittieren jedoch nur einen Teil der Strahlung eines solchen schwarzen Körpers bzw. Schwarzkörperstrahlers. Die Abweichung der spektrale Strahldichte L_G eines realen

Strahlers von der eines schwarzen Körpers L_{SW} gleicher Temperatur (T_G) wird durch den Emissionskoeffizienten ε beschrieben. Dieser auch Emissivitätsfaktor oder Emissionsgrad genannte Parameter ist abhängig von der Materialart, der Oberflächenbeschaffenheit und der Temperatur des Strahlers sowie von der Abstrahlrichtung und der Wellenlänge [Glü 92].

$$\varepsilon = \frac{L_G(T_G)}{L_{SW}(T_G)} = \varepsilon(T; \lambda; \varphi)$$

Gleichung 2.16

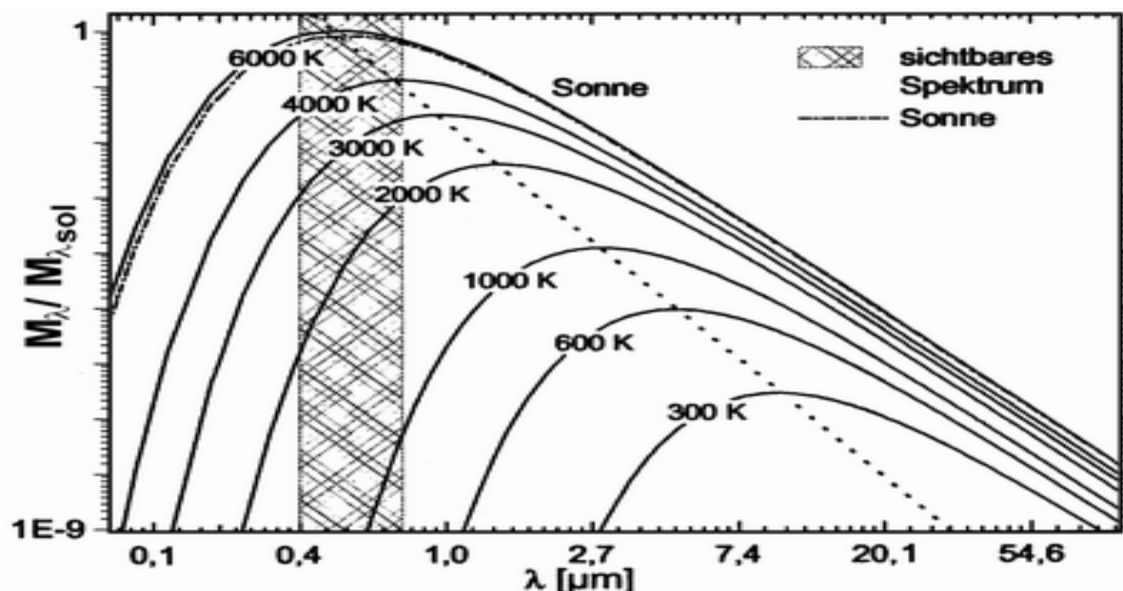


Abbildung 2.7: Spektrale Abstrahldichte M_λ eines Schwarzkörperstrahlers bei verschiedenen Temperaturen normiert auf die maximale Abstrahldichte ($M_{\lambda,sol}$) der Sonnenoberfläche mit der Temperatur von 5770 K [Roh 02]. Das Maximum der Wärmestrahlungsspektren ist temperaturabhängig und liegt auf der gestrichelten Linie.

Der Emissionsgrad muss experimentell ermittelt werden, da er u. a. noch von geometrischen Abstrahlbedingungen abhängt. Über Abstrahlungsgesetze können effektive Emissionsgrade anderer Oberflächengeometrien theoretisch bestimmt werden. Weitere Angaben zu dem Thema sind u. a. in [VDI-WA 97], [Bae 94] und [Hel 88] aufgeführt. Neben dem Emissionsgrad ist auch der Absorptionsgrad von Interesse. So hängt der Wirkungsgrad von Solaranlagen primär vom Absorptionsvermögen des Strahlungsempfängers (Absorber) ab. Zwischen den beiden dimensionslosen Größen gilt das Kirchhoffsche Gesetz:

$$\varepsilon(T; \lambda) = \alpha(T; \lambda)$$

Gleichung 2.17

Für das Verhältnis zwischen Absorption α , Reflektivität ρ und Transmission τ einer Phase gilt außerdem folgende nützliche Beziehung [Bae 94]:

$$1 = \alpha + \rho + \tau$$

Gleichung 2.18

Bei der Temperaturmessung mit optischen Temperatursensoren (Pyrometrie) wird der Emissivitätsfaktor der zu vermessenden Oberfläche benötigt. Die aufwendige Bestimmung dieses Materialwertes erfordert geeignete Messanlagen, die für diese Arbeit nicht zur Verfügung standen. Der Emissivitätsfaktor zu den untersuchten Materialien und benutzten Werkstoffen für die optische Temperaturmessung bei den Experimenten wurde deshalb in der Literatur recherchiert.

2.3.2 Sonneneinstrahlung und konzentrierende Solaranlagen auf der Erde

Die Sonne sendet elektromagnetische Strahlung in einem breiten Wellenlängenbereich aus. Die kontinuierlich und homogen in alle Richtungen abgestrahlte Wärmestrahlung ist ein Teil der solaren Strahlung und wird von der 5770 K heißen Sonnenoberfläche emittiert.

Auf Höhe der Erdbahn außerhalb der Erdatmosphäre beträgt die mittlere Strahlungsflussdichte dieser thermischen Strahlung durch eine senkrecht zur Sonne gerichteten Fläche ($1367 \pm 1,6$) W/m^2 . Dieser Wert wird als Solarkonstante E_0 bezeichnet und variiert leicht mit der elliptischen Bahn der Erde um die Sonne.

Der Strahlendichteanteil dieser einfallenden Sonnenstrahlung, der von der Sonne aus gradlinig die Erdoberfläche erreicht, wird als solare Direkteinstrahlung bezeichnet. Sie ist analog zu E_0 senkrecht zur Einstrahlachse definiert und hängt von der Position auf der Erde relativ zur Sonne ab bzw. von der Weglänge der Strahlung durch die Atmosphäre.

Abbildung 2.8 zeigt das Spektrum eines 5770 K heißen Wärmestrahlers und das Sonnenspektrum außerhalb der Atmosphäre (AM_0^1). Außerdem ist exemplarisch ein Spektrum der Sonneneinstrahlung auf dem Erdboden mit AM_2 dargestellt, was in etwa für einen mittlereuropäischen Standort mittags gilt.

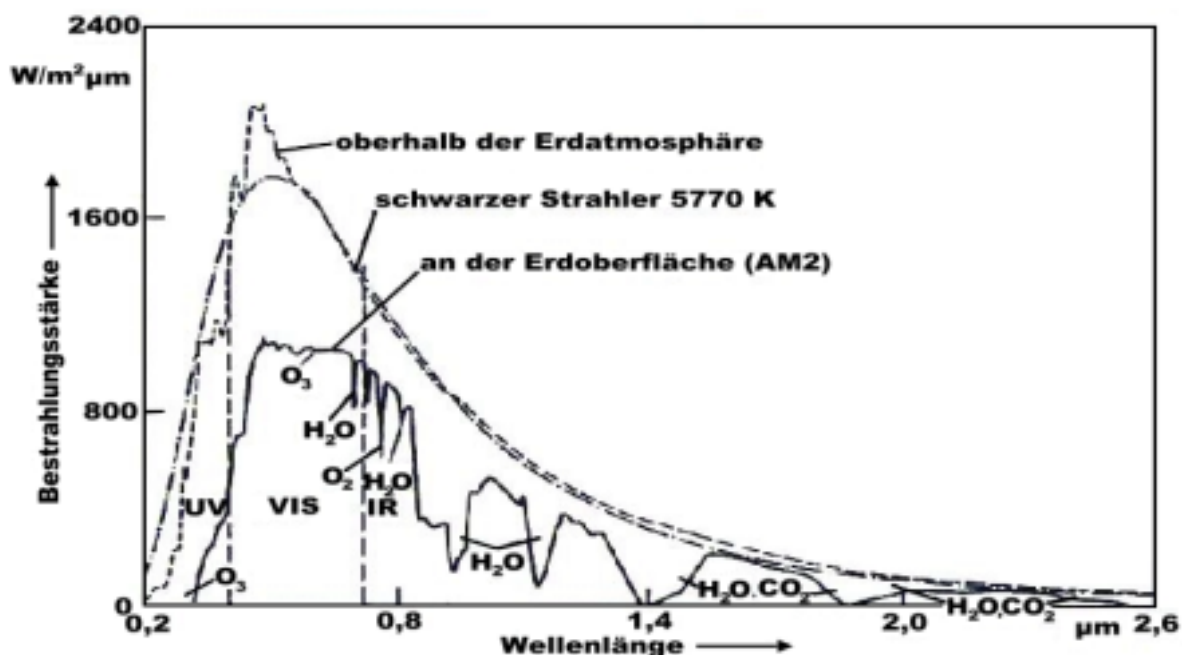


Abbildung 2.8: Vergleich der Sonnenspektren auf dem Erdboden mit AM_2^2 und außerhalb der Atmosphäre (AM_0) mit dem eines 5770 K heißen schwarzen Strahlers [BeSc 93]. Das Strahlenspektrum wird durch die verschiedenen Gase der Atmosphäre stark geprägt.

Das Spektrum der Sonnenstrahlung reicht vom langwelligen Radiowellenbereich (mehrere hundert Meter Wellenlänge) bis zum hochfrequenten Bereich der γ -Strahlung (ca. 10^{-12} m). 98 % der Strahlungsenergie der Sonne liegt dabei im Bereich zwischen $0,25 \mu m$ (UV-Strahlung) und $3 \mu m$ (nahes Infrarot), mit einem Maximum im sichtbaren Bereich bei $0,47 \mu m$. Im Spektrum befinden sich verschiedene Absorptionslinien (Fraunhofer-Linien) von Elementen, die in den höheren Schichten der Sonne vorkommen und dort Strahlung entsprechender Wellenlänge absorbieren. Wenn diese Fehlstellen und andere gestörte Bereiche im Spektrum rechnerisch bereinigt werden, erhält man das Strahlspektrum eines Schwarzkörperstrahlers mit der oben angegebenen Temperatur von 5770 K [Iqb 83] [BeSc 93] [War 97].

Das Spektrum der am Erdboden gemessenen solaren Direkteinstrahlung wird durch die verschiedenen, atmosphärischen Gase und Dämpfe stark geprägt (vgl. Abbildung 2.8). Als Wechselwirkungen treten Reflexion, Absorption und Streuung auf. Die Intensitätsverluste gegenüber dem solaren Spektrum außerhalb der Erdatmosphäre werden vor allem von H_2O , CO_2 , O_2 und O_3 verursacht, weshalb die auf dem Erdboden ankommende Strahlung sehr von der Zusammensetzung der Atmosphäre abhängt. So verstärkt Wasserdampf selbst in Form dünnster Wolken (z. B. Zirruswolken in der Stratosphäre) und Luftverschmutzung die Streuung des Sonnenlichtes erheblich. Der Intensitätsverlust der Sonnenstrahlung erhöht

² AM = Air Mass Faktor: Beschreibt die relative optische Weglänge der solaren Direktstrahlung durch die Atmosphäre mit AM_1 = Weglänge bei senkrechtem Einfall. $AM_{1.5}$ = 1,5fache Weglänge zu AM_1

sich dabei mit der durch die Atmosphäre bis zum Boden zurückgelegten Wegstrecke. Der Wert der Direktstrahlung variiert deshalb deutlich mit der Position auf der Erde und schwankt erheblich mit der Tages- und Jahreszeit. Die Einstrahlung erreicht bei senkrechtem Sonnenstand maximale Werte. So können mittags in der Nähe des Äquatorbereichs Spitzenwerte von bis zu 1100 W/m^2 erreicht werden [Iqb 83].

Ein großer Teil der gestreuten Strahlung erreicht als diffuse Streustrahlung den Erdboden und strahlt relativ gleichmäßig über die gesamte Hemisphäre ein.

Der sichtbare und infrarote Bereich dieses Strahlspektrums wird von unterschiedlichen Solaranlagen zur Energiegewinnung auf der Erde genutzt (Solarthermische Kollektoren, Photovoltaik-Anlagen). Die jährliche Ausbeute solcher Solaranlagen hängt prinzipiell davon ab, wie viel Strahlung am Standort zur Verfügung steht. Ausschlaggebend für Anlagen, die mit konzentriertem Sonnenlicht arbeiten, ist nur der Wert der solaren Direkteinstrahlung, da sich die diffuse Streustrahlung nicht bündeln und damit nicht nutzen lässt [DiHe 97] [War 97]. Der höchste gemessene Wert für die solare Direkteinstrahlung am Sonnenofen in Köln erreichte 980 W/m^2 . Bei einem durchschnittlich guten, wolkenlosen und klaren Tag liegt der Wert mittags zwischen 650 und 850 W/m^2 [WAS 03].

2.3.3 Sonneneinstrahlung und konzentrierende Solaranlagen auf dem Mond

Der Mond hat keine Atmosphäre, deshalb hängt die Einstrahlung pro Flächeneinheit nur von den astronomischen und geometrischen Rahmenbedingungen ab. Da Erde und Mond sich quasi auf der gleichen Umlaufbahn um die Sonne bewegen, gilt der Wert der irdischen Solarkonstanten E_0 mit einer vernachlässigbaren, zusätzlichen Schwankung auch für den Mond [HeVa 91].

Die Oberfläche wird ohne Atmosphäre ungehindert vom gesamten solaren Spektrum getroffen. Dies erstreckt sich von der γ -Strahlung bis zum langwelligen Radiowellenbereich, die z. B. von Sonnenflecken oder verschiedenen Strahlungsausbrüchen stammen können. Ohne diffuse Streustrahlung fällt für einen Beobachter auf dem Mond die Intensität der Solarstrahlung neben der Sonnenscheibe direkt auf Null ab [Wit 98]. Dadurch kann der Boden in tiefen Spalten oder Löchern um die Polbereiche des Mondes in ständiger Dunkelheit liegen.

Der Mond dreht sich in Bezug auf die Fixsterne in 27,32 Erdentagen einmal um sich selbst, was als siderischer Tag definiert wird. Bezogen auf die Sonne beträgt der Zeitraum zwischen zwei Neumondphasen jedoch 29,5 Erdentage, weil sich Erde und Mond in der Zwischenzeit eine deutliche Strecke um die Sonne weiter bewegt haben. Im Gegensatz zur Erde wäre es daher möglich, dass eine Solaranlage auf dem Mond ununterbrochen 14 Erdentage lang arbeiten könnte. Die anschließende genauso lange Nachtphase müsste nicht unproduktiv sein. Während dieser Zeit könnte z. B. mit einem Hybridsystem, das Energiespeicher nutzt, weiterproduziert werden.

Die Oberfläche des Mondes wird von der Sonnenstrahlung stark aufgeheizt. Ohne stabilisierende Atmosphäre schwankt sie während der Tages- und Nachtphase extrem und erreicht Werte von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $-180 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Werte hängen vom Reflexionsvermögen bzw. Albedo des Oberflächengesteins ab. Die mittlere Albedo³ des Mondes beträgt wegen des sehr dunklen, vorwiegend vulkanischen Gesteins nur 0,12. In Abbildung 2.9 werden die spektralen Reflektivitäten von verschiedenen Mondproben und unterschiedlich feinkörnigem, basaltischem Granulat miteinander verglichen. Es ist zu erkennen, dass feinkörniges Mondgestein bzw. fein gemahlener Basalt das Licht am stärksten reflektiert.

Vernachlässigt man die sehr geringe Transmission des basaltischen Granulats liegt das Absorptionsvermögen demnach etwa zwischen 0,6 - 0,95. Ideale Voraussetzung für das untersuchte Pyrolyseverfahren, bei dem die Proben direkt durch konzentrierte Sonnenstrahlung aufgeheizt wurden. Bei schlechteren Werten müsste, um die gleiche Probertemperatur zu erreichen, entsprechend mehr Sonnenstrahlung auf die Probe einstrahlen.

³ Astronomisches Maß für die Reflexion oder tatsächliche Helligkeit eines Objekts. Eine weiße, perfekt reflektierende Oberfläche hat eine Albedo von 1, während eine schwarze, perfekt absorbierende Oberfläche eine Albedo von 0 hat.

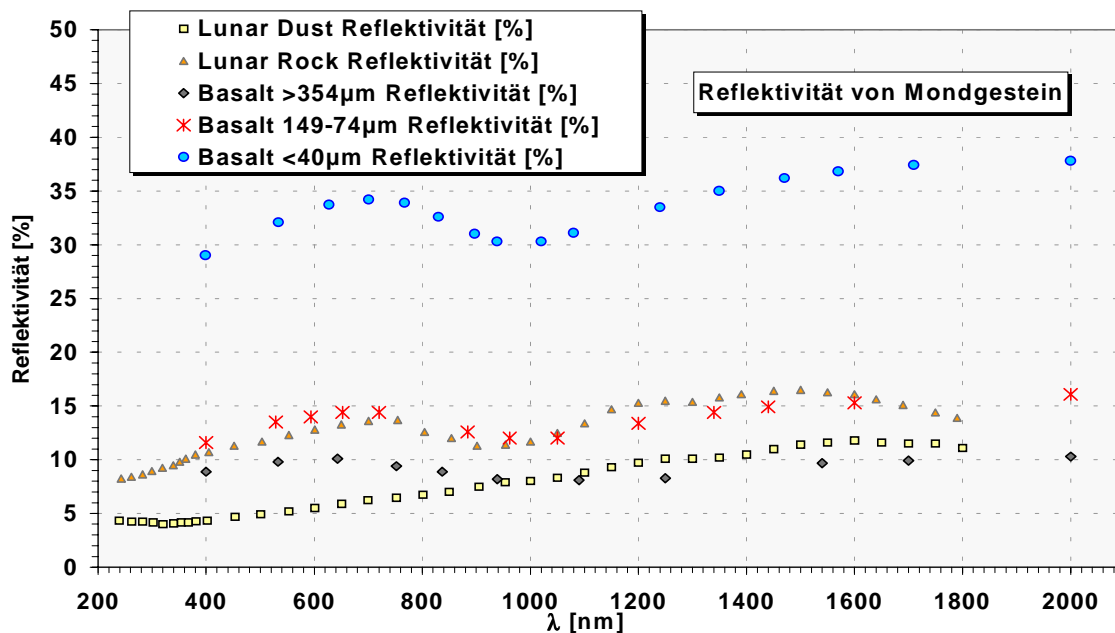


Abbildung 2.9: Spektrale Reflektivität von Mondstaub und Mondgestein sowie basaltischen Granulaten mit unterschiedlichen Korngrößen [Tou8 72].

Zur Strahlung auf dem Mond gehören - wenn dies neben elektromagnetischer Strahlung auch Teilchenstrahlung umfasst - ferner der Sonnenwind sowie die kosmische Strahlung. Der Sonnenwind ist ein von der Sonne ausströmendes, hauptsächlich aus Protonen, Elektronen und einigen leichten Nukleonen bestehendes Plasma, dessen Eigenschaften unter anderem mit dem 11-jährigen Zyklus der Sonnenfleckenperiode schwanken. Die Sonne verliert durch den Sonnenwind jährlich etwa 10^{-13} Sonnenmassen. In der Nähe der Erde hat er eine Teilchendichte von 5-10 Mio. Teilchen pro m^3 und eine Geschwindigkeit von 200-900 km/s. Die Energie der Teilchen kann bis zu 100 MeV betragen. Die Quellen der energetisch ebenfalls stark variierenden kosmischen Strahlung, die aus Teilchen und elektromagnetischer Strahlung besteht, sind sehr unterschiedlich und reichen von der schwachen kosmischen Hintergrundstrahlung bis zu hoch energetischen Strahljets. Der Einfluss der Strahlung auf die oberflächlichen Mondgesteine und auf dort installierte technische Anlagen reicht von Ionisierung, Spallationseffekten, Einlagerungen leichter Nukleonen bis zur Erzeugung von sekundären Neutronen und γ -Strahlung. Diese extremen Umwelteinflüsse wie auch die Strahlenbelastung des Mondstaubes und der dort gewonnenen Baustoffe müssen bei der Planung einer Pyrolyseanlage auf dem Mond beachtet werden. So lässt z. B. radioaktive Strahlung selbst Quarzglas im Laufe der Zeit durch innere Umwandlungen milchig werden [HaLe 88].

2.3.4 Der Hochflussdichte-Sonnenofen des DLR in Köln

Um Experimente mit konzentrierter Sonnenstrahlung durchführen zu können, wurde im DLR in Köln eine Großversuchsanlage, der Hochflussdichte-Sonnenofen (Abbildung 2.10), installiert, die nun seit 10 Jahren in Betrieb ist.

Die Anlage des Sonnenofens, die in Abbildung 2.11 skizziert ist, besteht aus den Hauptkomponenten:

- Heliostat
- Konzentratorspiegel
- Shutter (Blende)
- Dreiachsentsch
- Steuerungsanlage und Messtechnik

Die Direktstrahlung der Sonne wird, wie in Abbildung 2.11 zu sehen ist, vom Heliostaten auf den von ihm aus im Süden stehenden Konzentratoren reflektiert. Von dort wird die Strahlung seitlich in einen Punkt bzw. Fokus im Sonnenofengebäude konzentriert. Die Spiegel sind nach dem so genannten off-axis Prinzip angeordnet, bei dem der Fokus nicht im Strahlen-

gang zwischen Heliostat und Konzentrator liegt. Dies hat den Vorteil, dass der Konzentrator nicht durch das Experiment abgeschattet wird und dadurch die Größe des Versuchsaufbaus auch nicht minimiert werden muss.



Abbildung 2.10: Im Vordergrund das DLR Sonnenofengebäude mit Heliostat (links). Dahinter weitere solarchemische und solarthermische Testanlagen.

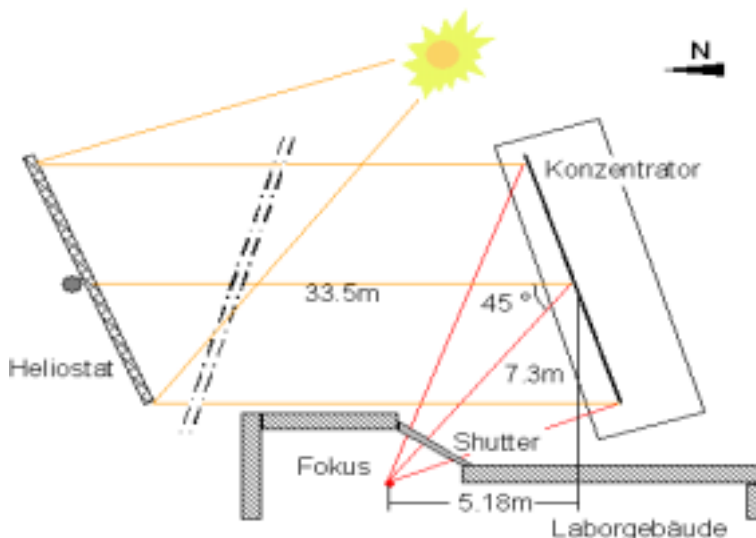


Abbildung 2.11: Schema des off-axis Prinzips des Sonnenofens. Das Sonnenlicht wird über den Heliostat und Konzentrator in das Sonnenofengebäude gelenkt und dort im Fokus gebündelt.



Abbildung 2.12: Spiegelsystem des Sonnenofens: Links: beweglicher Heliostat mit planen Spiegeln, rechts: Konzentrator mit sphärischen Hohlspiegeln

Der Heliostat (Abbildung 2.12, links) besteht aus planen Einzelspiegeln, die zusammen eine Fläche von 57m^2 haben. Diese Spiegelebene ist mit einem Träger auf einem Ständer montiert, der über einen zweiachsigen Antrieb die Spiegelfläche bewegt. Ein Rechner führt über den Tag den Heliostaten dem Lauf der Sonne nach, so dass das Sonnenlicht stets auf den Konzentrator reflektiert (Abbildung 2.12, rechts) wird. Die wetterbeständigen Spiegel des

Heliostaten bestehen aus Floatglas, das auf der Rückseite mit Silber beschichtet ist. Auf der Vorderseite wurde Titandioxid aufgebracht, um zusätzlich die UV-Strahlung der Sonne zu reflektieren. Die Berechnung der solargewichteten Gesamtrefektivität⁴ des Heliostaten für eine Sonneneinstrahlung für AM 1,5 ergibt einen Wert von 87 %.

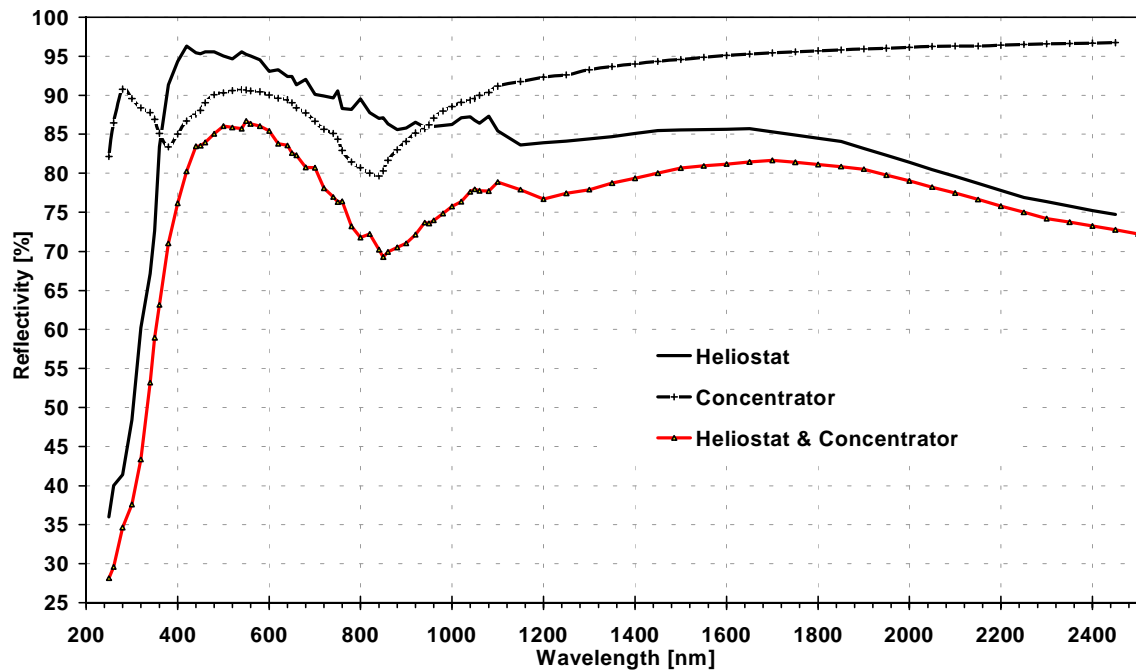


Abbildung 2.13: Spektrale Reflektivität der Spiegel des Sonnenofens

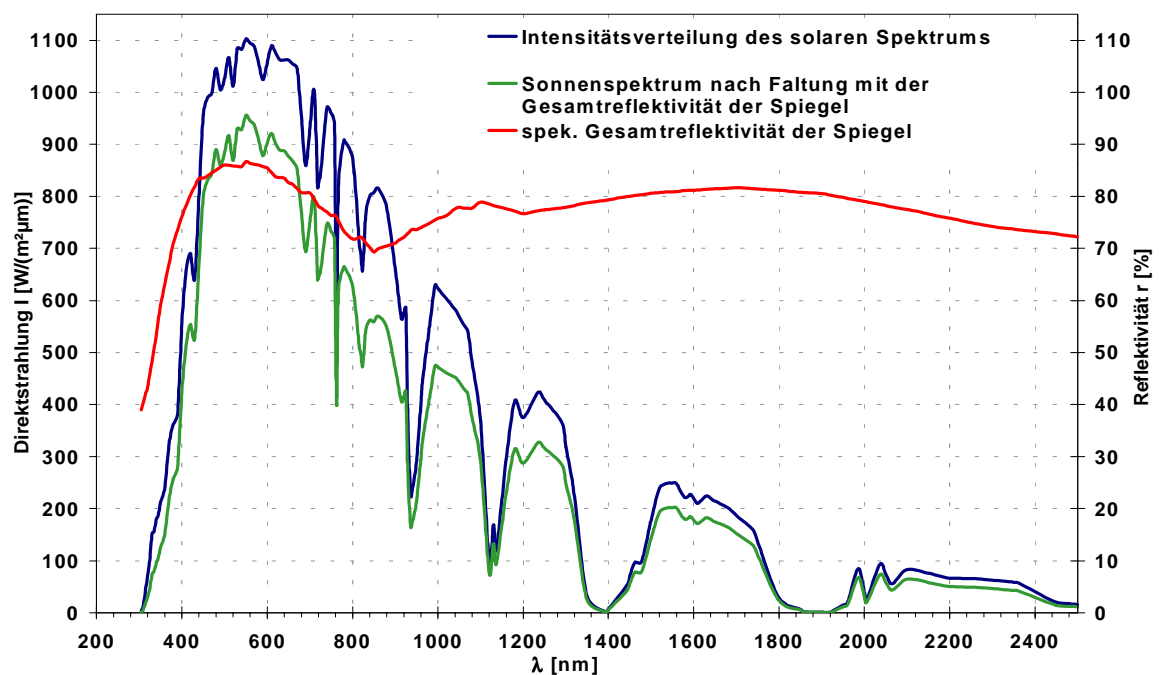


Abbildung 2.14: Sonnenspektrum: Spektrum mit AM 1,5 vor und nach der Faltung mit der Gesamtrefektivität der Spiegel.

Der Konzentrator hat 159 fest installierte sphärische Hohlspiegel, die mit ihrer sechseckigen Form wabenförmig angeordnet sind. Er hat eine Gesamtfläche von 40 m². Die Frontseite der ebenfalls aus Floatglas bestehenden Konzentratorfacetten ist mit Aluminium verspiegelt, das

⁴ Die solargewichtete Gesamtrefektivität eines Spiegels gibt das prozentuale Reflexionsvermögen des Spiegels für Sonnenlicht an - also wie viel Sonnenstrahlung insgesamt reflektiert wird.

mit einer Schutzschicht versehen wurde. Der Konzentrator befindet sich zum Schutz vor Witterung und als Abschirmung während des Sonnenofenbetriebes in einer mit einem Rolltor verschließbaren Halle. Die solargewichtete Gesamtrefektivität des Konzentrators für eine Sonneneinstrahlung von AM 1,5 beträgt 89 %. In Abbildung 2.13 sind die spektralen Reflektivitäten aller Spiegel dargestellt. Die Reflektivität des Gesamtsystems, gewichtet mit einem AM 1,5 Sonnenspektrum, liegt bei rund 79 % (Abbildung 2.14).

Der Konzentrator besteht aus drei Facettentypen mit drei verschiedenen Brennweiten ($F_1 = 6,95$ m; $F_2 = 7,30$ m; $F_3 = 8,20$ m; mittlerer Fokalabstand 7,30 m). Der Gesamtstrahl der überlagernden Einzelstrahlen hat einen Fokus (Abbildung 2.15) mit einer annähernd gaußförmigen Strahldichteverteilung und einem Durchmesser von rund 13 cm. Bei einer solaren Direkteinstrahlung von 820 W/m^2 hat der Fokus eine maximale Flussdichte von $4,5 \text{ MW/m}^2$ [NeGr 96].

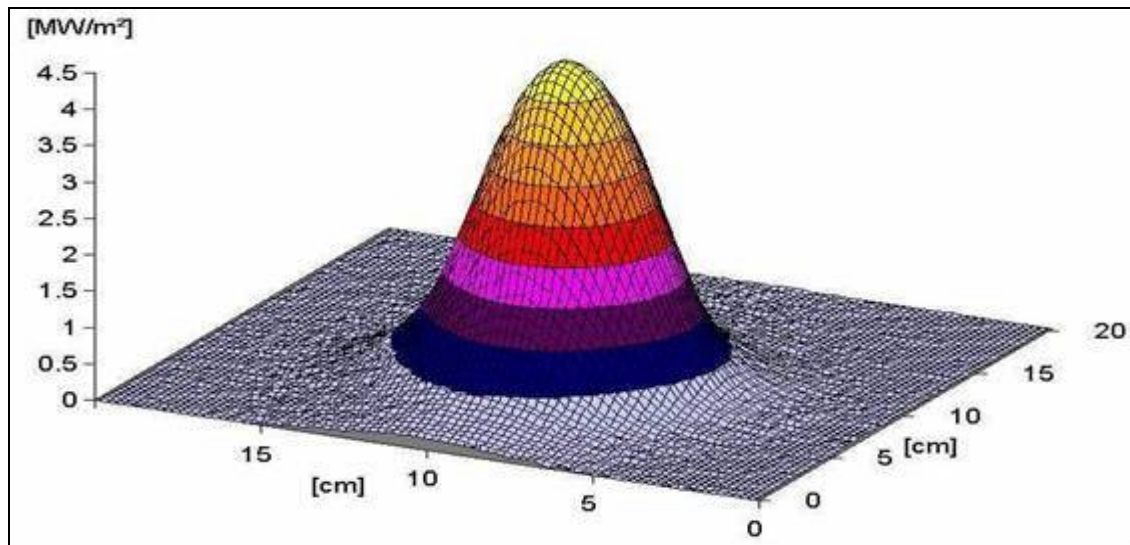


Abbildung 2.15: Zweidimensionale Flussdichteverteilung im Fokus des Sonnenofens bei einer Direkteinstrahlung von 820 W/m^2 . Die Gesamtleistung beträgt $22,8 \text{ kW}$ bei einer maximalen Flussdichte von $4,5 \text{ MW/m}^2$ im Zentrum, was einem Konzentrationsfaktor von über 5000 entspricht.

Mit dem Shutter (Abbildung 2.16), der etwa 1,1 m vor dem Fokus liegt, kann wie mit einer Blende die Strahlleistung geregelt werden. Er besteht aus zwei Platten, die die Eintrittsöffnung des konzentrierten Strahls ins Gebäude von oben und unten verschließen.



Abbildung 2.16: Sicht von außen auf die weiß reflektierenden Flächen des halb geöffneten Shutters.

Um die verschiedenen Experimente exakt in den Fokus zu bringen, oder um andere Positionen während eines Versuches zu erreichen, ist im Experimentierbereich ein Dreiaxsentisch aufgebaut, der mit bis zu 300 kg belastbar ist.

Alle während eines Versuches anfallenden Daten laufen über ein Datenerfassungssystem in der Messwarte zusammen, von der aus die Experimente überwacht und gesteuert werden.

Um die Strahlqualität zu beurteilen, misst eine Wetterstation die Direkt-, Diffus-, Global- sowie die UV-Strahlung und andere Wetterdaten.

3 Experimenteller Aufbau

Das primäre Ziel der Experimente war es, zu untersuchen, ob sich mit konzentrierter Solarstrahlung als Energiequelle Sauerstoff durch Pyrolyse aus Mondstaub gewinnen lässt. Die Rahmenbedingungen für einen solchen thermischen Zersetzungsprozess unter Vakuum wurden ausführlich in Kapitel 2.2 besprochen. Für die Experimente wurde eine Versuchsanlage entwickelt und gebaut, in dem der Sonnenofenstrahl die Proben direkt aufheizt.

Der Experimentaufbau wird in Kapitel 3.1 zunächst in einem kurzen Überblick mit seinen verschiedenen Komponenten und deren Funktion vorgestellt. Eine genauere Beschreibung der einzelnen Anlagenteile und vor allem der verschiedenen angebrachten Messinstrumente folgt in den Abschnitten 3.2. bis 3.6.

3.1 Überblick und Layout

In der Versuchsanlage erreichten die Probertemperaturen während der Hochtemperaturphasen Werte, die in der Regel über 1500 °C lagen. Die Temperatur verschiedener Bauteile der Anlagen durfte dagegen nicht einmal 150 °C überschreiten. Diese extremen Temperaturanforderungen waren für die Konstruktion des Aufbaus und das verwendete Proben-trägermaterial eine Herausforderung. Die Anlage wurde deshalb durch passive und aktive Schutzmaßnahmen geschützt. Im Laufe der verschiedenen Vorversuche wurde der Versuchsaufbau zudem stetig weiterentwickelt und ergänzt.

Abbildung 3.1 und Abbildung 3.2 zeigen ein skizziertes Layout des Versuchsaufbaus im Sonnenofen von der Seite bzw. von oben und Abbildung 3.3 ein Foto von oben. Zu sehen ist die Anordnung der wesentlichen Komponenten und Messinstrumente der letzten Experimentreihe. Die experimentelle Anlage bestand aus:

- Vakuumkammer mit Strahleintrittsfenster
- reflektierender und wassergekühlter Innenaufbau
- unterschiedliche Probenträger
- Kühlfalle für Probendämpfe
- zwei Hochvakuum pumpstände
- IR-Kamera mit spezieller IR-Optik
- QMS mit Messkreuz und Gaseinlassapertur
- Temperatur- und Drucksensoren.

Auf der rechten Seite der Abbildung 3.1 sieht man den eintretenden konzentrierten Lichtstrahl, dessen Leistung wie bei anderen Experimenten im Sonnenofen durch den Shutter geregelt wurde. Der sich nach dem Shutter weiter bündelnde Strahl wurde über einen an der Decke montierten, großen, gekühlten Umlenkspiegel durch eine Glaskuppel auf die Probe bzw. Proben in der Vakuumkammer gelenkt.

Die Proben wurden auf der Höhe des Fokus von keramischen oder metallischen Probenträgern gehalten, die auf einer wassergekühlten Bodenplatte standen bzw. montiert waren. Eine ebenfalls wassergekühlte, um die Proben liegende, konusförmige Abschirmung sollte außerdem die restliche Vakuumkammer vor Aufheizung durch den Strahl und dessen Streustrahlung schützen. Die Probenträgerplatte wie auch die Abschirmung waren zur besseren Reflexion aus hochglanzpoliertem Aluminium gefertigt. Dadurch konnte ein Teil der Streustrahlung die Proben bzw. den Probenhalter zusätzlich aufheizen. Strahlung, die nicht absorbiert wurde, wurde wegen der offenen Glaskuppelanordnung wieder aus der Vakuumanlage hinausgeleitet. Die Anlage wurde so vor Überhitzung durch ungewünschte Absorption geschützt - eine Belastung, die auch von den aufgeheizten Proben und deren emittierter Wärmestrahlung ausging.

Mit einer Infrarot-Kamera wurden die Proben in der Kammer während der Bestrahlung über ein optisches System aus speziellen Spiegeln und einem Vakuumfenster beobachtet. Die IR-Bilder wurden zur Überwachung der Probertemperatur auf einem Monitor in der Messwarte angezeigt. Die Temperatur konnte auf diese Weise über die Strahlleistung bzw. mit der Shutter-Position manuell geregelt werden. Die Infrarot-Bilder wurden von einem PC kontinuierlich ausgelesen. Die ausgewerteten Daten dieser Bilder dokumentierten den Verlauf der Probertemperatur nachträglich.

Zur Überprüfung des Drucks und der Temperatur wurden verschiedene Vakuumdruckmesser bzw. Temperatursensoren in den Aufbau integriert. Ihre Messwerte wurden von der Datenerfassung des Sonnenofens aufgenommen und abgespeichert. Außerdem wurde eine mit Metallfolie umwickelte Kühlfalle in den Aufbau integriert. Dadurch konnten wichtige Informationen über auftretende Abdampfungen gesammelt werden.

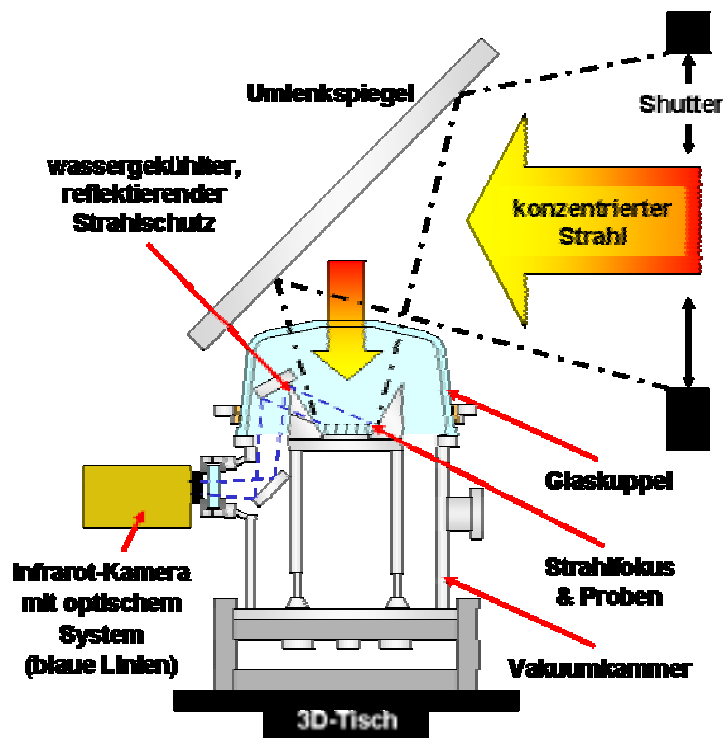


Abbildung 3.1: Skizze des Versuchsaufbaus in Seitenansicht: Die Leistung des konzentrierten Strahls wird mit dem Shutter geregelt. Über den Umlenkspiegel und durch die Glaskuppel wird der Strahl auf die Proben (auf Drahtständer) gerichtet, die dabei im Strahlfokus liegen. Der Rest der Vakuumkammer wird von dem reflektierenden und wassergekühlten Strahlschutz abgeschirmt. Über ein spezielles optisches System misst eine IR-Kamera die Probentemperaturen.

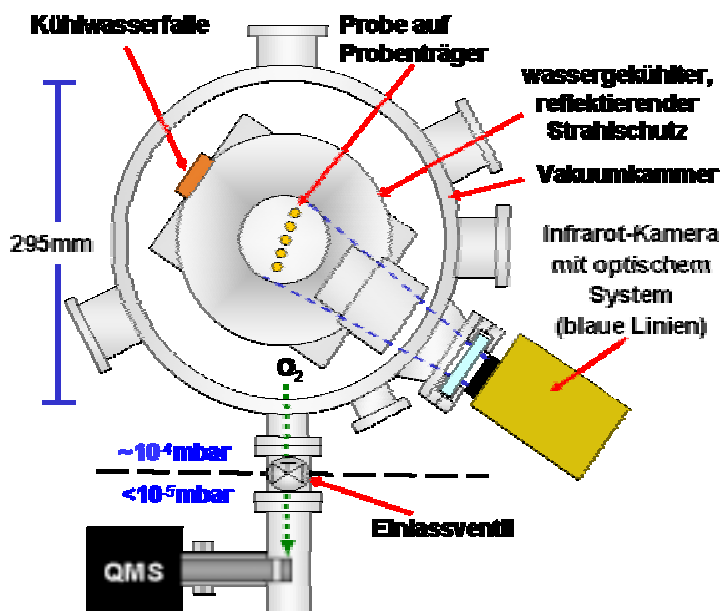


Abbildung 3.2: Skizze des Versuchsaufbaus von oben: Wie in Abbildung 3.1 sind die Proben, die Strahlschirmung und die IR-Kamera zu sehen. Daneben ist die Kühlfalle mit Metallfolie zu erkennen und ein differenziell gepumptes QMS, das mit einem Einlassventil von der Vakuumkammer getrennt ist.

In der letzten Versuchsreihe der Pyrolyseexperimente wurde ein QMS verwendet, um während der Bestrahlung den freiwerdenden Sauerstoff nachweisen zu können. Das QMS war in ein Messkreuz integriert und arbeitete auf einem niedrigeren Druckniveau als die Kammer. Da es während der Experimente zu starken Druckanstiegen in der Vakuumkammer kam, musste das Messkreuz separat abgepumpt werden. Ein Ventil regelte als variable Blende den Gaseinlass von der Kammer zum QMS.

In einigen Vorversuchen war zunächst auch ein Zirkonoxid-Sauerstoffpartialdrucksensor eingesetzt worden, dessen Messwerte aber keine Rückschlüsse auf den Prozess zuließen.

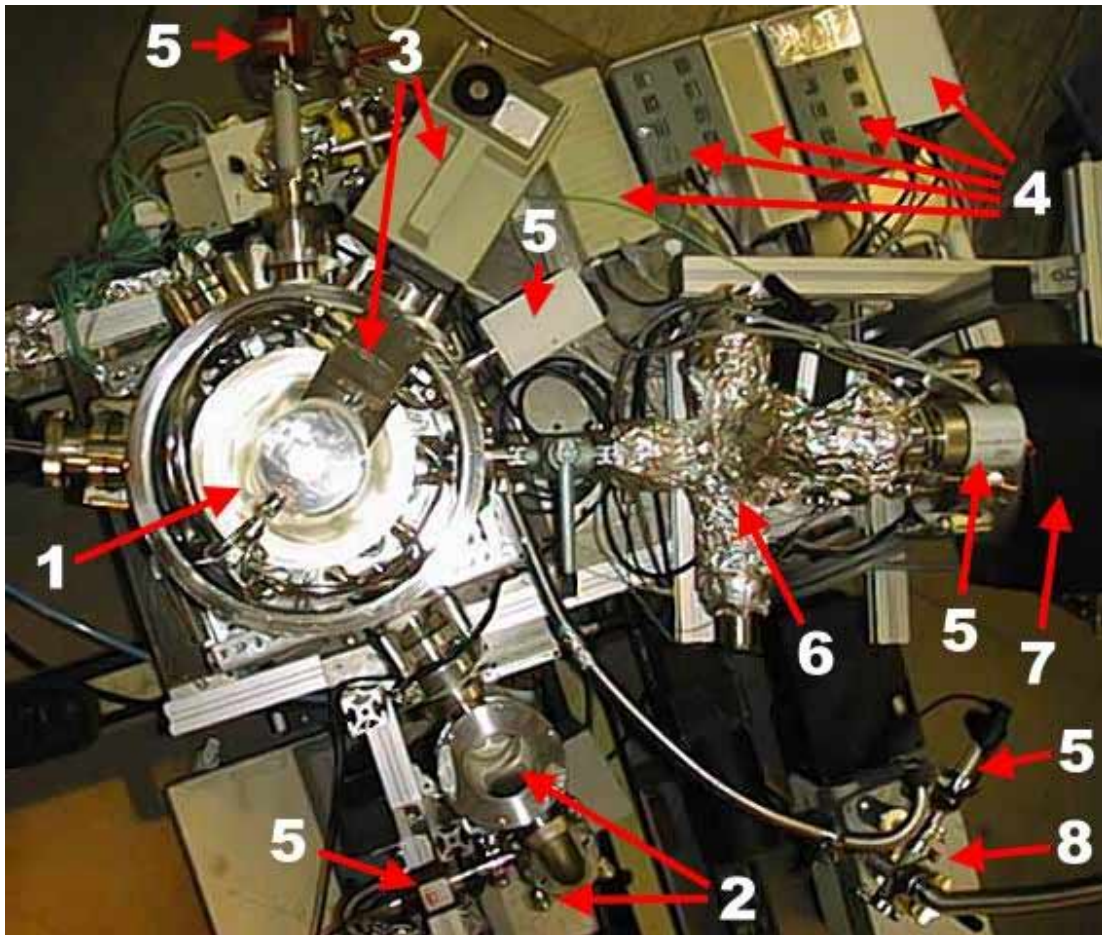


Abbildung 3.3: Aufbau von oben: Vakuumkammer mit konusförmiger Strahlabschirmung (1), Diffusionspumpe mit Kühlfalle (2), IR-Kamera mit Spiegelsystem (3), Druckmessgeräte (4) mit Drucksensoren (5), Messkreuz mit QMS (6) und Turbomolekularpumpe (7) mit Vorpumpe (8).

3.2 Vakuumkammer und Gasdetektion

Das erforderliche Hochvakuum des untersuchten Prozesses und die Aufzeichnung wesentlicher Druckwerte benötigte verschiedene Anlagenkomponenten und Messgeräte. In diesem Kapitel werden dazu die wichtigen Bauteile, Pumpen und Detektoren aber auch die insgesamt vorherrschenden Vakuumbedingungen genauer beschrieben.

3.2.1 Vakuumkammer und Pumpstände

Kernstück der Versuchsanlage war die zylindrische Vakuumkammer (Durchmesser 295 mm, Höhe 300 mm) aus poliertem Edelstahl, die am Boden mit einer Stahlplatte und oben mit einem Glaskuppel-Blindflansch abgeschlossen war. Sie hat ein Innenvolumen von 34 l und eine Innenoberfläche (ohne Innenaufbau) von rund 0,74 m². Dieser Aufbau mit KF-Flanschen (zum Teil unnormiert) und Viton-Dichtungen war zunächst nur für Vorversuche (Chondren-Bildung⁵ [SaKI 01], [SaNe 03] [PaSa 02]) im Feinvakuum entwickelt worden. Mit diesem Versuchsaufbau, der nachträglich für die Pyrolyseexperimente modifiziert wurde, war es erstmals im Sonnenofen des DLR möglich, kleinere mineralische Proben mit hochkonzentrierter Solarstrahlung unter Hochvakuum zu bestrahlen.

Um in einem Rezipienten Drücke unter 10⁻² mbar zu realisieren, werden verschiedene Vakuumpumpen hintereinander geschaltet. Eine solche abgestufte Anordnung mit Vor- und Hochvakuumpumpe wird als differenzielles Pumpen bezeichnet. Hierbei werden unterschiedliche Saugeffekte zur Erzeugung des Hoch- und Vorvakuums ausgenutzt [Ede 86].

⁵ Chondren sind in Staub eingebettete, kugelförmige Bestandteile von Meteoriten, die Relikte aus der Anfangsphase des Sonnensystems sind.

Abbildung 3.4 gibt einen Überblick über die Arbeitsbereiche der verschiedenen Vakuumpumpentypen. Es ist zu erkennen, dass im Allgemeinen Pumpen für das Grob- und Feinvakuum kein Hochvakuum von 10^{-5} mbar erreichen, während umgekehrt fast alle Hoch- und Ultrahochvakuumpumpen im Grobvakuum wirkungslos sind.

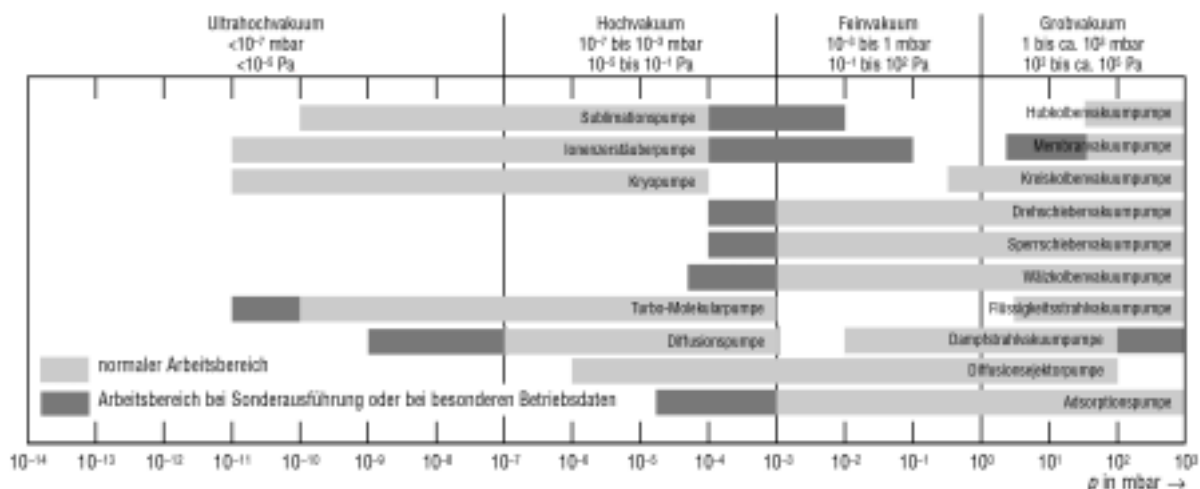


Abbildung 3.4: Arbeitsbereich verschiedener Vakuumpumpen (Auszug aus [Ley 02])

Die Ansprüche an die Pumpsysteme dieses Versuchsaufbaus waren sehr unterschiedlich. In der Kammer wurden während des Versuches verschiedenste Gase bzw. Dämpfe frei. Die meisten Gase (N_2 , O_2 , Ar, H_2O , etc.) werden von den verschiedenen Hochvakuumpumpen problemlos abgepumpt. Andere aber waren dagegen recht problematisch. Wenn die Gase bzw. Dämpfe aus der Probenschmelze stammten, konnte es sich allerdings auch um Metall-dämpfe oder Dämpfe von einfachen Oxiden oder Suboxiden handeln. Diese kondensierten und bildeten eine metallische bzw. mineralische feste Bedampfungsschicht und konnten sich - im Falle der aggressiven Suboxide - dort außerdem noch mit Sauerstoff verbinden. Solche Dämpfe erfordern einen deutlich höheren Wartungsaufwand und verkürzen die Lebensdauer der meisten Vakuumpumpen.

Ein weiteres Problem war immer wieder der starke Druckanstieg beim Aufheizen der Proben durch den Sonnenofenstrahl. Diese Gas-Peaks erreichten innerhalb von Sekunden Werte von fast bis zu $1 \cdot 10^{-2}$ mbar bei einem Ausgangsdruck von unter $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die freigesetzten Gase (vor allem Restgase) mussten relativ zügig abgepumpt werden, um den Prozess nicht zu sehr zu beeinflussen.

Tabelle 3.1: Verwendete Vakuumpumpstände

(*mit Membranpumpe oder ** mit Drehschieberpumpe als Vorpumpe)

Pumpstand	Vakuumpumpentyp	Saugvermögen (für N_2)	Enddruck
Vakuunkammer	Drehschieberpumpe	5,6 m ³ /h	$4 \cdot 10^{-4}$ mbar
	Diffusionspumpe	85 l/s	10^{-6} mbar
QMS	Kolbenpumpe	16 m ³ /h	$2 \cdot 10^{-2}$ mbar
	Turbomolekularpumpe	680 l/s	10^{-7} mbar* (10^{-9} mbar**)

Das Vakuum in der Versuchsanlage wurde von unterschiedlichen Vakuumpumpen erzeugt. Diese Pumpstände sind Kombinationen, die den Ansprüchen des Systems entgegenkamen. Da die Experimente für die Pyrolysereaktion im Hochvakuum ablaufen sollten, wurde die Kammer mit einem Hochvakuumpumpstand abgepumpt. Im Rezipienten sollte dafür vor dem jeweiligen Versuch zügig (innerhalb von 2 Stunden) ein Basisdruck von weniger als $1 \cdot 10^{-4}$ mbar erzeugt werden. Für die Vakuunkammer wurde in den Pyrolyseexperimenten ein Diffusionspumpstand (HP 63B) von Vacuubrand mit Drehschieberpumpe als Vorpumpe eingesetzt (vgl. Tabelle 3.1).

Ein zweiter Hochvakuumumpstand hielt das Messkreuz mit dem Massenspektrometer (QMS) permanent auf Hochvakuumniveau. Hierbei durfte ein Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar nicht überschritten werden, da sich das Massenspektrometer sonst sicherheitshalber abschaltet, um das Filament vor dem Durchbrennen zu schützen. Das Messkreuz wurde von einer Turbomolekularpumpe (TW700) mit einer vorgeschalteten Kolbenpumpe (EcoDry M15) - beide von Leybold - abgepumpt.

Ein Nachteil ölgedichteter Drehschieberpumpen ist, dass sie etwas Öldampf ins Vakuum abgeben. Das Öl kann so zu einem geringen Anteil durch die Hochvakuumpumpe in den Rezipienten wandern und im Massenspektrometer sichtbar werden [LED 95].

Um Kontaminierungen des Experiments mit unbekanntem Restpartikeln vorheriger Experimente zu vermeiden, war die Diffusionspumpe ganz zerlegt und sorgfältig von alten Ablagerungen gereinigt worden. Darüber hinaus wurde das Diffusionspumpenöl DC705 erneuert und zwischen Pumpe und dem Rezipienten eine Kühlfalle installiert, die Öldämpfe auffangen sollte.

Das Erreichen der angegebenen Leistungswerte hing sehr vom Vorverlauf des Abpumpens ab. So musste sich die Diffusionspumpe nach einem Lufteinbruch, z. B. beim Riss eines Vakuumfensters, etliche Stunden durch Pumpen im Leerlauf regenerieren. Erst danach war das Treibmittel wieder gasfrei und konnte volle Leistung zeigen. Ein Problem, das den Enddruck stark beeinflusste. Deshalb wurde der Pumpstand während der gesamten Bestrahlungsreihe (ca. 1 Woche) fast nie ausgeschaltet.

Wie die Drehschieberpumpen haben auch Diffusionspumpen den Nachteil, dass sie etwas Treibmittel in den Rezipienten abgeben. Die eingesetzte Pumpe erhöhte so den Untergrund im Massenspektrometer deutlich [LED 95]. Um die Ausbreitung der Treibmitteldämpfe in der Kammer zu reduzieren, war eine mit flüssigem Stickstoff arbeitende Kühlfalle in die Zuleitung zwischen Pumpe und Kammer integriert worden. Dies und der geringe Durchmesser der Verbindungsflansche verringerte die effektive Saugleistung der Diffusionspumpe allerdings.

Die eingesetzte luftgekühlte Turbomolekularpumpe (TURBOVAC-Pumpe TW700) mit ihrem gekapselten, fettgeschmierten Hybrid-Keramik-Kugellager gehört wie auch die nachgeschaltete Kolbenpumpe zu den trockenlaufenden Modellen von Leybold Vakuum. Das Hochvakuum des evakuierten Rezipienten bleibt dadurch frei von Ölpartikeln, was den Untergrund des Massenspektrometers frei von entsprechenden Kohlenwasserstoffen hielt.

Ein Nachteil der Kolbenpumpe war ihr starker Geräuschpegel. Statt dieser Vorpumpe hätte man auch eine Membranpumpe in den Pumpstand einbauen können.

Ein Gefahrenpotenzial für die Turbomolekularpumpe bestand beim Zerschlagen der Glaskuppel und dem damit verbundenen Lufteinbruch. Bautechnisch bedingt ist eine Belüftungszeit von mindestens 45 s zum Schutz der mit hoher Umdrehung rotierenden Rotorblätter (48000 U/min) vorgesehen. Das Risiko eines Schadens für die Vakuumpumpe wurde aber durch zwei Faktoren verringert. Zum einen vermindert die Verblockung des Gasstroms durch die schmale Tubusverbindung (Messkreuz mit Ventil) zur Kammer den plötzlichen Druckanstieg. Und außerdem riss die Glaskuppel beim Platzen zwar großflächig, konnte aber durch den Außendruck nicht einbrechen. Die sich bildenden dünnen Risse verblockten den eindringenden Luftstrom.

Wegen der Belastung durch die Treibmitteldämpfe war die Diffusionspumpe für das QMS ungeeignet. Da die meisten Massenspektrometer eine Hochvakuumpumpe mit einem Saugvermögen von maximal 100 l/s benötigen, war die Turbomolekularpumpe wie auch die Vorpumpe für die Evakuierung des Messkreuzes somit überdimensioniert.

Die zahlreichen Viton-Dichtungen des Versuchsaufbaus, durch die hauptsächlich atmosphärischer Stickstoff und Sauerstoff eindringen konnten, waren ungünstig für das Endvakuum der Anlage. Der niedrigste erreichte Druck in der Vakuumkammer vor einem Bestrahlungsversuch lag deshalb nur bei $9,1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Problematik, die sich dadurch für die Experimente bzw. die Gasanalyse ergab, zeigt sich im nachfolgenden Kapitel und in Kapitel 4.3.2. Bei einer vergleichbaren Kammer mit metallgedichteten Flanschen, die jedoch nicht zur Verfügung stand, wäre ohne weiteres ein Endvakuum unter $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar möglich gewesen.

Anders waren die Verhältnisse beim Messkreuz des QMS, das mit Kupferdichtungen abgedichtet war. Dieser Bereich wurde differenziell abgepumpt und war durch ein Ventil von

der Vakuumkammer getrennt. Bei geschlossener Verbindung zur Kammer konnte ein Enddruck von bis zu $1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht werden.

3.2.2 Gasförmige Reaktionsprodukte und Untergrund der Anlage

Es gab unterschiedliche Gase und Dämpfe, die bei den Experimenten im Rezipienten auftraten und mit dem QMS detektiert wurden. Abbildung 3.6 zeigt ein aufgenommenes Massenspektrum des Untergrundes bzw. der Restgase, die in der Vakuumkammer vor einer Bestrahlung vorhanden waren. Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.5 ein theoretisches QMS-Massenspektrum von Luft, das auf Stickstoff normiert ist. Die angegebenen Massenpartialdrücke wurden aus den Massenpartialdruckverteilungen der einzelnen Gaskomponenten berechnet, die aus der Datenbank eines QMS stammen.

Ein Teil der gemessenen Gase in Abbildung 3.6 stammte aus den Proben, ein anderer desorbierte von den Oberflächen der Vakuumkammer. Zusätzlich zu diesen schon in der Kammer vorhandenen Gasen, traten noch atmosphärische Gase durch Dichtungen und Lecks ein. Deren Menge und die effektive Saugleistung der Diffusionspumpe definieren letztendlich den Enddruck in der Vakuumkammer.

Da sich Wasser grundsätzlich schlecht abpumpen bzw. ausheizen lässt und es mit jedem Probenwechsel erneut in die Kammer gelangte, lag sein Partialdruck bei den Messungen fast immer an zweiter Stelle hinter Stickstoff. Die Höhe des gemessenen Partialdrucks von Wasser war sehr von der Bedeckung der Edelstahlwände im Messkreuz abhängig. Das Schließen des Verbindungsventils zur Kammer änderte diesen Partialdruck im Gegensatz zum Stickstoff- und Sauerstoffpartialdruck verhältnismäßig wenig. Durch kleine Lecks an neu eingesetzten Wasserleitungsdichtungen in der Kammer musste bei einigen Bestrahlungen Wasser in die Anlage eingedrungen sein, da der gemessene Wasserdampfpartialdruck leicht erhöht war.

Zu den Leckgasen gehören neben den atmosphärischen Gasen auch verschiedene Schmierölabsonderungen der Vakuumpumpen und das Treibmittel der Diffusionspumpe (vgl. Kapitel 3.2.1). Auch eine zwischen der Diffusionspumpe und dem Rezipienten installierte Kühlfalle konnte die Dämpfe nicht ganz aufhalten, so dass sie mit dem QMS nachweisbar waren. Durch die Verwendung der Diffusionspumpe traten zusätzliche Massen-Peaks u. a. bei 76u, 78u und 91u auf. Die Haupt-Peaks, die durch das Öl der ölgedichteten Drehschieberpumpe entstanden, verteilten sich im Massenspektrum im Bereich über 40u. Durch die Bestrahlung wurden außerdem verschiedene Zersetzungsprodukte dieser technischen Öle in der Anlage erzeugt. Außerdem konnten die Restgase Spuren von Ethanol (C_2H_6O) und Aceton (C_3H_6O) enthalten, oder Verbrennungsprodukte (CO , CO_2) der benutzten Papiertücher bzw. Watte, die zum Reinigen der Anlage verwendet worden waren. Das Spektrum zeigt deshalb eine periodische Struktur, die hauptsächlich vom Kohlenstoffanteil bzw. dessen einfachen Fragmenten abhängt [LED 95].

Ein großer Teil der Gase im Rezipienten, der vor allem am Anfang einer Bestrahlung und zu Beginn einer Hochtemperaturphase in Form eines starken Druckanstiegs detektiert wurde, war von erhitzten Bereichen der Anlage freigesetzt worden, die bestrahlt wurden. Dazu gehören die Innenflächen des Abschirmungskonus, die Glaskuppel, die Oberflächen der Probe und des Probenhalters. Dieser Druckanstieg wurde durch das zusätzliche Aufwirbeln von Restgasen (Desorption durch Teilchenbeschuss mit heißen Gasen) von den kühlen Oberflächen der Kammer verstärkt (vgl. Abbildung 4.6).

Vom Probenmaterial wurden durch die Hitze nicht nur austretende Restgase, sondern zum Teil auch Produktgase abgesondert. Die flüchtigen metallischen und mineralischen Dämpfe waren dabei hauptsächlich im geradlinigen Abstrahlbereich von der Probe weg an den verhältnismäßig kühlen Oberflächen der Kammer und der Glaskuppel kondensiert. Dort bildeten sich nach dem Belüften leichte weißliche Schichten, die in den anderen Bereichen der Kammer nicht gefunden wurden.

Bei der Bestrahlung und insbesondere während der Hochtemperaturphase der Experimente konnte es bei den vorhandenen Restgasen zu verschiedenen Reaktionen kommen. Die nötige Prozessenergie konnte vom Gas direkt aus dem konzentrierten Strahl absorbiert werden (vgl. Abbildung 2.14 und Abbildung 7.11) oder über Wärmeleitung von den stark erhitzten Oberflächen in der Kammer oder den Proben stammen.

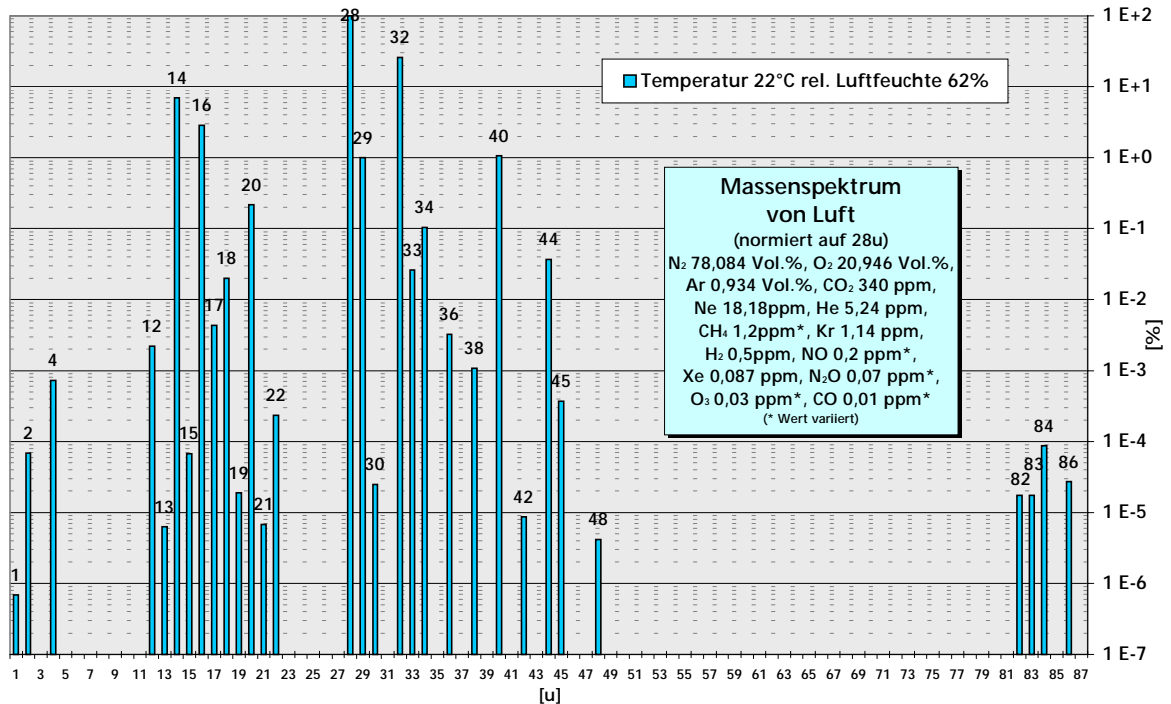


Abbildung 3.5: Auf Stickstoff normiertes theoretisches Massenspektrum von Luft (22 °C, 62 % Luftfeuchtigkeit) eines QMS, unter Berücksichtigung der Gasfragmentierung in der Ionenquelle. Die Fragmentierungsverhältnisse stammen aus der Datenbank [LED 95] des verwendeten QMS.

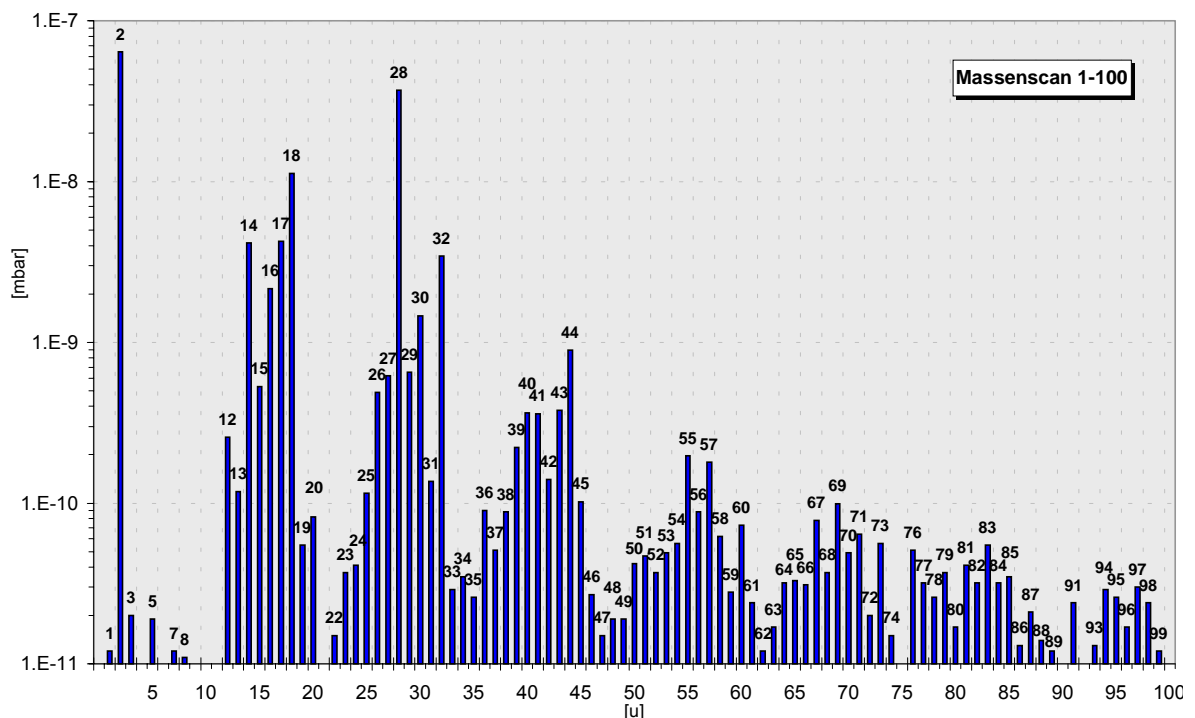


Abbildung 3.6: QMS Massen-Scan (1-100 u) der Restgase in der Vakuumkammer vor einer Bestrahlung. Neben den atmosphärischen Gasen und deren Gasfragmenten zeigen sich im Massenspektrum erhöhte Messwerte für Wasser. Außerdem verursachen die Schmieröle bzw. Treibmittel der verschiedenen Vakuumpumpen größere zusätzliche Massen-Peaks (z. B. um 41, 43, 55, 57, 67, 69, 71 etc.). Das Auftreten dieser Molekülketten und ihrer Fragmente im Spektrum hängt von den elementaren Kettengliedern ab und weist entsprechende Periodizität auf.

Bei ansteigenden Temperaturen über 400 °C wandelt sich z. B. Kohlendioxid über das Boudouard-Gleichgewicht zunehmend in Kohlenmonoxid um:

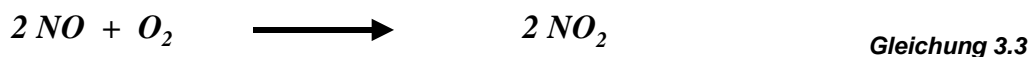


Im Gleichgewichtszustand ist ab ca. 1000 °C das Kohlendioxid zu über 99 % abgebaut [LCh 87].

In stickstoff- und sauerstoffhaltiger Atmosphäre entstehen bei hohen Temperaturen Stickoxide. So bildet sich Stickstoffmonoxid nach der Summenformel:



Bei 1500 °C beträgt der Gleichgewichtsanteil von NO in Luft zwar nur 0,33 %, steigt aber bei 2000 °C auf 1,5 % an. Allerdings wird dieses Gleichgewicht z. B. bei den üblichen Aufenthaltszeiten bei Feuerungen nicht erreicht. Wenn NO nicht schnell genug abgekühlt wird, entsteht daraus NO₂ nach [Gün 74] [LCh 87]:



Unter der Einwirkung des UV-Anteils des Sonnenlichts kann es über verschiedene Reaktionen zur Bildung von Ozon kommen. Zwar reflektieren der Heliostat und die Facetten Spiegel des Sonnenofens UV-Strahlung, da aber der Umlenkspiegel und die Glaskuppel diese vollständig absorbieren (vgl. Abbildung 3.11), kann dies nicht zur Bildung von Ozon (O₃) in der Kammer führen.

Die in der Anlage aufgetretenen Gase und Dämpfe waren in ihrer Menge gesundheitlich und umwelttechnisch unproblematisch. Es mussten deshalb nur die Standardabsicherungen für ölhaltige Vakuumpumpenabgase beachtet werden.

Bei der Positionierung der Turbomolekularpumpe war darauf zu achten, dass sie frei von metallischen oder mineralischen Dämpfen blieb, die auf Dauer die Lager der Pumpe angreifen würden. Dies war jedoch bei den geringen Probenmengen, der begrenzten Anzahl an Versuchen und dem relativ großen Abstand zwischen Probe und Ansaugöffnung keine große Gefahr für die Pumpe. Bei ungünstigeren Bedingungen wäre der Einsatz einer Tieftemperaturkühlfalle vor der Pumpenöffnung nötig geworden. In der Verdampfungstechnik und auch im Bereich der Massenspektrometrie wurden in solchen Fällen früher zumeist Diffusionspumpen eingesetzt, die unempfindlich gegen solche Einflüsse sind [Ede 85].

3.2.3 Ausheizen des Rezipienten

Um die Oberflächen in der Vakuumkammer und im Messkreuz für die Gasmessung soweit wie möglich von Restgasen und insbesondere vom Wasser zu befreien, wurden sie vor den Bestrahlungen unter Hochvakuum ausgeheizt. Kammer und Messkreuz wurden dafür separat mit elektrischen Kabelheizungen umwickelt und mit hitzebeständiger Glaswolle bzw. Aluminiumfolie isoliert. Die Temperatur wurde über Thermoelemente gesteuert. Da das QMS nur bei Temperaturen unter 35 °C betrieben werden durfte, musste das Messkreuz vor Inbetriebnahme entsprechend abgekühlt werden, wofür die Isolierung entfernt wurde.

Zum Ausheizen des evakuierten Kammerinnenraums wurden zusätzlich zwei Strahler benutzt, die durch die Glaskuppel strahlten und die Bauteile in der Kammer bis auf 80 °C erhitzen konnten. Die maximale Aufheiztemperatur musste wegen der verwendeten Viton-Dichtungen und der Wasserleitungen aus Teflon auf 150 °C beschränkt werden. Da die Steuerung der Kabelheizungen beim Aufheizen zunächst übersteuerte, wurde die Solltemperatur schrittweise erhöht. Um lokale Überhitzung zu vermeiden, wurde für die Kammer eine Höchsttemperatur von 130 °C festgesetzt, die von mehreren Thermoelementen überprüft wurde. Für das Messkreuz wurde eine maximale Ausheiztemperatur von 140 °C eingestellt.

3.2.4 Kühlfalle für Gase und Dämpfe der Pyrolysereaktion

Gase und Dämpfe, die aus den bestrahlten Proben austraten, wurden auf einer Metallfolie, die eng um eine wassergekühlte Kühlfalle fixiert worden war, zur späteren mineralogischen Untersuchung eingefangen. Durch die gekühlte Oberfläche war die Wahrscheinlichkeit für Sorption deutlich erhöht und die Reoxidation der metallischen Dämpfe wurde unterdrückt.

Die Temperatur der Folie wurde von einem Thermoelement festgehalten, das unter der Folie montiert wurde.

In der letzten Versuchsreihe wurden zwei verschiedene Kühlfallenvarianten im Aufbau integriert. Variante 1 (Abbildung 3.7 links) war aufwendiger gestaltet und bestand aus einem umfunktionierten Strahlkalorimeter mit frontseitig fixierter Kupferfolie. Sie musste ersetzt werden, da die Temperatur der Kühlfalle bei einer Bestrahlung ohne Strahlbegrenzung (vgl. Kapitel 3.5) zu hoch wurde. Dies führte trotz des geringen Sauerstoffpartialdrucks zur oberflächlichen Oxidation der verwendeten Kupferfolien. Um die Gefahr der Oxidation zu vermindern, wurde bei den anschließenden Versuchen Folie aus Tantal eingesetzt. Das Überhitzungsproblem konnte allerdings nur durch größeren Abstand zum Fokus vermieden werden, denn auch zusätzliche seitliche Abschirmungen der Kühlfalle aus Tantalfolie zeigten nur geringen Erfolg. Da die erste Kühlfallenvariante bautechnisch bedingt nicht weiter von der Probe entfernt montiert werden konnte, musste diese von einem anderen Modell (Abbildung 3.7 rechts) ersetzt werden.



Abbildung 3.7: Kühlfallenvarianten

Links: Variante 1: Umfunktioniertes Strahlkalorimeter mit frontseitig fixierter Kupferfolie (nicht zu sehen) und seitlicher Abschirmung mit Tantalfolie.

Rechts: Variante 2: Wassergekühltes Kupferrohr mit fixierter Tantalfolie.

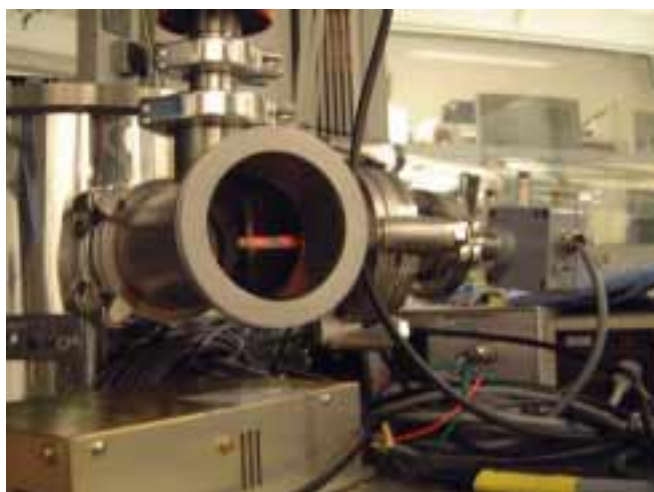


Abbildung 3.8: Im Aufbau integrierter Zirkonoxid-Sauerstoffpartialdruck-Sensor (glühender Stab), der an der Messstelle auf ca. 700°C aufgeheizt wird.

3.2.5 Zirkonoxid-Sauerstoffpartialdruck-Sensor

Bei einigen Versuchen mit Mondstaub-Simulat (Pelletproben) stand ein Sauerstoffpartialdruck-Sensor für Vakuum der Firma ZIROX zur Verfügung. Aus den Messdaten des dotierten ZrO_2 -Sensors und dem Kammerdruck wurden mit kalibrierten Kennlinien der zeitliche Verlauf des Sauerstoffpartial- und Sauerstoffvolumendrucks bei sekundlicher

Taktung ermittelt. In der Verfahrenstechnik sind analoge Messgeräte für den Normaldruckbereich auch unter der Bezeichnung Lambda-Sonde bekannt [LaKI 01] [ZIRO 01]. Der nach außen hin offene stabförmige Sensor (Abbildung 3.8), der bei 700 °C Sauerstoffionen leitet, wurde im Messbereich beheizt. Über eine angelegte Vergleichsspannung kann der Unterschied des Sauerstoffpartialdruckes inner- und außerhalb des Vakuumaufbaus über die Nernst'sche Gleichung ermittelt werden:

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}(\text{Luft})}{p_{O_2}(\text{Messgas})} \quad \text{Gleichung 3.4}$$

Dabei ist U die Zellspannung [mV], R [J/Kmol] die Molare Gaskonstante, T die Sensortemperatur [K], F [C/mol] die Faraday-Konstante, p_{O_2} (Luft) der Sauerstoffpartialdruck in der Umgebungsluft und p_{O_2} (Messgas) der Sauerstoffpartialdruck in der Kammer. Unter der Annahme, dass der atmosphärische Sauerstoffanteil (bei 50 % rel. Feuchtigkeit) 20,64 Vol.% beträgt, lässt sich der Sauerstoffpartialdruck nach dem Einsetzen der Naturkonstanten und des lokalen Luftdrucks p_L über folgende Gleichung bestimmen:

$$p_{O_2}(\text{Messgas}) = 0,2064 \cdot p_L \cdot \exp\left[-46,42 \cdot \frac{U}{T}\right] \quad \text{Gleichung 3.5}$$

Neben der ausgegebenen Messspannung und der Temperatur der Sonde wurde für die Auswertung deshalb auch der Luftdruck aufgenommen. Beim Einbau war die hohe Arbeitstemperatur der Sensorspitze zu beachten.

Die Messungen ließen jedoch zunächst keine schlüssigen Ergebnisse zu, da der Messbereich (1000 - 10⁻⁵ mbar) unerwarteterweise deutlich unterschritten wurde. Bei den Experimenten mit dem Quadrupol-Massenspektrometer wiesen die ermittelten Werte für Sauerstoff jedoch ein analoges Verhalten auf. Durch die Bestrahlung und die damit verbundenen Oxidationsprozesse fiel der Partialdruck dabei offensichtlich stark ab. Die angezeigten Werte des Zirkonoxid-Sensors ließen sich nicht mehr quantifizieren, d. h. keiner sinnvollen Messskala zuordnen.

3.2.6 Quadrupol-Massenspektrometer

Für die letzte Versuchsreihe mit den verschiedenen metalloxidischen Mineralpulvern und mit dem Mondstaub-Granulat wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer (SPECTRA Vac-Check Quadrupole RGA Typ 100-110-000) der Firma MKS Instruments in den Aufbau integriert, das Gaspartialdrücke verschiedener Massen (1 - 200 u) während der Experimente aufzeichnete (Vergleich dazu auch Kapitel 7.4.3).

Der Gasmassensensor wurde in ein eigens angefertigtes Messkreuz integriert, das durch ein Kugelventil mit der Vakuumkammer verbunden war. Damit das QMS arbeiten konnte, musste der Gesamtdruck um den Sensor unter 10⁻⁵ mbar liegen. Um ein sauberes Hochvakuum zu erreichen und den Einfluss atmosphärischer Gase auf die Gasanalyse zu minimieren, wurden kupfergedichtete CF-Flansche (UHV-taugliche Quetschdichtungen) verwendet. Außerdem wurde die trockenlaufende Turbomolekularpumpe zum Evakuieren des Messkreuzes angeschlossen, während die Kammer von der schwächeren Diffusionspumpe abgepumpt wurde. Die hohe Saugleistung der Turbomolekularpumpe konnte den separierten Bereich des Messkreuzes deutlich tiefer abpumpen als die Diffusionspumpe die Kammer. Das Ventil zur Kammer regulierte deshalb auch den Druck im Messkreuz. Der Druckunterschied zwischen Messkreuz bzw. QMS und Vakuumkammer betrug bei geschlossenem Ventil rund zwei Zehnerpotenzen und während der Gasanalyse bei leicht geöffneter Stellung etwa eine Zehnerpotenz. Da das QMS zum ersten Mal bei den Bestrahlungsversuchen zum Einsatz kam, wurde die ideale Öffnungsstellung des Ventils von der Kammer ins Messkreuz erst im Laufe der Bestrahlungsexperimente herausgefunden. So musste die Stellung bei einigen Bestrahlungen verringert werden, da der Druckanstieg - z. B. beim Vorheizen in der Kammer - zu groß wurde und das QMS durch die Schutzabschaltung ausfiel.

Um eine günstige Ionenausbeute des frisch aus der Kammer einströmenden Gases im QMS zu haben, wurde die Ionenquelle zentral im Messkreuz positioniert. Damit lag sie genau in der Strahlachse zwischen der Probengaseinlassöffnung (Kugelventil) und der Turbopumpe. Der Emissionsstrom in der Ionenquelle lag bei 1 mA, wodurch die Elektronenenergie bis zu 70 eV betrug.

Zur Kontrolle des Gesamtdruckes war am Messkreuz ein separater Vakuumdrucksensor (Full-Range-Gauge mit integrierter Penning-Röhre / vgl. Kapitel 0) angeflanscht. Der Einfluss des Drucksensors auf das QMS wurde durch ein Zwischenstück mit 90° Winkel verringert.

Das QMS blieb während der gesamten Versuchsreihe unter Vakuum und wurde vor jedem Experiment ausgeheizt, um es weitestgehend von hartnäckigen Restgasen wie Wasser und anderen Verschmutzungen (Treibmittel und Pumpenöl) zu reinigen.

Beim Bruch der Glaskuppel während eines Vorversuches reagierte die Schutzabschaltung nicht schnell genug auf den plötzlichen starken Gaseinbruch, so dass das Wolfram-Filament der Ionenquelle durchbrannte. Da der zweite Kathodenfaden durch andere Vorversuche angegriffen war, wurden beide ausgewechselt.

Das verwendete QMS konnte entweder über eine minutenlange Messphase das gesamte Massenspektrum von 1 bis 100 u bzw. 200 u aufnehmen oder innerhalb einiger Sekunden bis zu 12 ausgewählte Massenpartialdrücke detektieren. Die erste Methode lässt sich nur bei sich langsam ändernden Gasverhältnissen sinnvoll einsetzen, wie z. B. nach längerem Abpumpen. Vor der Bestrahlung und einige Minuten nach dem Schließen des Shutters konnte so ein komplettes Massenspektrum von 1 bis 100 u aufgenommen werden, um einen Überblick über die vorhandenen Gase zu erhalten.

In den Bestrahlungsphasen bei den Pyrolyseexperimenten wurden dagegen sehr schnelle Partialdruckveränderungen aufgenommen, weshalb die Messung auf die Verfolgung der wesentlichen Gasmassen beschränkt werden musste. Deshalb wurde die Untersuchung auf die Massen der vorhergesagten Pyrolyseprodukte und der am stärksten vertretenen Restgase begrenzt. Das QMS untersuchte in den Bestrahlungsphasen dazu die in der Tabelle 3.2 aufgeführten Massenpartialdrücke.

Tabelle 3.2: Vom QMS während der Bestrahlung untersuchte Massenpartialdrücke.

Masse	2	14	16	17	18	28	32	40	43	44	56	72
Gas	H ₂	N	O	OH	H ₂ O	N ₂ , CO, Si	O ₂	Ar, Ca	AlO	CO ₂ , SiO	Fe, CaO	FeO

3.2.7 Vakuumdruckmesser

Zur Überprüfung und Datenaufnahme des Drucks wurden verschiedene Vakuumdruckmesser verwendet, welche zusammen mit ihrer Positionierung im Aufbau in Tabelle 3.3 aufgelistet sind. Die Messerfassung berechnet aus den ausgegebenen Spannungen der Druckmesser mit Hilfe entsprechender Kalibrierungsformeln den Vakuumdruck. Die Druckmesser wurden auf dem 3D-Tisch im Aufbau integriert.

Um das Vorvakuum in den einzelnen Pumpständen zu überprüfen, wurden drei Pirani-Röhren eingesetzt. In den zwei Kombiröhren waren ebenfalls Pirani-Röhren zusammen mit Hochvakuum-Messröhren integriert, so dass eine Messung des vorherrschenden Drucks über den gesamten Druckbereich gewährleistet war.

Der Druck in der Kammer sollte möglichst genau gemessen werden. Da der Basisdruck der Experimente jedoch unter $1 \cdot 10^{-4}$ mbar lag, konnte kein Kapazitätsvakuummeter oder Pirani-Manometer eingesetzt werden. Stattdessen wurde ein Glühkathoden-Manometer verwendet. Einige Vorversuche zeigten allerdings, dass erhebliche Verdampfungen bzw. Verunreinigungen auftreten konnten. Deshalb wurde an die Vakuumkammer ein Drucksensor angebracht, der speziell für Sputter- und Plasmaprozesse ausgelegt ist aber trotzdem eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit aufweist.

Durch den Einsatz mehrerer Sensoren im Kammerbereich konnten Untergrundstörungen entdeckt werden. So führten beispielsweise Verunreinigungen in den Röhren zu spontanen, leichten Schwankungen, die nur im betroffenen Detektor beobachtet wurden. Auch der Ausfall eines Sensors und damit die Aufzeichnung des Druckverlaufes – wie in einem Vorversuch geschehen – wurden durch die Messung der anderen Sensoren abgesichert. So

wurde eine zusätzliche Penning-Messröhre an die Kammer am Gaseinlass angeflanscht. Eine weitere überwachte den Hochvakuumdruck der Diffusionspumpe und war unter deren Butterfly-Ventil am Messflansch montiert. Durch die Verdampfungen bei den Experimenten kam es zu stärkeren Verunreinigungen aller Penning-Röhren. Ein Ausheizen der Röhren unter Hochvakuum bewirkte wegen der Temperaturbeschränkung relativ wenig. Nur eine manuelle Säuberung der Innenoberflächen der Sensoren verbesserte nachhaltig das Messverhalten und beseitigte störende Zitterbewegungen der Drucklinie.

Tabelle 3.3: Verwendete Vakuumdrucksensoren und ihre Position im Versuchsaufbau (*Kombiröhre)

Sensortyp	Hersteller / Model	Position
Pirani	BOC Edwards / PK10-K	Vorpumpe 1 / Diffusionspumpe
Pirani	Vacuubrand / VAP 5	Vorpumpe 2 / Diffusionspumpe
Pirani	Leybold Vacuum / TR	Vorpumpe / Turbomolekularpumpe
*Pirani & Penning	Pfeiffer Vacuum / PKR 251	Vakuumkammer
*Pirani & Bayard-Alpert	Pfeiffer Vacuum / IMR 265	Vakuumkammer
Penning	BOC Edwards / CP 25-EK	Vakuumkammer
Penning	BOC Edwards / CP 25-S	Diffusionspumpe

3.3 Messinstrumente und Datenerfassung

Zum Versuchsaufbau gehörten verschiedene Messinstrumente, die bis auf die IR-Kamera und das QMS zum Auslesen über die Messbox des 3D-Tisches oder direkt mit der Datenerfassung verbunden waren. Die Daten dieser Instrumente wurden über verschiedene Messkanäle mit dem Messprogramm im Datenerfassungsrechner im Sekundentakt aufgenommen.

Im Datenerfassungsprogramm wurden virtuelle Kanäle definiert, in denen aus den aufgenommenen Daten - in der Regel Spannungswerte - mittels Kalibrierfunktionen entsprechende physikalische Größen berechnet wurden (Temperatur, Druck, etc.). Für einige Messwerte bzw. physikalischen Größen wurden akustische Alarmgrenzen zur besseren Überwachung eingerichtet.

Von der Datenerfassung wurden neben den Daten der Messinstrumente noch weitere Werte aufgenommen:

- Versuchszeit [hh:mm:ss]
- solare Direktstrahlung [W/m^2]: Wert der direkten solaren Einstrahlung, gemessen von der Wetterstation des Sonnenofens
- Shutter-Position [%]: Öffnungsstand des Shutters des Sonnenofens. (0 % = zu; 100 % = ganz geöffnet)
- Virtuelle Strahlleistung [kW]: Aus den Daten der Direktstrahlung und der Shutter-Position berechnete Leistung des Sonnenofenstrahls.

Die Uhrzeiten der Datenerfassung, IR-Kamera und Massenspektrometer mussten öfters synchronisiert werden.

3.4 Temperaturmessung

3.4.1 Temperaturmessung am Aufbau

Um Überhitzungen am Aufbau zu entdecken bzw. zu vermeiden und die Auswirkungen der unterschiedlichen Modifizierungen zu überprüfen, wurden verschiedene Temperaturmessungen durchgeführt. Zur Messung der Kühlwassertemperatur wurden Widerstands-Thermometer vom Typ PT100 (Messbereich: $-200\text{ °C} - 850\text{ °C}$) verwendet, während die Kontaktsensoren am und im Versuchsaufbau Thermoelemente Typ K (Thermopaar: NiCr-Ni mit Messbereich: $0\text{ °C} - 1200\text{ °C}$) waren.

Zur Temperaturbestimmung der Glaskuppel konnten die Thermoelemente nur außerhalb des Einstrahlungsbereiches bis auf Höhe der oberen Kante des Aluminiumkühlkörpers angebracht werden. Im Einstrahlungsbereich wären ansonsten durch Strahlungsabsorption des Sensors falsche Werte gemessen worden. Zentral im oberen Bereich der Glaskuppel wurde die Temperatur deshalb mit einem Pyrometer gemessen. Als Emissivitätsfaktor (vgl. Kapitel 2.3.1) für das Glas wurde $\varepsilon = 1$ am Pyrometer eingestellt, da auch nach verschiedenen Kalibrierungstests kein akzeptabler Wert ermittelt werden konnte. Vergleichsmessungen mit einem Thermoelement hatten in erster Näherung Werte über 1 ergeben, was für eine einfache Oberfläche theoretisch (Energieerhaltung) nicht möglich ist. Die nicht im Glas absorbierte Abstrahlung aus dem Inneren des Glases hatte offensichtlich zu diesem Wert geführt, da sie die Gesamtemission erhöhte. Wegen der zahlreichen Fehlerquellen bei einer Messungen des Emissivitätsfaktors ist eine exaktere Bestimmungen nur mit erheblich größerem Aufwand möglich. Dies hätte den Umfang der Arbeit deutlich überschritten.

Um das Verhalten der Oberflächentemperaturen der Probenrägerbodenplatte, des Abschirmkonus und des oberen IR-Spiegels beobachten zu können, wurden die Messspitzen von Thermoelementen in rückseitige Messbohrungen eingeführt. Diese Bohrungen, die jeweils von einer unbestrahlten Seite dieser wassergekühlten Aluminiumbauteile ausgingen, endeten dicht unter der bestrahlten Oberfläche. In der konischen Abschirmung lag die Bohrung auf halber Höhe des Kühlkörpers, während die der Trägerbodenplatte in der Mitte angebracht war. Ein viertes Thermoelement im Inneren der Kammer wurde eingesetzt, um die Temperatur der Kühlfalle (vgl. Kapitel 3.2.4) zu messen.

3.4.2 Temperaturmessung der Proben und Probenhalter mit der IR-Kamera

Die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Infrarot-Kamera von NEC für Hochtemperaturen mit einem Messbereich von -50 °C bis 3000 °C wurde außen an der Vakuumkammer montiert. Von dort sah sie durch ein angeflanshtes Fenster aus infrarotdurchlässigem Zinksulfid (ZnS) in die Kammer hinein. Hinter dem Fenster ermöglichte ein Spiegelsystem aus zwei kleinen diamantgedrehten Aluminiumkühlkörpern den Blick auf die Proben (Abbildung 3.9). Der obere Spiegel dieses optischen Systems innerhalb der Kammer, der direkt auf die Proben sah und von einem Teil des Sonnenofen-Strahls getroffen wurde, war sicherheitshalber wassergekühlt.

Um den Verlauf der Experimente besser dokumentieren und die Temperaturwerte auswerten zu können, wurden die Bilder der IR-Kamera mit Hilfe eines erstellten Programms („ThermoTracer“) während der Aufnahme online ausgelesen. Es wurde so quasi ein Temperaturfilm aufgezeichnet. Die IR-Kamera hatte dabei eine Scan-Geschwindigkeit von ca. 1 s und eine Taktrate von 4 – 6 s.

Die Daten wiederum konnten jedoch nur zum Teil von einem weiteren Programm selbständig ausgewertet werden. Die Bildanalyse konzentrierte sich dabei auf variierende Bereiche bzw. Objekte. Die Größe und Position dieser Bereiche änderte sich jedoch nicht nur von Versuch zu Versuch, sondern auch während der einzelnen Experimente selbst, was bei der Auswertung zu beachten war. So musste insbesondere das Aufschäumen und Verlagern der heißen Basaltschmelze (vgl. Abbildung 3.10) bei der Temperaturbestimmung berücksichtigt werden. Hierbei war vor allem die Abgrenzung zum Probenräger und die Bestimmung einer mittleren Proben temperatur aufwendig.

Für die Messung der Proben temperatur musste der Emissivitätsfaktor an der IR-Kamera definiert und eingestellt werden, damit der empfangenen Strahlungsintensität über die Software der Kamera ein Temperaturwert zugeordnet werden konnte. Die Auswertung verschiedener metallischer, keramischer und mineralogischer Daten (W , Ta , Mo , Al_2O_3 , etc.) in der Literatur ([BIJa 64], [Tou8 72]) zeigten, dass deren mittlerer Emissivitätsfaktor im Spektralbereich der IR-Kamera (8 - 10 μm) in der Regel bei 0,9 mit einer Schwankung von +0,05 / -0,1 liegt. Dieser Wert wurde allgemein für alle Proben ($\varepsilon_{\text{Probe}}$) verwendet. Eine eigene Bestimmung der Emissivitätsfaktoren aller beobachteten Materialien konnte im Rahmen dieser Arbeit wegen des technischen Aufwandes, wie schon bei der Glaskuppel, nicht durchgeführt werden



Abbildung 3.9: Blick der IR-Kamera auf die Proben und Probenträger durch das Vakuumfenster aus ZnS über das aus zwei Spiegeln bestehende eingerichtete optische System (vgl. Abbildung 3.1).

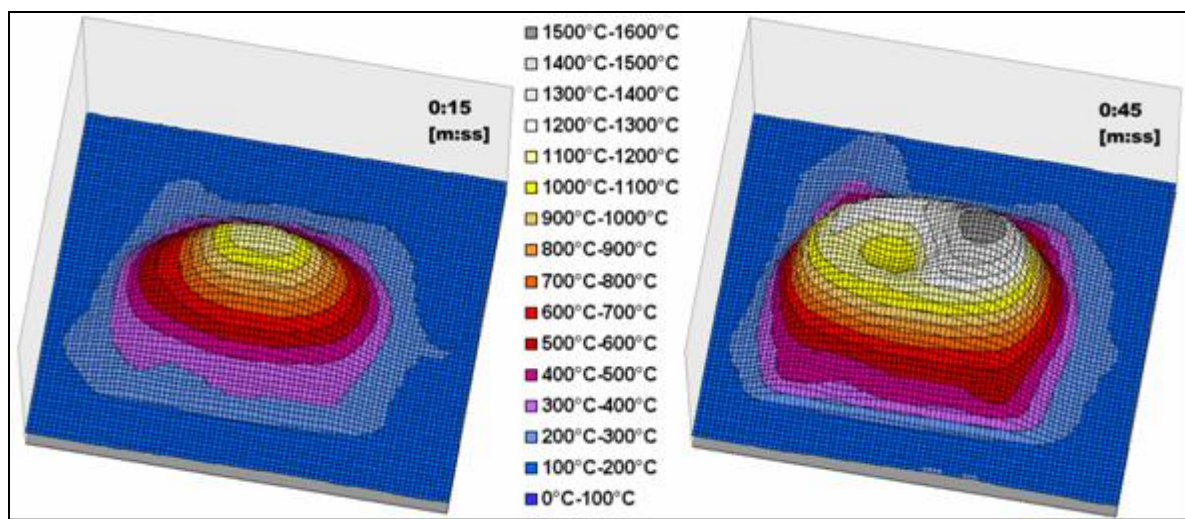


Abbildung 3.10: Daten zweier IR-Kamerabilder einer Mondstaub-Simulatprobe (vgl. Abbildung 5.17) aufgenommen im Verlauf der Hochtemperaturphase des Bestrahlungsexperimentes. Die Anfangs noch zentral liegende Probe bzw. heißen Basaltschmelze (15 s) wird flüssig, schäumt auf und verlagert sich an den Rand des Probenträgers (45 s).

In die Berechnungen der Temperatur mussten auch die optischen Verluste der Strahlungsintensität einfließen. So verringerte sich die Intensität der emittierten Wärmestrahlung durch Absorption an den zwei Umlenkspiegeln (α_{Spiegel1} , α_{Spiegel2}) und Transmissionsverluste (τ_{Glas}) in der IR-Glasscheibe. Der Gesamtverlust wurde in Vergleichstests mit einem Thermoelement ermittelt. Die mit der IR-Kamera gemessenen Temperaturwerte eines beobachteten Objektes lagen um etwa 15 % niedriger als die Werte des Kontaktsensors. D. h. der Transmissionsfaktor des optischen Systems τ_{optisch} für die IR-Strahlung des Messbereichs lag bei einem Wert von 0,85 und es galt:

$$\tau_{\text{optisch}} = (1 - \alpha_{\text{Spiegel1}}) \cdot (1 - \alpha_{\text{Spiegel2}}) \cdot \tau_{\text{Glas}} \approx 0,85 \quad \text{Gleichung 3.6}$$

Für die Bestrahlungsversuche wurden beide Faktoren miteinander verrechnet und die Einstellung des ε -Faktors an der IR-Kamera ($\varepsilon_{\text{IR-Kamera}}$) einheitlich auf 0,75 korrigiert, nach:

$$\varepsilon_{\text{IR-Kamera}} = \varepsilon_{\text{Probe}} \cdot \tau_{\text{optisch}} \approx 0,9 \cdot 0,85 = 0,77 \quad \text{Gleichung 3.7}$$

Der Fehler der angezeigten Temperatur, der von einem abweichendem Emissionsfaktor stammt, hängt von der Probentemperatur und dem Messbereich des Sensor ab. Hat ε z. B. einen Fehler von 5 % und der beobachtete Körper eine Temperatur von 2200 K, so beträgt der daraus resultierende Fehler der Temperaturangabe eines Sensors, der bei 12 μm arbeitet, ca. 23 K (vgl. auch im Anhang Kapitel 7.4.1).

3.5 Glaskuppel der Vakuumkammer

Für die Vakuumkammer wurde am Anfang der Experimente zunächst ein geeignetes Strahl-eintrittsfenster gesucht, das wesentlichen thermischen und optischen Eigenschaften genügen musste. Bei der Implementierung des Fensters in den Aufbau war zudem darauf zu achten, dass der Abstand des Glases zum Fokus so groß wie möglich war, um die Aufheizung durch den Strahl bzw. die abstrahlende Probe auf einen größeren Bereich zu verteilen. Bei zu hoher Strahldichte kann das Glas auch bei geringer Absorption lokal sehr stark überhitzt werden, was thermische Spannungen hervorruft und Sprünge im Glas verursacht.

Die Auswahl für die Fenstergeometrie blieb auf die zwei finanzierbaren Varianten beschränkt: plane Quarzglasscheiben und Glaskuppeln aus DURAN® (vgl. Kapitel 7.3.3).

Für eine plane Scheibe sprach zunächst, dass diese in beliebigen Durchmessern und aus unterschiedlichsten Gläsern angefertigt werden kann. Diese Lösung ist bei allen Glassorten die günstigste Variante. Die Oberflächen können zudem zusätzlich behandelt (z.B. entspiegelt) werden. Nachteilig ist, dass ein ebenes Fenster einen speziell angefertigten Übergangsfansch benötigt hätte. Ein weiteres Problem war das Verhalten planer Scheiben bei Glasbruch. Stärkere Risse hätten durch den Unterdruck umgehend eine heftige Implosion ausgelöst, die den Innenaufbau schwer beschädigt hätte.

Die letztendlich verwendete Glaskuppel hatte dagegen den Vorteil, dass sie direkt auf den Flansch der Vakuumkammer aufgesetzt werden konnte. Bei den Experimenten zeigte sich ferner, dass die Kuppelform, auch wenn sie großflächig riss, dem Vakuumdruck wegen ihrer selbststabilisierenden Geometrie standhielt und nicht heftig implodierte. Andererseits absorbiert die Borosilikatglaskuppel gegenüber einer dickeren vakuumtauglichen Quarzglasscheibe deutlich mehr Sonnenlicht, was zu einer stärkeren Erhitzung des Glases führt (vgl. Abbildung 3.11). So beträgt der ermittelte Verlust des Sonnenlichtes im Quarzglas 6,78 % und im Borosilikatglas 14,38 %. Da auch andere Werkstoffeigenschaften des DURAN® wie Temperaturwechselbeständigkeit, maximale Arbeitstemperatur, Wärmeleitfähigkeit und Sprödigkeit schlechter als bei Quarzglas sind, hatte das Borosilikatglas bei starker Aufheizung generell ein deutlich höheres Glasbruchrisiko.

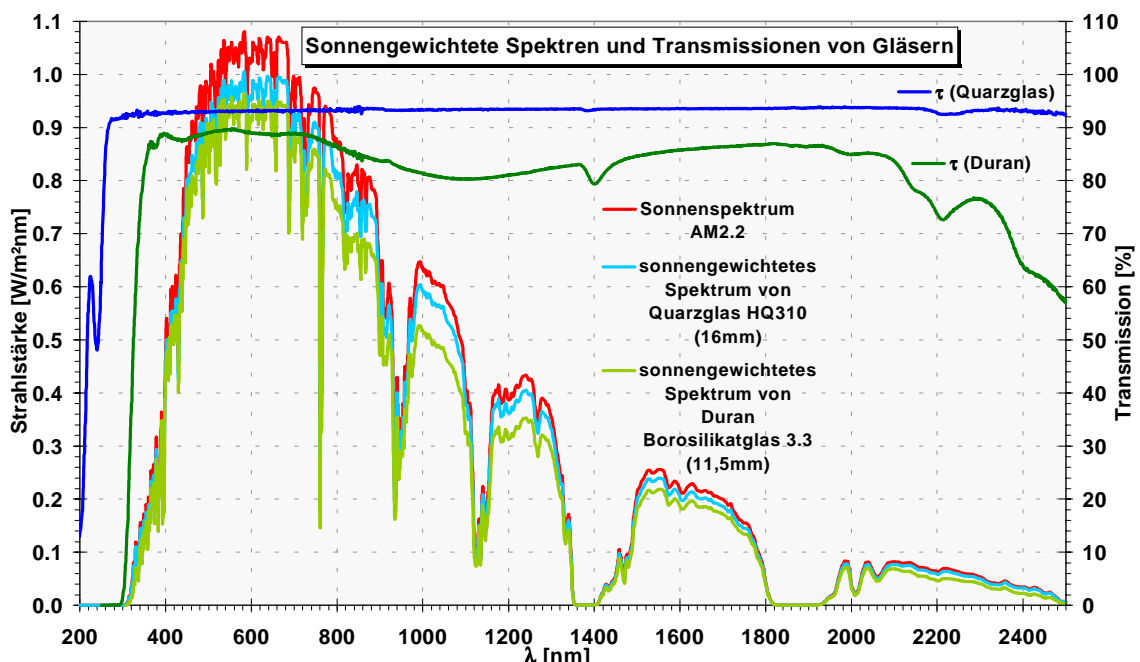


Abbildung 3.11: Vergleich der Transmissionsspektren der verwendeten DURAN®-Glaskuppel mit einer Quarzglasscheibe und daraus resultierender Verringerung der Strahlstärke des Sonnenspektrums (AM2.2) bei Transmission. Die Transmission des Sonnenlichtes im dünneren Glas der DURAN® Kuppel ist wesentlich geringer als beim dickeren Kieselglas.

Der Versuchsaufbau mit dieser Vakuumkammer war zunächst nicht für die Pyrolyseexperimente, sondern für Flash-Heating-Experimente zur Bildung von Chondren (vgl. Kapitel

3.2.1) vorgesehen. Er war also für kurzzeitige Bestrahlungsexperimente entwickelt worden, deren hohe Strahlleistung schnell hoch und runter gefahren wurde. Wegen dieser einfachen Anforderung fiel die Wahl auf die finanziell und im Aufwand deutlich günstigere Glaskuppel.

Bei insgesamt fünf Experimenten (von 24) kam es zu Glasbrüchen der Kuppel. Dabei sprang bzw. riss das Borosilikatglas zu unterschiedlichen Zeitpunkten: während der Bestrahlung, beim Abkühlen oder später beim Belüften (vgl. Abbildung 3.12). Nur 2-mal wurde dadurch allerdings das Experiment beeinträchtigt.

Die Temperaturbeständigkeit spielte beim Glasbruch eine eher untergeordnete Rolle, so dass das Unterschreiten der vorgegebenen maximalen Arbeitstemperatur keine Garantie für die Beständigkeit der Kuppel im Verlauf einer Bestrahlung war. Schon bei den ersten Bestrahlungstests zeigte sich, dass die Kuppel sich zügig aufheizte. Unter günstigen Bedingungen konnte ihre maximale Arbeitstemperatur sogar schnell überschritten werden, ohne dass die Kuppel in dieser Experimentphase brach. So wurden bei einer Bestrahlung lokal Werte über dem Erweichungspunkt (525 °C) erreicht, so dass sich durch das Vakuum eine kleine Einbeulung im Glas nach innen formte (Abbildung 3.12 links). Die Thermoelemente an den unbestrahlten Seiten der Kuppel wiesen dagegen zur selben Zeit nur geringfügig erhöhte Temperaturwerte (< 30 °C) auf. Erst durch Abkühlen beim Belüften der Kammer sprang die Kuppel durch die Druckänderung um den geschmolzenen Bereich.

Um die DURAN®-Kuppel vor starken Temperaturschwankungen und hohen Temperaturgradienten zu schützen, mussten einige Anpassungen durchgeführt und Vorsichtsmaßnahmen beachtet werden. Zur Verringerung von starken Temperaturschwankungen wurde der Shutter z. B. immer schrittweise und nie abrupt ganz geöffnet. Außerdem wurde er auch nach der Hochtemperaturphase nicht ganz geschlossen, sondern blieb hinterher zunächst i. d. R. zu 10 % geöffnet. Der Temperaturverlauf der Glaskuppel blieb dadurch im Akzeptanzbereich der vom Hersteller vorgegebenen langsamen Aufheiz- und Abkühlraten.

Es musste auch darauf geachtet werden, dass es nicht zu Überhitzungen infolge starker Bedampfung von innen durch die Probe kam, was bei den verschiedenen Probenmaterialien nicht immer von vornherein absehbar war. Deshalb musste der Temperaturanstieg der Glaskuppel bei den Versuchen besonders beobachtet werden.

Während der ersten Versuchsreihe hatte die Ablendung durch den Shutter den Strahl zu einem schmalen Streifen verringert. Dieser brannte auf einem entsprechend kleinen Teil der Glaskuppel. Diese streifenförmige Bestrahlung führte durch die hohen Temperaturgradienten und die entsprechende Spannung im Glas zu einigen Glasbrüchen. Ein Beispiel zeigt Abbildung 3.12 rechts, bei der die Scheibe von innen mit Metaldampf beschichtet wurde, was die Absorption extrem steigerte und zum Bruch noch während der Bestrahlung führte.

Um den Temperaturgradienten in der DURAN®-Kuppel zu verringern, musste der ein-tretende Strahl bei gleicher Leistung auf einen größeren Bereich der Kuppel verteilt werden. Dies wurde durch zwei Änderungen der Versuchsanordnung erreicht.

Da der Shutter für die gewünschten Temperaturen (bis 1500°C) in den Vorversuchen kaum mehr als 50 % geöffnet werden musste, stand genügend Leistung zur Verfügung, um den Strahl in seiner Form zu modifizieren. Dazu wurden mehrere Konzentradorfacetten (insgesamt 39 % der Spiegel) am Rand des Spiegelfeldes zugehängt (vgl. Abbildung 3.13), wodurch der Shutter bei gleicher Strahlleistung weiter geöffnet werden konnte. Die Spiegel wurden so gewählt, dass die Strahldichte trotz Begrenzung durch die Shutter-Öffnung schon bei geringer Leistung eine deutlich radialsymmetrische Verteilung aufwies. Die Gaußverteilung der Strahldichte blieb bei dieser Spiegelanordnung erhalten, wenn auch auf geringerem Leistungsniveau.

Um die bestrahlte Fläche auf der Glaskuppel bei gleichbleibender Strahlleistung weiter zu vergrößern und dadurch die Strahlbelastung auf einen größeren Bereich zu verteilen, wurde der Fokus innerhalb der Kammer um 20 mm nach unten verlagert (vgl. Abbildung 3.1). Hierzu wurde die Höhe bzw. Länge der Probenhalter verringert und zum Ausgleich die Kammer mit dem 3-D-Tisch entsprechend angehoben. Durch die Modifizierungen des Strahls und der damit verbundenen Verringerung des Öffnungswinkels des Strahls wurde nebenbei verhindert, dass durch das Anheben der Kammer der Strahl hinter die Strahlabschirmung eindringen konnte.



Abbildung 3.12: Beispiele für zerstörte Glaskuppeln:

Links: Das Glas war wegen Überhitzung oben in der Mitte lokal geschmolzen (Einbeulung nach innen) und riss dort durch die inneren Spannungen und die Druckänderung beim Belüften der Kammer.

Rechts: Starke Bedampfung durch Dämpfe metallischer Testproben verursachte im Glas einen hohen Temperaturgradienten, der die Kuppel beim Bestrahlen springen ließ.



Abbildung 3.13: Teilweise zugehängtes Facettenfeld des Konzentrators (39 % der Spiegel) zur Optimierung des Sonnenofenstrahls bzgl. Form und Leistung, um die Glaskuppel der Vakuumkammer zu schützen.

3.6 Wasserkühlung in der Vakuumkammer

Das Kühlwasser lief in der Kammer zuerst durch die Alu-Abschirmung und wurde dann in den IR-Spiegel geleitet. Es kühlte anschließend die Bodenplatte, bevor es wieder aus dem Rezipienten floss. Die Zuleitung zur Kühlfalle wurde mit T-Verzweigungen parallel zu diesem System gelegt. Mit dieser Anordnung floss der Hauptstrom durch die kürzere Leitung über die Kühlfalle, die den deutlich höheren Kühlbedarf hatte.

Die verwendeten Kühlwasserleitungen waren aus Kupferrohr oder Teflon. Beides sind für das Hochvakuum gasdichte Materialien. Die Verbindungen bzw. Dichtungen bestanden hauptsächlich aus den handelsüblichen metallischen Quetschdichtungen. Diese sind, wie sich zeigte, insbesondere bei Aufheizung oder mechanischer Beanspruchung anfällig und werden schnell undicht. Mehrere Dichtungen mussten mit eingelegtem Teflonband nachgebessert oder ganz ausgetauscht werden. Die Lecksuche erfordert umständliche und sehr zeitaufwendig Methoden (Wasserbadtest, Seifenblasentest). Für UHV-dichte Verbindungen standen jedoch keine finanziellen Mittel zur Verfügung.

4 Experimentdurchführung und Auswertung

Mit dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Versuchsaufbau wurden im Rahmen der Pyrolyseexperimente verschiedene Bestrahlungstests mit Basaltgranulat (JSC-1) als Mondstaub-Simulat, sowie einigen einfachen Metalloxiden als Referenzproben durchgeführt. In Vorversuchen wurden als Probenhalter hochschmelzende Metalle und in den Pyrolyseexperimenten mit Pulverproben wurden Keramikschalen aus Aluminiumoxid verwendet. Insgesamt konnten zwei Versuchsreihen als Vortests mit insgesamt fünf Bestrahlungen mit unterschiedlichen mineralischen Proben durchgeführt werden. Bei diesen Tests wurde u. a. auch die Eignung verschiedener Komponenten der Vakuumanlage getestet. Eingehend mineralogisch analysiert wurden hierbei nur die letzten drei Versuche, die zu einer vorangegangenen Experimentreihe über die Bildung von Chondren (vgl. Kapitel 3.2.1) gehörten [SaKI 01] [PaSa 02] [SaNe 02].

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der bestrahlten Proben mit Probenträgermaterial und –art (*Vortests)

Probenmaterial	Zusammensetzung			Probenform Masse	Probenträger	
	chemisch / mineralogisch	Chemismus / Reinheitsgrad [Gew.%]	Schmelzpunkt [°C]		Material	Art
Metallproben*	Cu	-	1085	Stück 80 - 150 mg	Tantal oder Molybdän	Drahträger
	Fe	(Gusseisen)	1538			
Metalloxid 1*	MgO Magnesiumoxid	96	2852	Pressstück 30 – 120 mg	Tantal oder Molybdän	Drahträger
	Al ₂ O ₃ Aluminiumoxid	99,5	2045			
	Fe ₂ O ₃ Hämatit	99,8	1565		Tantal	
chondrische Mineralproben*	Oxidmischung mit Olivin-Körner	SiO ₂ (51,716) TiO ₂ (0,031) Al ₂ O ₃ (6,901) Cr ₂ O ₃ (0,748) FeO (0,978) MnCl ₂ (0,262) CaCO ₃ (7,415) MgO (31,949) Olivin-Körner	Beginn bei ca. 1400	Pellet 70 mg	Tantal	Drahträger
	Mineralmischung	80-90 % Olivin mit 10-20 % Diopsid oder Anorthit	Beginn bei ca. 1400			
Mondstaub-Simulat (JSC-1 LR)	Basaltasche	(siehe Kapitel 2.1.2)	Glas-mischung dieser Zusammensetzung bei ca. 1265	Pellet 40 - 180 mg	Tantal	Drahträger mit Schale
				Pulver 0,6 - 7,8 g	plasma-gespritzte Aluminiumoxidkeramik	Schale (Platte, Ring)
Metalloxid 2	SiO ₂ / Quarz	99,5	1710			Pulver 0,6 - 7,8 g
	CaO / Kalk	99,95	2572			
	ZnO / Zinkoxid	99,99	1975	Schale (Platte, Ring)		

Bei den Pyrolyseversuchen mit Mondstaub-Simulat konnten ebenfalls zwei Messreihen gefahren werden. In der ersten Untersuchungsreihe wurden neun und in der zweiten zwölf Bestrahlungen durchgeführt.

Die Versuche mit Mondstaub-Simulat (MS) wurden in der durchgeführten Reihenfolge durchnummeriert und werden nachfolgend mit MS1, MS2, etc. abgekürzt. Analog dazu sind die jeweiligen Feinschliff- und Pulverproben benannt. Von MS5 wurden drei verschiedene Feinschliffproben MS5a bis MS5c angefertigt.

In Kapitel 4.1 werden zunächst die Proben und Probenhalter der Vorversuche und Pyrolyseexperimente vorgestellt. Der generelle Verlauf der Bestrahlungsexperimente wird in Kapitel 4.2 diskutiert. Anschließend wird in Kapitel 4.3 und 4.4 die Auswertung der Versuchsdaten der Pyrolyseexperimente bzw. die mineralogische Untersuchung der präparierten Versuchsproben und Kühlfallenfolien beschrieben.

4.1 Proben und Probenhalter

Die Bestrahlungsversuche im Sonnenofen lassen sich in Experimente mit Pelletproben und Pulverproben unterteilen. Während die gepressten Pelletproben (Abbildung 4.1 links) in den Vorversuchen eingesetzt wurden, wurden die lockeren Pulverproben (Abbildung 4.1 Mitte und rechts) in der letzten Experimentreihe bestrahlt, in der auch die in der Anlage auftretenden Gase einer Gasanalyse unterzogen wurden. Im Verlauf der verschiedenen Versuchsreihen wurde außer der Probenform auch deren Masse sowie die Art der Probenhalter verändert. So wurde durch die verschiedenen Anforderungen nebenher die Einsatzfähigkeit der Anlage ausgetestet.

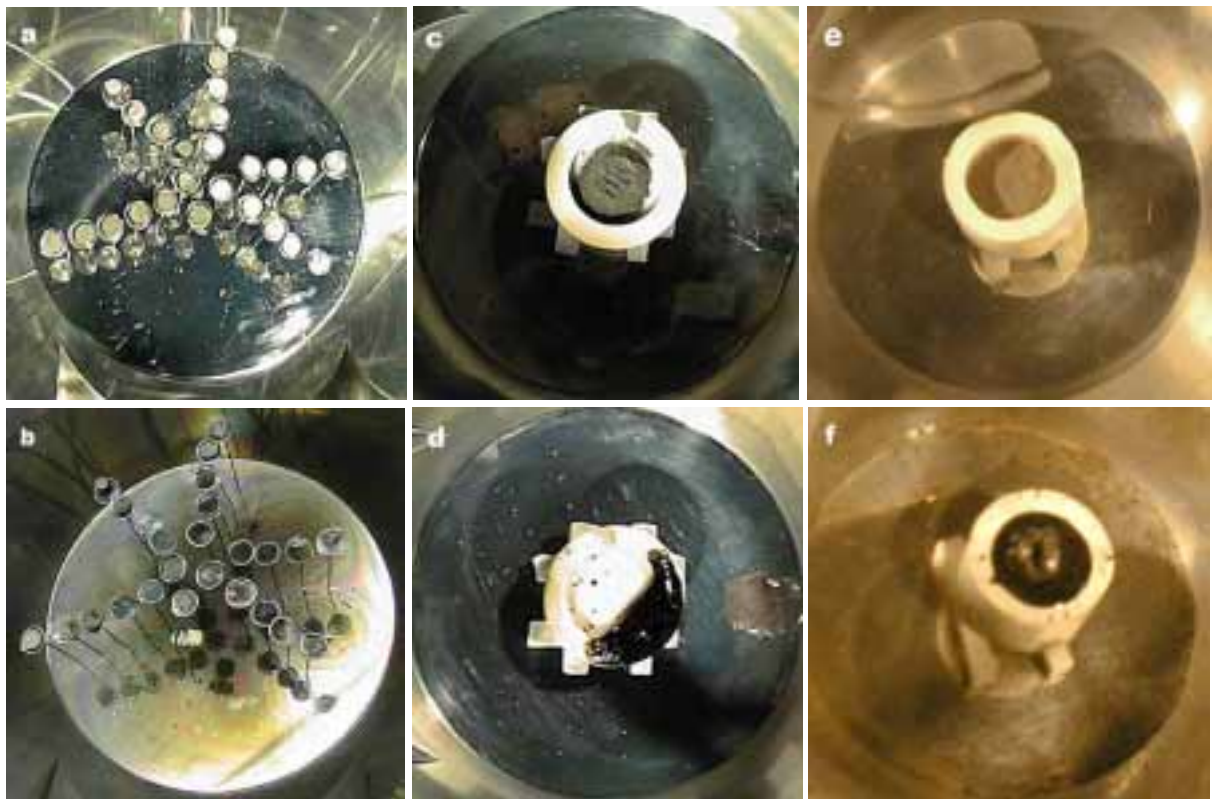


Abbildung 4.1: Verschiedene Proben mit Probenträgern, auf denen das Probenmaterial im Strahlfokus gehalten wurde, vor (a, c, e) und nach der Bestrahlung (b, d, f).

Links (a/b): Drahtträger aus Tantal für Pelletproben mit $\varnothing = 5 \text{ mm}$ und je ca. 40-180 mg Gewicht. Bestrahlt wurden verschiedene mineralische Proben (Chondren-Simulat).

Mitte (c/d): Aluminiumoxid-Keramikschale aus planer Platte und flachem Begrenzungsring mit $\varnothing = 25 \text{ mm}$ und Höhe = 3 mm für ca. 600-1000 mg Pulverproben aus Mondstaub-Simulat.

Rechts (e/f): Tiefer Aluminiumoxid-Keramiktiegel aus planer Platte und Rohrstück mit $\varnothing = 25 \text{ mm}$ und Höhe = 30 mm für ca. 8000 mg Pulverproben aus Mondstaub-Simulat (ca. 3/4 gefüllt).

Während die Proben aus Metallen (Fe, Cu), einfachen Metalloxiden (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, CaO, SiO_2 , ZnO) oder komplexeren Mineralmischungen (Chondren-Simulat, Mondstaub-Simulat) bestanden, wurden als Trägermaterial hochtemperaturstabile Metalle (Nb, Mo, Ta) oder verschiedene Keramiken aus Al_2O_3 verwendet. In Tabelle 4.1 wird die Zusammensetzung der bestrahlten Proben mit dem jeweils eingesetzten Probenträger angegeben. Die Abbildungen 4.1 a bis f zeigen einige Proben und Probenhalter vor und nach der Bestrahlung. So ist in Abbildung 4.1 a und b ein Versuch mit Pelletproben aus mineralischen Proben, die auf Drahtträgern aus Tantal aufgebahrt sind, zu sehen, und Abbildung c und d

bzw. e und f zeigen Pulverproben in verschiedenen Keramikträgern aus Aluminiumoxid. Unter Abbildung 4.2 sind zugehörige IR-Bilder zu sehen, die im Verlauf dieser drei Versuche aufgenommen wurden.

Da sich die in dieser Arbeit diskutierten Probenuntersuchungen auf die Experimente mit den Pulverproben beschränken, werden alle Bestrahlungen mit Pellets im Rahmen der Vorversuche besprochen. Schon bei diesen Tests ergaben sich wichtige Informationen zum Pyrolyseprozess.

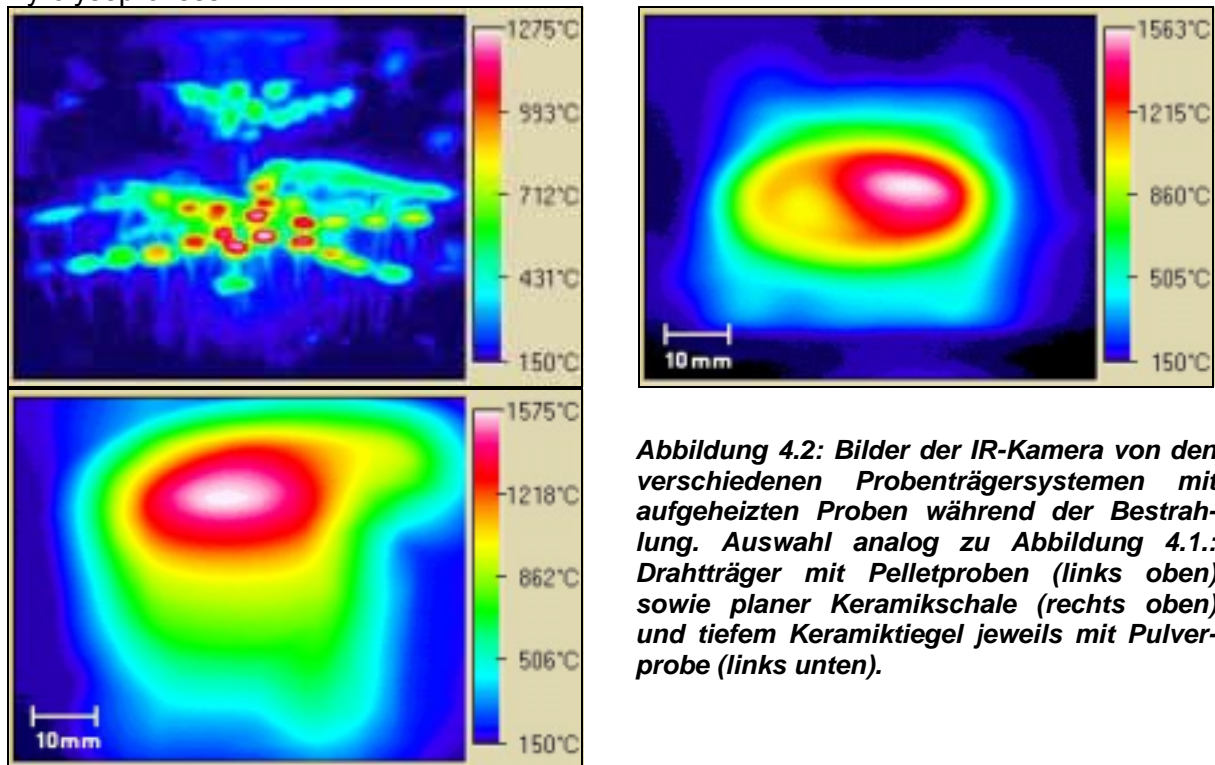


Abbildung 4.2: Bilder der IR-Kamera von den verschiedenen Probenträgersystemen mit aufgeheizten Proben während der Bestrahlung. Auswahl analog zu Abbildung 4.1.: Drahtträger mit Pelletproben (links oben) sowie planer Keramikschale (rechts oben) und tiefem Keramiktiegel jeweils mit Pulverprobe (links unten).

4.1.1 Pelletproben

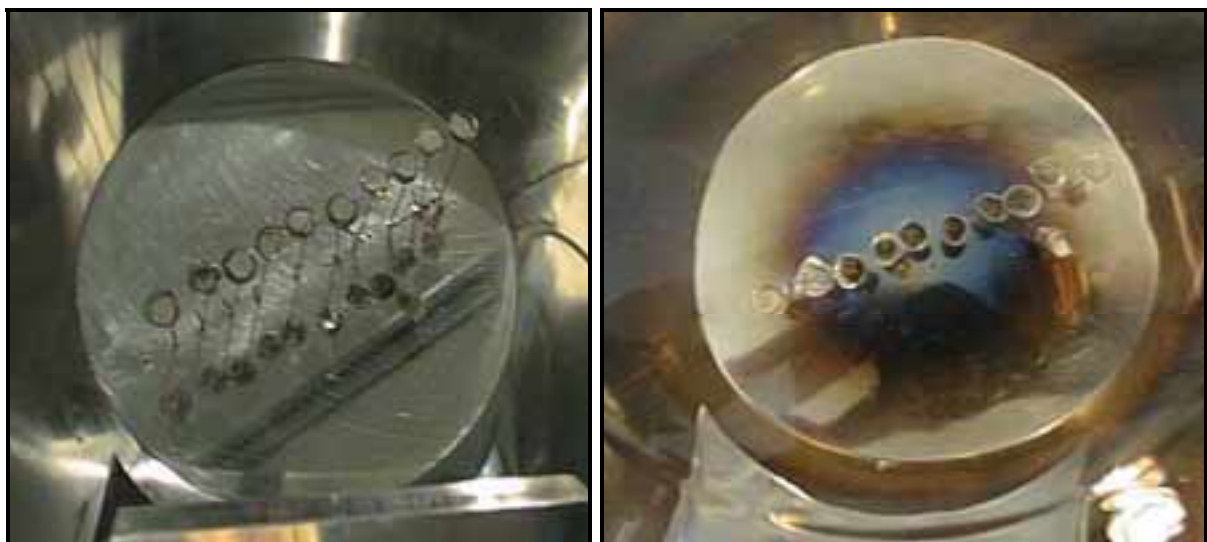


Abbildung 4.3: Pelletproben in der Vakuumkammer

Links: Vor der Bestrahlung: 10 Probenhalter aus Molybdän mit 9 Proben der Mischung: 80 % Olivin, 20 % Anorthit. Position 9 ist nicht belegt. Eine Aluminiumoxidprobe befindet sich auf einem separaten Ständer neben Position 3.

Rechts: Nach der Bestrahlung: Die äußeren Pellets sind kaum verändert, während die mittleren aufgeschmolzen wurden. Auf der Trägerplatte wurde zentral Probenmaterial aufgedampft.

Wie schon im Kapitel 3 erklärt, wurde die Versuchsanlage während verschiedener Versuchsserien weiter entwickelt. Bei den ersten Bestrahlungsversuchen mit der Vakuumkammer wurden deshalb zunächst hauptsächlich die Einsatzfähigkeit der Anlage sowie die Wirkung auf die Proben und Probenhalter getestet. Dazu wurden in den Vortests einige metallische sowie keramische Proben und später auch mineralische Pellets auf Tantal- und Molybdänträgern unter Feinvakuum (ca. $1 \cdot 10^{-2}$ mbar) bestrahlt.

Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Strahl und Probe hing von verschiedenen Eigenschaften des Sonnenofenstrahls ab und war eine der wichtigsten Informationen der ersten Versuche. Zwar ließ sich die Gesamtleistung des Strahls vorab kalkulieren, nicht aber ohne weiteres z. B. das Reflektionsverhalten des Strahls an der Aluminiumabschirmung in der Kammer vorhersagen. Das reflektierte Licht kann aber einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Aufheizung der Probe und des Probenträgers liefern. Eine theoretische Analyse mit einem Strahlverfolgungsprogramm wäre dafür jedoch zu aufwendig gewesen. Deshalb dienten die Bestrahlungstests u. a. der Metallproben einer ersten schnellen Abschätzung der im Fokus- bzw. Probenbereich erzielten Strahlstärke und Strahlverteilung. Das von der Strahlstärke abhängige Temperaturprofil der verschieden positionierten Proben wurde mit der IR-Kamera verfolgt (siehe Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2) und diente damit gleichzeitig der Überprüfung des optischen Systems der IR-Kamera (vgl. Kapitel 3.4.2).

Bei diesen Vorversuchen musste ferner festgestellt werden, ob Verdampfungen der heißen Proben, die an der Glaskuppel kondensierten, diese zu sehr belasten würde. Ein Phänomen, das schnell zur Verdunklung der Glasinnenseite und damit zur erhöhten Strahlabsorption und Überhitzung des Glases führen konnte. Dieses Problem war die Ursache für den ersten Glaskuppelbruch bei der Bestrahlung (vgl. Kapitel 3.5).

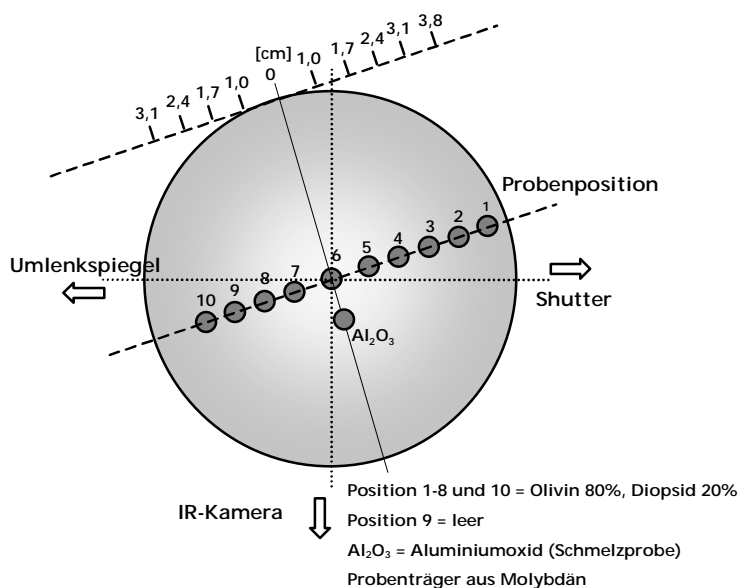


Abbildung 4.4: Anordnung der Proben und Probenträger für einen Versuch mit Mineralproben.

Während bei den Metallproben einfache Halbzeugstücke als Ausgangsmaterial dienten, wurden für die Versuchsreihe mit Mineralproben zylinderförmige Proben in Pelletform im Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Köln mit einer Presse hergestellt. Das feine Granulat war vorher aus einfachen Metalloxiden bzw. Mineralen angemischt worden oder bestand bei den letzten Pelletversuchen aus dem Mondstaub-Simulat. Der Vorteil dieser Probenform gegenüber lockeren Pulverproben lag in der einfacheren Handhabung. Der Durchmesser der Pellets liegt bei 6 mm, während ihre Höhe zwischen 2 bis 7 mm variierte. Diese Probenform wurde ebenfalls für die ersten Pyrolyseexperimente mit dem Mondstaub-Simulat genutzt.

Die aus Hämatit (Fe_2O_3) und Magnesiumoxid (MgO) gepressten Proben wurden bei der Werkstoffforschung des DLR gepresst. Die balkenförmigen Presslinge waren 2 bis 7 mm dick und 50 mm lang. Da sie für die Versuche zu lang waren, wurden Bruchstücke als Proben verwendet. Die Balken aus Hämatit waren zum Teil sehr brüchig.

Bei den Pelletversuchen befanden sich die Proben (vgl. Abbildung 4.4 und Abbildung 4.3) auf Drahtständern auf der Höhe des Fokus. Diese Drahtständer wurden aus den hochschmelzenden Metallen Molybdän oder Tantal angefertigt und von symmetrisch angeordneten Stecklöchern in der kreisrunden Bodenplatte gehalten, die mit der wassergekühlten Ständerplatte verschraubt worden war.

Die dickflüssige Schmelze der ersten Mineralproben der Versuche zur Chondren-Bildung blieb auf den Drahtträgern hängen. Das Ausgangsprobenmaterial bestand aus einer chondrischen Mineralmischung, hauptsächlich aus SiO_2 gemischt mit einfachen Oxiden oder aus Olivin mit variierendem Anteil (10 - 20 %) Diopsid bzw. Anorthit (vgl. Abbildung 4.4). Dagegen war die Schmelze des Mondstaub-Simulats dünnflüssig und lief bei den Versuchen sogar teilweise an dem Ständerdraht bis auf den Boden hinunter. Um dies zu vermeiden, wurden in den nachfolgenden Versuchen Schalen, die aus Tantalfolie geformt waren, als Schmelztiegel benutzt. Diese Schalen wurden auf die Ständer montiert und umfassten die Pellets bzw. deren Schmelze (vgl. Abbildung 4.3).

4.1.2 Pulverproben

Um das Verhalten von größeren Mengen und insbesondere losem Probenmaterial zu testen, wurden Pulver bzw. Granulatproben für die letzte Messreihe verwendet. Diese Probenform kommt auch einer späteren Anwendung in Pyrolyseanlagen am nächsten.

Für die Pulver-Versuche wurde das mineralische Ausgangsmaterial auf eine keramische Trägerplatte aus Aluminiumoxid geschüttet ($\varnothing = 25 \text{ mm}$) und plan gestrichen (vgl. Abbildung 4.1 c und d). Ein Aluminiumoxid-Ring bzw. -Rohrstück begrenzte hierbei das Pulver auf der Platte, so dass quasi eine Reaktionsschale entstand. Für größere Mengen wurde der Ring durch ein höheres Rohrstück ersetzt (vgl. Abbildung 4.1 e und f). Mit dieser Schmelztiegelanordnung sollte die Probenschmelze vor dem Auseinanderfließen gehindert werden. Um die keramische Platte von der schon oben erwähnten gekühlten Bodenplatte zu isolieren, wurde sie auf einen Ständer aus Aluminiumoxidbalken gelegt. Die direkt bestrahlten Komponenten (die Blöcke des Ständers und der Begrenzungsring) waren etwas stärker ausgelegt, um die Temperaturschocks beim Öffnen und Schließen des Shutters unbeschadet zu überstehen. Die Aluminiumoxid-Ringe oder -Rohrstücke, wie auch die Ständer waren selbst angefertigt worden.

4.2 Verlauf der Experimente

Der Verlauf der Vorversuche mit Pelletproben und der Pyrolyseexperimente mit Pulverproben unterschied sich leicht. Zwar war die Zielsetzung der Vorversuche und der Pyrolyseexperimente gleich, doch hingen die Versuchsabläufe von den verwendeten Proben und Probenhaltern ab.

Während im nachfolgenden ersten Unterkapitel der allgemeine Verlauf eines Vorversuches beschrieben wird, beschränkt sich das zweite auf die verschiedenen Abweichungen, die sich bei den Experimenten mit Pulverproben ergaben.

4.2.1 Vorversuche mit Pelletproben

Die Vorbereitungen für einen Bestrahlungsversuch waren umfangreich und wurden nach einer Checkliste abgearbeitet. Erst nach einer gründlichen Reinigung, vor allem der bestrahlten Innenflächen der Vakuumkammer und der Glaskuppel, konnte mit der Installation der Probenhalter begonnen werden. Nach der Montage der Träger wurden die Proben aufgelegt und die IR-Kamera entsprechend justiert. Anschließend wurde die Kammer mit der Glaskuppel verschlossen und evakuiert. Mit der Diffusionspumpe mussten bis zum Erreichen des erforderlichen Vakuums ($< 2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$) mindestens 2 Stunden eingeplant werden.

Der Verlauf der Bestrahlungen gliederte sich in drei Abschnitte (vgl. Abbildung 4.6): Vorheizphase, Hochtemperatur- bzw. Pyrolysephase und Abkühlphase. In der Vorheizphase wurde der Strahl des Sonnenofens zunächst eingesetzt, um Restgase vor der eigentlichen Bestrahlung von den sehr porösen Proben und anderen bestrahlten Bereichen (Probenhalter, Strahlabschirmung, Glaskuppel, etc.) auszuheizen. Der Strahl erwärmt bei geringer Leistung (Shutter ca. 4 - 6 %, Gesamtstrahlleistung ca. 0,4 - 0,7 kW) die Proben bis

ca. 600 °C (vgl. Abbildung 4.5 rechts). Direkt beim Öffnen des Shutters stieg der Druck in der Kammer durch die ausgeheizten Gase kurzzeitig deutlich an. Um diesen Ausheiz-Peak und weitere frei werdende Restgase abzupumpen und um das Druckniveau, das vor dem Öffnen des Shutters herrschte, wieder zu erreichen, musste die Kammer ca. 10 - 20 Minuten lang bei gleich bleibender Bestrahlung abgepumpt werden. Für längere Ausheizphasen, in denen der Restgasanteil noch erheblich mehr verringert worden wäre, blieb nicht genug Zeit. Die Glaskuppel wäre sonst schon vor der Hochtemperaturphase zu heiß geworden, um mit ihr im Anschluss noch eine längere Bestrahlung mit höherer Strahlleistung durchzuführen. Bei einigen Vorversuchen, die zu den Untersuchungen der Chondren-Bildung (vgl. Kapitel 4.1.1) gehörten, sollten die mineralischen Proben nur kurz aufgeschmolzen werden. Dazu wurden sie einem Flash-Heating unterzogen. Der Temperaturverlauf soll bei diesem Verfahren ein schnelles Aufheizen mit anschließendem kontrolliertem Abkühlen (Quenchen) aufweisen. In der Versuchsreihe wurden die Proben in der Hochtemperaturphase unmittelbar nach dem Vorheizen (vgl. Abbildung 4.5 Mitte) in einer kurzen Aufheizrampe durch schnelles Öffnen des Shutters bis auf maximal 1700 °C erhitzt. Dieses Temperaturniveau wurde etwa 5 s gehalten. Direkt danach wurde der Shutter wieder geschlossen. Zu Beginn der Hochtemperaturphase zeigte sich ein weiterer Ausheiz-Peak im Druckverlauf, der durch zwei Effekte erklärt wird. Zum einen wurde durch die stärkere Strahlleistung auf den bestrahlten Bereichen eine deutlich höhere Temperatur erzeugt, was weitere Gase ablöste. Gleichzeitig wurden nun aber auch Bereiche der Kammer und hier insbesondere der Glaskuppel bestrahlt, die vorher nicht direkt getroffen wurden und deshalb noch relativ kühl waren.

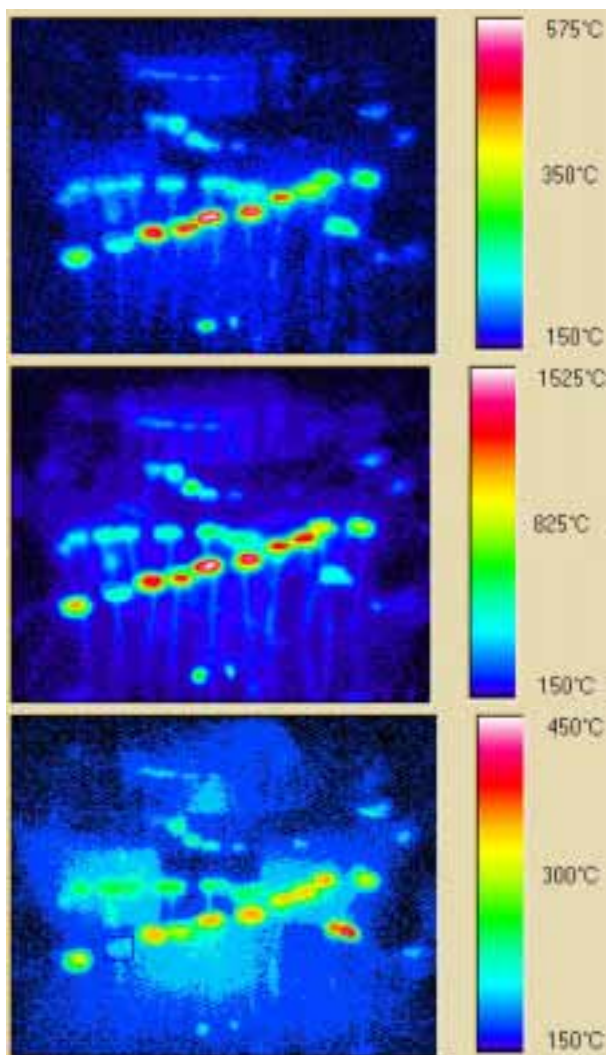


Abbildung 4.5: IR-Bilder einer Probenreihe während der verschiedenen Bestrahlungsphasen. Zu sehen sind die Proben auf ihren Drahtträgern. Die zentralen Proben sind entsprechend der Strahlverteilung deutlich heißer als die Proben ganz rechts oder links auf den Bildern. Im Hintergrund sind Reflektionen der Proben zu sehen.

Oben: Beim Ausheizen mit Proben-temperaturen zwischen 275°C und 575°C.

Mitte: Beim Flash-Heating mit Proben-temperaturen zwischen 625°C und 1525°C.

Unten: Beim Abkühlen mit Proben-temperaturen zwischen 325°C und 450°C.

Bei den Experimenten mit Pellets aus Mondstaub-Simulat wurde die Hochtemperaturphase zur Pyrolysephase. Die Schmelze wurde hier über einen längeren Zeitraum (30 - 60 s) auf

einem ähnlich hohen Temperaturniveau (bis 1640 °C) gehalten, um den Pyrolyseprozessen Reaktionszeit zu lassen.

Die Strahlleistung musste, um das anvisierte Temperaturniveau zu erreichen, von Hand nachgeregelt werden, da bisher nicht genügend Erfahrung gesammelt werden konnte, um bei gegebener Shutter-Position eine genauere Vorhersage über die erzielbaren Proben-temperaturen treffen zu können. Die geringe Anzahl der Versuche, die umfassenden Veränderungen am Aufbau, die zahlreichen Variationen von Proben und Probenhaltern und nicht zuletzt die unterschiedlichen Strahlbedingungen veränderten die Rahmenbedingungen von Versuch zu Versuch wesentlich und erschwerten damit solche Prognosen. Eine teilautomatisierte Strahlregelung, die gespeist mit den Temperaturdaten die Shutter-Öffnung entsprechend steuert, wäre hier von Vorteil gewesen. Da der Versuchsaufbau oder auch die Reaktionen der Proben nicht immer abschätzbar sind, sollte eine solche Regelung so angelegt sein, dass bei Bedarf dennoch möglichst problemlos in den Ablauf eingegriffen werden kann.

Das stufenweise Öffnen des Shutters führte zu einem treppenförmigen Verlauf der Proben-temperatur. Dies und das relativ lange Zeitintervall (4 - 5 s) zwischen zwei Temperaturmessungen mit der IR-Kamera erschwerten es, auffällige Phasenumwandlungen, Schmelz- oder Reaktionsphasen anhand des Temperaturverhaltens festzustellen. Für die Auswertung der Versuche, um zum Beispiel besser die Schmelzübergänge zu erkennen oder die gewünschte Höchsttemperatur schneller anzufahren, wäre ein kontinuierlicher Temperaturanstieg günstiger gewesen.

Während der Abkühlphase (vgl. Abbildung 4.5 unten) musste die Temperatur der Glaskuppel langsam heruntergekühlt werden, um Sprünge im Material zu vermeiden. Dazu wurde das Glas mehrere Minuten mit geringer Leistung des Sonnenofenstrahls ($\leq 10\%$) nachgeheizt und der Shutter in kleinen Schritten geschlossen. Die Proben-temperatur des bestrahlten Mondstaub-Simulats fiel nach Beenden der Hochtemperaturphase in der Regel in weniger als 5 s unter die Schmelzgrenze und das Material erstarrte.

Bei den Bestrahlungen wurden 3 Personen zur Durchführung benötigt. Während eine Person den Sonnenofen fuhr, bediente eine weitere das ThermoTracer-Programm und passte die Einstellungen am Controller der IR-Kamera an. Die dritte Person überwachte die kritischen Anlagedaten wie die Temperatur der Glaskuppel und die Druckwerte.

4.2.2 Pyrolyseexperimente mit Pulverprobe

Die Pulverversuche bauten nicht nur in der experimentellen Anordnung, sondern auch im Verfahren auf die Pelletversuche auf. So blieb z. B die Einteilung in die drei Experimentphasen (Vorheizen, Hochtemperatur- bzw. Pyrolyseheizen und Abkühlen) erhalten (Abbildung 4.6). Der Einsatz von größeren Mengen Pulver als Probenmaterial und Aluminiumoxidkeramik als Probenträger erforderte jedoch einige leichte Anpassungen im Ablauf. Außerdem wurden das QMS und die elektrische Kammerheizung in dieser Versuchsreihe eingesetzt. Es mussten deshalb während dieser Experimente einige neue Messwerte mit erhöhter Aufmerksamkeit beobachtet werden.

Mit dem Einsatz der Gasanalyse bei dieser Versuchsreihe bekamen die Restgase im Versuchsaufbau eine wichtigere Bedeutung. Das Ausheizen der Anlage wurde entsprechend optimiert. Erschwert wurde dies jedoch durch die Porosität des nun verwendeten Probenträgers aus Aluminiumoxidkeramik. Um innen haftende Gase ablösen zu können, musste die Keramik deshalb über einen längeren Zeitraum ausgeheizt werden.

Beim Vorheizen bzw. Ausheizen wurden in der Kammer hauptsächlich die direkt bestrahlten Flächen erhitzt. Mit den für diese Versuchsreihe neu installierten elektrischen Heizkabeln konnten nun in der gesamten Kammer die Restgasanteile schon während der Abpumpphase deutlich verringert werden.

Die erlaubte maximale Betriebstemperatur des QMS liegt bei nur 35 °C. Das Messkreuz musste deshalb nach dem Ausheizen mit der Kabelheizung entsprechend vor dem Bestrahlungsexperiment heruntergekühlt sein.

Da durch die größere Probenmenge die Verdampfungsrate und somit die Gefahr einer deutlichen Kondensation auf der Glaskuppel zunahm, war der Temperaturanstieg des Glases bei dieser Bestrahlungsreihe stetig überwacht worden.

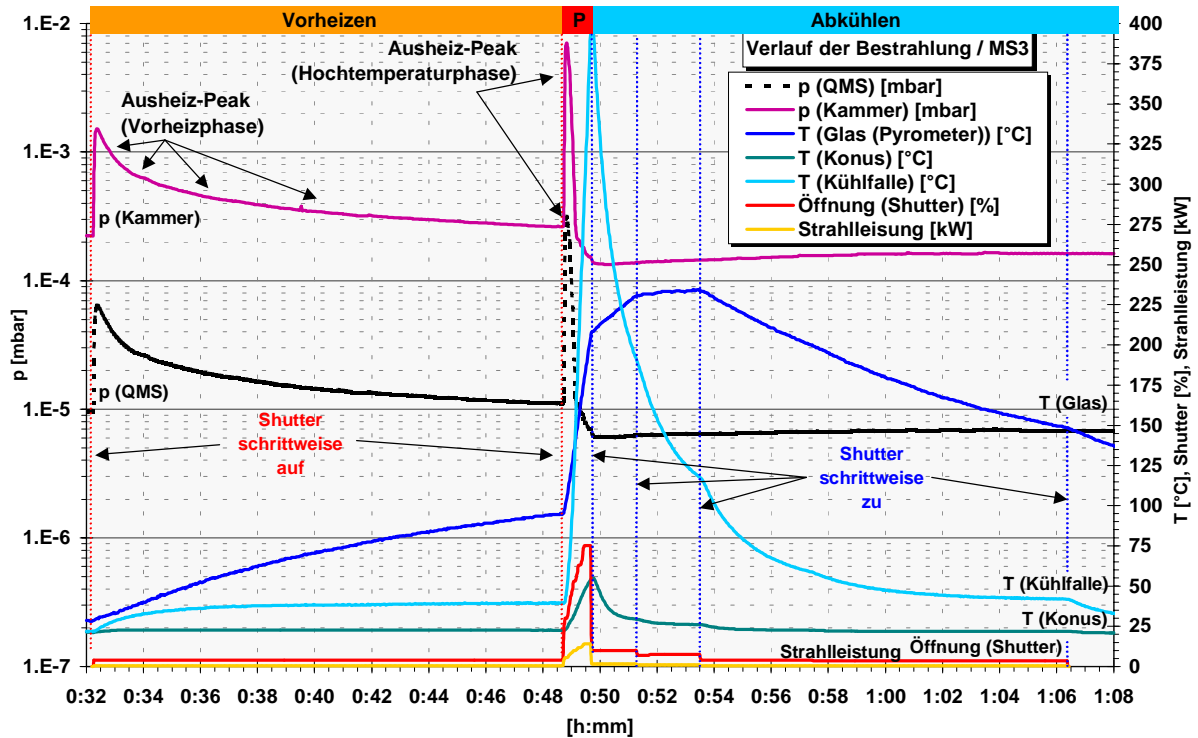


Abbildung 4.6: Verhalten wichtiger Messdaten während der Bestrahlung: Druck in der Vakuumkammer und im Messkreis des QMS, die mit dem Pyrometer gemessene Temperatur der Glaskuppel, die Temperatur des wassergekühlten Konus und der Kühlfalle, Shutter-Position und Strahlleistung. Zu Beginn der Vorheizphase (Shutter ca. 4-6 %, Strahlleistung ca. 0,4-0,7 kW) sowie der Hochtemperatur- bzw. Pyrolysephase (P) traten starke Ausheiz-Peaks auf. Die Temperaturen der Glaskuppel, die schon in der Vorheizphase deutlich erhöht waren, sowie der Kühlfalle (Variante 1) stiegen in der Pyrolysephase sprunghaft an, während die Werte für den Konus sich nur mäßig veränderten.

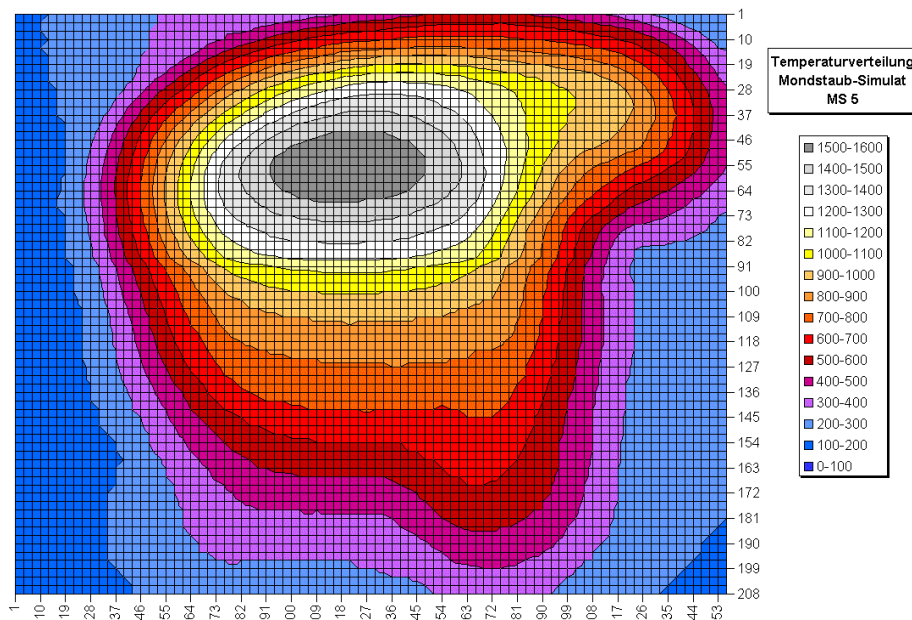


Abbildung 4.7: Ausgewertetes IR-Bild des Versuches MS5 mit großem Tiegel während der Pyrolysephase mit maximaler Proben temperatur von 1575 °C. Zentral im oberen Bereich ist die heiße Basaltschmelze zu sehen, während in der unteren Hälfte die stark abnehmende Temperaturverteilung des Keramiktiegels zu erkennen ist.

Zwar ist die Probenträgerkeramik sehr temperaturschockbeständig und hält hohe Temperaturspannungen aus (vgl. Abbildung 4.7), doch im Vergleich zu den in den

Vorversuchen verwendeten metallischen Trägern sind deren Werkstoffeigenschaften deutlich schlechter. Um einen Bruch der Keramik zu vermeiden, wurde der Shutter deshalb nur schrittweise geöffnet, damit die Temperatur langsamer anstieg als bei den Versuchen mit den Metallträgern. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen zerbrachen zwei Trägerplatten durch die thermischen Belastungen.

4.3 Auswertung der Versuchsdaten

Während die Daten, die mit der Datenerfassung aufgenommen wurden, für die Auswertung der Experimente direkt verwertbar waren, mussten die Bilder der IR-Kamera und die Messwerte des QMS zunächst noch relativ aufwendig weiter aufbereitet und analysiert werden.

4.3.1 Daten der IR-Kamera

Die aufgezeichneten IR-Bilder wurden als Textfiles in ein Excel-Sheet geladen. Hier wurden Bildbereiche automatisch separiert, die entweder die Temperatur der Probe, des Trägermaterials oder des Hintergrunds wiedergaben. Für diese Bereiche wurden die wesentlichen Temperaturwerte in allen Bilddateien mit einem VB-Makro ermittelt. Untersucht wurde dabei der Verlauf der höchsten Proben- und Probenträgertemperatur sowie die entsprechenden mittleren Temperaturen.

Die Basaltschmelze des Mondstaub-Simulats schäumte bei den Bestrahlungsversuchen zum Teil heftig auf und verlagerte sich öfters. Um die Auswertungsbereiche bei der Temperaturanalyse anzupassen, war ein Algorithmus nötig, der die Lage der Schmelze beim Auswerten der einzelnen Bilder überprüfte. Dabei war von Vorteil, dass Probe und Probenträger (egal ob aus Metall oder Keramik) unterschiedlich stark erhitzt wurden. So konnte der Bereich der Probenträger in den IR-Bildern gut bestimmt und für die Auswertung fest vorgegeben werden.

4.3.2 Daten des Quadrupol-Massenspektrometers

Während der Experimente wurden hauptsächlich Stickstoff, Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxid⁶ bzw. deren Massenpartialdrücke vom QMS detektiert (vgl. Tabelle 3.2). Die Veränderungen der Massenpartialdrücke 40u (Ar, Ca), 43u (AlO), 56u (Fe, CaO) und 72u (FeO) während der Bestrahlungsphasen zeigten kein auffälliges Verhalten, das von dem der Restgase abwich, d. h. es handelte sich lediglich um eine allgemeine Erhöhungen des Untergrundes durch Desorption von den Anlagewänden.

Für eine Detektion der leicht kondensierenden Pyrolyseprodukte wie SiO (44u), MgO (40u) oder Fe (56u) war die Messanordnung des QMS nicht ausgelegt. Dazu hätte die Ionenquelle des QMS in der direkten Flugbahn der von der Probe austretenden heißen Gase und Dämpfe liegen müssen. Ein Anstieg der Partialdrücke von SiO und MgO wären in der Hochvakuumanlage zudem von dem stärkeren Signal von N₂, CO₂ und Ar überlagert worden.

Die Analyse der QMS-Daten wurde daher auf Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser beschränkt, deren Massenpartialdrücke für eine Bewertung des Sauerstoffvorkommens wichtig sind.

Gaskalibrierung des QMS

Um die Daten des QMS auszuwerten, war eine Kalibrierung der Anlage mit Kalibriergasen nötig (vgl. Kapitel 7.4.3.2). Dazu wurden verschiedene bekannte Gase und definierte Gasgemische in das Messkreuz eingeführt und das Verhältnis der Massenpartialdrücke untersucht, also das Verhältnis der Massenpartialdrücke eines Testgases zu dem seiner in der Ionenquelle des QMS ionisierten Fragmente. Zur Kalibrierung des QMS wurden folgende Gase verwendet: O₂, N₂ (5.0)⁷, He (4.6), synthetische Luft (80 Vol.% N₂; 20 Vol.% O₂) und ein Gasgemisch aus N₂ (95 Vol.%) und CO₂ (5 Vol.%). Mit den Datensätzen der Vortests und der Experimente konnte außerdem das Verhältnis der Massenpartialdrücke von H₂O bestimmt werden.

⁶ Neben CO₂ tritt oft auch CO auf, das aber auf denselben Massen detektiert wird. Unter den gegebenen Rahmenbedingungen konnte nicht zwischen den Gasen unterschieden werden.

⁷ Gasqualitätsangabe nach Hersteller (Messer) (5.0 = 99.999 Vol.%, 4.6 = 99.996 Vol.%)

Aus den Messdaten der Kalibrierung ließen sich die wesentlichen Massenpartialdruckverhältnisse für jedes Probegas ermitteln. Für die Analyse der Pyrolyseexperimente waren dabei folgende Partialdruckverhältnisse wichtig, die im nachfolgenden Unterkapitel eingehend diskutiert werden:

Sauerstoff: 16u : 32u
 Stickstoff: 14u : 28u
 Kohlendioxid: 12u : 44u, 16u : 44u, 28u : 44u
 Wasser: 16u : 18u, 17u : 18u.

Bei den Bestrahlungsexperimenten wurde versucht, das QMS mit diesen Testgasen direkt in Verbindung mit der Vakuumkammer zu kalibrieren. Die nach den Experimenten ermittelten Werte ließen sich jedoch nicht sinnvoll auswerten, weil die Streuung der Daten sehr groß war Ursache für diese starken Schwankungen waren Restgase auf den Wänden der Vakuumkammer, die von dem einströmenden Probegas aufgewirbelt wurden. Obwohl die Anlage vor der Kalibrierung ausgeheizt worden war, ließ sich der störende Einfluss der Restgase bei dieser Testanordnung nicht wesentlich reduzieren.

Um Kalibriergase so direkt wie möglich ins Messkreuz zur Ionenquelle zu leiten, wurde nach den Versuchen ein deutlich kleinerer Teststand aufgebaut. Zentrales Bauteil des Teststandes war das Messkreuz mit QMS, Drucksensor und Hochvakuumpumpe, die wie im Experimentaufbau angeordnet waren. Das Volumen bzw. die Innenflächen des Vorvakuumbereiches waren dabei so weit wie möglich minimiert, so dass die Restgasmenge im System deutlich verringert war. Um die Gase aus den Druckgasflaschen bzw. Gasleitungen ins Hochvakuum des QMS zu leiten, wurde der Druck im Teststand über mehrere Druckstufen verringert. Der Aufbau hatte deshalb zahlreiche Ventile, die zum Teil als einstellbare Blenden fungierten. Da fast ausschließlich Kugelventile zur Verfügung standen, konnte die Dosierung nur sehr grob vorgenommen werden.

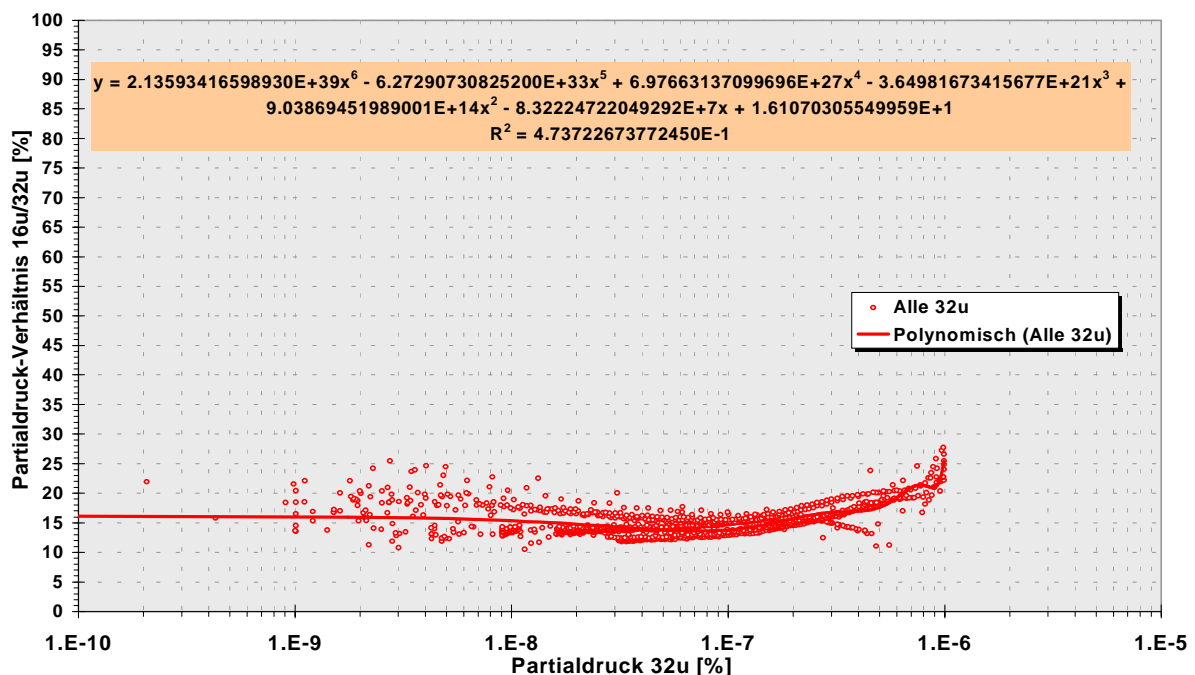


Abbildung 4.8: Kalibrierung des Verhältnisses 16u : 32u durch den Vergleich des Partialdrucks 32u zum Partialdruck-Verhältnis 16u : 32u. Die Messwerte wurden bei durchfließendem Kalibriergas (O₂ und synth. Luft) aufgenommen und ergeben die ermittelte Kalibrierkurve.

Der Aufbau wurde vor der Kalibrierung mehrere Stunden abgepumpt und ausgeheizt, damit das Verhältnis der störenden Restgase zu den Kalibriergasen so gering wie möglich war. Aus demselben Grund wurde der Teststand vor der eigentlichen Messung mit dem verwendeten Probegas durchgespült. Die Temperatur des Messkreuzes lag während der Kalibrierung wie bei den Bestrahlungsversuchen bei 20 (± 3) °C.

Das in das Messkreuz langsam einströmende Testgas (z. B. O₂) verursachte im Massenspektrum bei den entsprechenden Massen (hier 32u und 16u) einen Anstieg und zeigte die

gesuchten Druckverhältnisse zwischen diesen Massenpartialdrücken an. In Abbildung 4.8 sind beispielhaft die Messwerte der Kalibrierung für O₂ und die ermittelte Kalibrierkurve zu sehen. Der Fehler der Kurve bzw. die Abweichung für R² vom Idealwert 1 ist auf Grund der hohen Streuung der Daten relativ groß.

Qualitative Analyse der Bestrahlungsexperimente

Wie im vorherigen Abschnitt bereits erläutert, wurden bei der Analyse der Gaszusammensetzung vor allem Gase berücksichtigt, die die Messung des Sauerstoffpartialdruckes beeinflussen konnten oder in hinreichend großen Mengen auftraten. Neben dem Massenpartialdruckverhältnis für Sauerstoff wurde deshalb noch das Verhältnis von Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser untersucht.

Mit Hilfe der durch die Kalibrierung ermittelten Massenpartialdruckverhältnisse konnten die gemessenen Massenpartialdrücke der Bestrahlungsversuche in Gaspartialdrücke umgerechnet werden. Für die untersuchten Gaspartialdrücke von Sauerstoff (p_{O_2}), Stickstoff (p_{N_2}), Kohlendioxid p_{CO_2} und Wasser (p_{H_2O}) gilt dabei:

$$\text{Sauerstoff:} \quad p_{O_2} = p_{16_{O(O_2)}} + p_{32_{O_2(O_2)}} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

$$\text{Stickstoff:} \quad p_{N_2} = p_{14_{N(N_2)}} + p_{28_{N_2(N_2)}} \quad \text{Gleichung 4.2}$$

$$\text{Kohlendioxid:} \quad p_{CO_2} = p_{12_{C(CO_2)}} + p_{16_{O(CO_2)}} + p_{28_{CO(CO_2)}} + p_{44_{CO_2(CO_2)}} \quad \text{Gleichung 4.3}$$

$$\text{Wasser:} \quad p_{H_2O} = p_{16_{O(H_2O)}} + p_{17_{OH(H_2O)}} + p_{18_{H_2O(H_2O)}} \quad \text{Gleichung 4.4}$$

Während der Experimente trat außer Sauerstoff kein weiteres Gas auf, das den Partialdruck p_{32} stärker beeinflusst hätte. Deshalb entsprach der gemessene Massenpartialdruck auch dem 32u-Anteil des Sauerstoffpartialdruckes:

$$p_{32} = p_{32_{O_2(O_2)}} \quad \text{Gleichung 4.5}$$

Analoges kann für p_{44} , p_{17} und p_{18} definiert werden:

$$p_{44} = p_{44_{CO_2(CO_2)}} \quad \text{Gleichung 4.6}$$

$$p_{17} = p_{17_{OH(H_2O)}} \quad \text{Gleichung 4.7}$$

$$p_{18} = p_{18_{H_2O(H_2O)}} \quad \text{Gleichung 4.8}$$

Die Massenpartialdrücke p_{16} und p_{28} hängen dagegen von verschiedenen Gasen ab:

$$p_{16} = p_{16_{O(O_2)}} + p_{16_{O(CO_2)}} + p_{16_{O(H_2O)}} + p_{16_{O(O)}} \quad \text{Gleichung 4.9}$$

$$p_{28} = p_{28_{N_2(N_2)}} + p_{28_{CO(CO_2)}} \quad \text{Gleichung 4.10}$$

Um bei der Auswertung der Daten den Einfluss von störenden Untergrundsignalen vorab zu verringern, wird in der Regel ein Backgroundabzug durchgeführt. Als Ergebnis erhält man so die Partialdruckveränderungen, wodurch direkte quantitative Vergleiche zwischen den Massenpartialdrücken gezogen werden können. Dazu wird z. B. ein ausgewählter Massen-Scan, der vor dem Prozess aufgenommen wurde, als Anlagenuntergrund definiert und bei allen nachfolgenden Scans abgezogen. Das QMS zeigte im Verlauf der Bestrahlung jedoch (vgl. Abbildung 4.9), dass der Sauerstoffpartialdruck (32u) oft deutlich unter den Ausgangswert sank. Ein üblicher Backgroundabzug mit einer Gaszusammensetzung vor der Bestrahlung definiert so während einer 32u-verarmten Phase negative Sauerstoffanteile. Das

führt in einer Analyse schließlich zu nicht weiter verwertbaren Daten. Die Auswertung musste deshalb ohne Backgroundabzug durchgeführt werden.

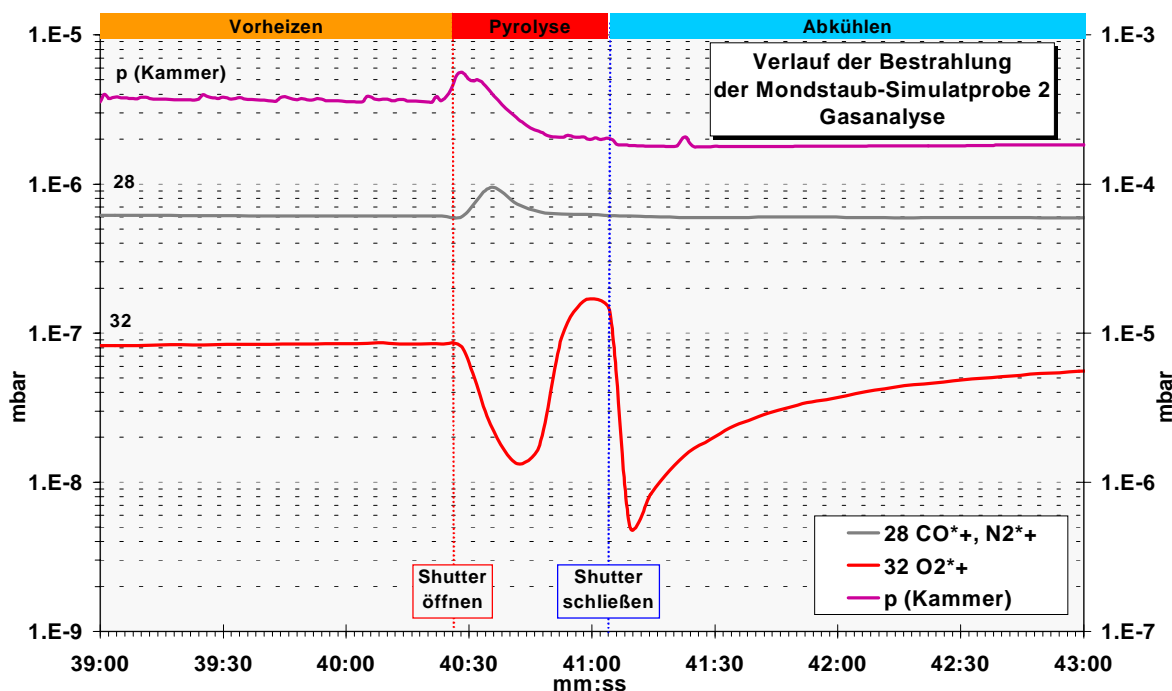


Abbildung 4.9: Vergleich des Partialdrucks für Masse 32u und 28u sowie des Kammerdrucks während der Bestrahlung (Versuch MS2). 32u sinkt zu Beginn der Pyrolyse-Phase deutlich unter den Startwert. Bei einer Analyse mit Backgroundabzug würde der berechnete Druck für O_2 negativ.

Quantitative Analyse der Experimente

Eine quantitative Bewertung der Pyrolyseexperimente, mit der die produzierte Menge des Sauerstoffs angegeben werden könnte, war aus verschiedenen Gründen nicht durchführbar. Zum einen war die Genauigkeit (Fehler: 30 %) und die langsame Taktrate des verwendeten RGA nicht geeignet für solche Angaben bei sich schnell ändernden Gasdrücken. So führte das zeitversetzte Messen der einzelnen Massenpartialdrücke in den während der Versuche auftretenden hohen Gas-Peaks zu deutlich erkennbaren Ungenauigkeiten, die schon die qualitative Analyse störten.

In eine quantitative Analyse fließt außerdem die Ungenauigkeit der verwendeten Druckmesser ein. Der Fehler für die Kammer betrug hier mindestens 15 % und für das Messkreuz weitere 30 % (vgl. Kapitel 0).

Ein weiteres Problem hing mit der Pumpleistung der Vakuumpumpen zusammen. Für eine Gasmengenbestimmung müsste die Abpumpleistung der Hochvakuumpumpen bekannt sein, was jedoch bei der variierenden Förderleistung der eingesetzten Diffusionspumpe schwierig ist. So pumpt eine Diffusionspumpe z. B. nach einem Gaseinbruch für mehrere Stunden mit merklich verringerter Saugleistung ab. Ein solcher Leistungsverlust kann aber nicht ohne weiteres quantifiziert werden [Jit 95]. Da bei etwa der Hälfte aller Experimente für das Evakuieren der Anlage nur 2 bis 3 Stunden zur Verfügung standen, konnte sich die maximale Förderleistung der Hochvakuumpumpe zum Teil gar nicht erst einstellen.

Ohne aufwendige Messung bliebe auch der Einfluss der Turbomolekularpumpe unbestimmt, die über das Messkreuz und das Verbindungsventil eine nachgewiesene effektive Saugleistung für die Kammer aufweist. Für eine genaue Angabe der effektiven Gesamtpumpleistung müsste außerdem die Saugleistung der Kühlfalle der Diffusionspumpe und die Pumpleistung der verschiedenen Hochvakuum-Messröhren berücksichtigt werden. Allerdings sind auch diese Werte schlecht quantifizierbar.

Aufgrund der zahlreichen Fehlerquellen ist eine quantitative Aussage bei den Experimenten am Ende eher spekulativ.

4.4 Durchführung und Auswertung der mineralogischen Untersuchungen

Alle bestrahlten Proben bestanden hauptsächlich aus Basaltglas mit zahlreichen Gasblasen. Sie enthielten entweder nur vereinzelt Kristalle oder wiesen größere auskristallisierte Bereiche auf. Zur Auswertung der Proben wurden verschiedene mineralogische Untersuchungsverfahren genutzt. Es wurden rasterelektronenmikroskopische Analysen (REM/EDX) am Institut für Raumsimulation (DLR / Köln) und am Institut für Technische Thermodynamik (DLR / Stuttgart) durchgeführt. Außerdem wurden am Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Köln einige Proben zum Teil mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMPA), mittels RFA oder aber mittels XRD untersucht.

4.4.1 Probenvorbereitung für die mineralogischen Untersuchungen

Da die Probenvorbereitung für die jeweilige Analyse entscheidend für die Genauigkeit der Untersuchung ist, wird sie hier ausführlicher beschrieben.

Pulverproben für RFA und XRD

Für die RFA (PHILIPS PW 2400 X-ray spectrometer) wurden ein Teil der Proben MS2, MS4, MS5 und eine unbehandelte Menge Granulat des Mondstaub-Simulats (MS0) in einem Keramik-Mörser zerkleinert. Diese pulverisierten Proben wurden mit einem Flussmittel bei ca. 1000 °C zu Pelletproben gegossen. Das Probenmaterial oxidiert dabei vollständig. Die Information über einen abweichenden Sauerstoffgehalt gegenüber einer unbehandelten Probe bzw. über reduzierte metallische oder suboxide Phasen geht somit verloren. Die einfachen Metalloxidproben (SiO₂, CaO, ZnO) wurden deshalb nicht mit dem RFA untersucht. Der Informationsgehalt solcher Analysen wäre quasi Null. Stattdessen kam hier das XRD (PHILIPS PW1800 Automatic X-ray powder diffractometer) zum Einsatz.

Planschliffproben für REM mit EDX und Elektronenstrahl-Mikrosonde

Für die Einbettung wurden verschiedene Einbettmittel verwendet, um jeweils die günstigsten Rahmenbedingungen für eine EDX-Untersuchung zu haben.

Als Einbettmittel für den Probenschnitt MS5a wurde eine Pulvermischung auf Kohlenstoffbasis verwendet. Bei diesem Verfahren mussten die Proben bei der Einbettung auf ca. 200 °C erhitzt und mit hohem Druck (> 10 kbar) fest umschlossen werden. Ein relativ schnelles Einbettverfahren, bei dem plan geschliffene Proben i. d. R. nicht nachträglich bedampft werden müssen, da beim Schleifen zwangsläufig eine dünne Kohlenstoffschicht entsteht. Die Basaltglas-Probe hielt jedoch dem Druck nicht stand und wurde beim Pressen zerdrückt. Der Schnitt konnte auch nicht plan geschliffen werden, da die Probe in sich zersplitterte war. Für die Mondstaub-Simulatproben war diese Einbettung ungeeignet.

Die Proben MS1, MS2, MS4, MS5b, MS5c und eine unbehandelte Vergleichsprobe MS0a waren in kaltbindendes Epoxydharz (Typ: EXTRA ROT) eingebettet worden. Nach dem Planschleifen wurden sie unter Hochvakuum mit Kohlenstoff bedampft (Abbildung 4.10). Die Schichtdicke war etwas dicker als üblich, um die stark porösen Oberflächen vollständig zu bedampfen. Damit wurde vermieden, dass Kantenaufloadungen an den Rändern der Blasen durch den Elektronenstrahl des REM die Aufzeichnungen störten.

Die EDX-Untersuchung kann wegen Oberflächeneffekten nur auf planen Flächen sinnvoll durchgeführt werden. Dabei ist ein geeigneter Abstand zu den Rändern einzuhalten, um Kanteneffekte zu vermeiden.

Für die Mikrosonden-Untersuchung wurde eine neue Schnittprobe von MS5 (MS5c) angefertigt, die in ein sehr dünnflüssiges, kaltbindendes Einbettungsmittel (vom Typ SPEZIFIX 20) eingelegt wurde. Der Feinschliff wurde wie bei der Probe MS0b mit Alkohol in der Werkstoffforschung durchgeführt.

Kühlfallenfolien für REM mit EDX

Aus den Kühlfallenfolien der einzelnen Versuche wurden jeweils ähnlich große Stücke aus den am stärksten verfärbten Stellen ausgeschnitten. Alle Folienstücke wurden für die EDX-Untersuchung zusammen mit leitender Klebefolie nebeneinander auf einer kleinen Trägerplatte aus Aluminium angeheftet (Abbildung 4.11).

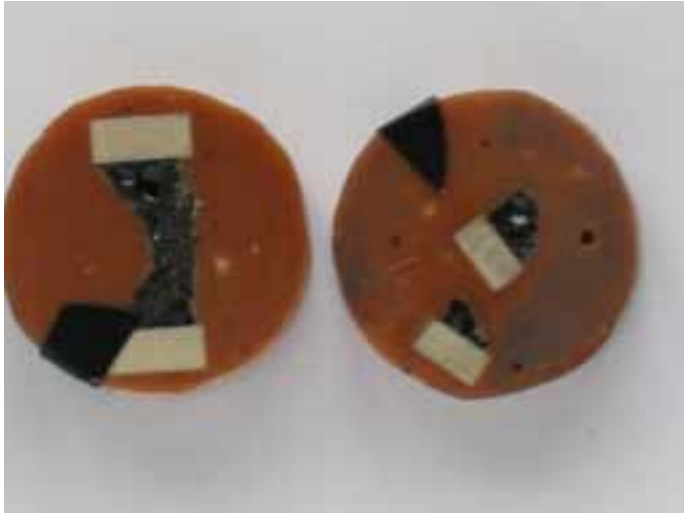


Abbildung 4.10: In Epoxydharz (rot) kalt eingebettete und mit Graphit bedampfte Probenschnitte ($\varnothing = 25 \text{ mm}$) von MS4 (links) und MS2 (rechts) jeweils mit Tiegelabschnitt aus Aluminiumoxid. Die Proben bestanden hauptsächlich aus schwarzem Basaltglas mit zahlreichen Gasblasen.



Abbildung 4.11: Ausgewählte Bereiche der verwendeten Kühlfallenfolien sowie zwei unbestrahlte Referenzproben (Ta, Cu) wurden ausgeschnitten und für weitere Untersuchungen mit einer elektrisch leitenden Folie auf eine Trägerplatte aus Aluminium aufgeklebt. Neben den Folien (MS1 bis MS5, CaO und SiO) der letzten Versuchsreihe wurden noch einige Folien der Vorversuche (Fe_2O_3 , MgO, Mond1) aufgeklebt.

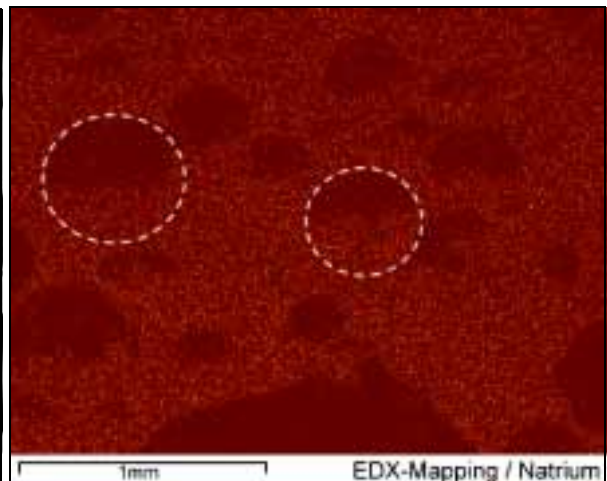
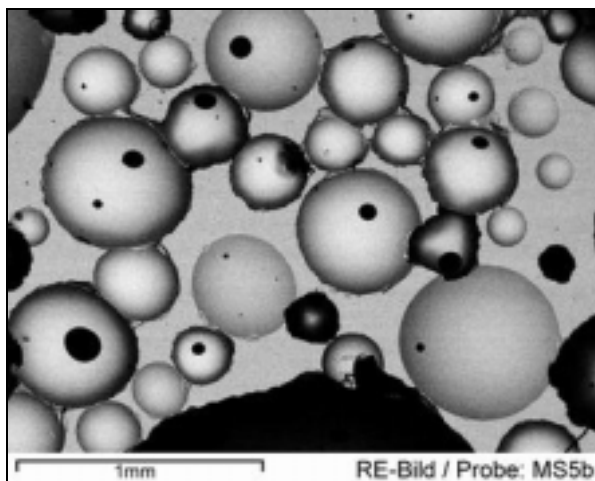


Abbildung 4.12: Probenschliff MS5b: RE-Bild (links) und EDX-Mapping (rechts), das den selben Probenschnittabschnitt auf Natrium untersuchte. Helle Bereiche des Na-Verteilungsbildes entsprechen einer hohen Zählrate bzw. einem hohen Anteil von Na. Man erkennt (rechts), dass die runden Gasblasen (vgl. weiße Markierung) jeweils in der oberen Hälfte dunkel und in der unteren heller erscheinen. Dieser „Schattenwurf“ in den Löchern ist nur ein Oberflächeneffekt, der mögliche Anzeichen von Kondensation bzw. erhöhter Konzentration von Na an den Innenseiten der Löcher überlagert.

4.4.2 EDX-Analysen

Im Institut für Raumsimulation (DLR/Köln) und am Institut für Technische Thermodynamik (DLR/Stuttgart) wurden mit den REM und EDX Geräten mineralogische Untersuchungen an folgenden Proben durchgeführt:

- Probenschnitt eines unbehandelten, eingebetteten Presslings des Mondstaub-Simulats (MS0)
- Probenschnitte der bestrahlten Mondstaub-Proben MS2, MS4 und MS5
- Kühlfallenfolien der einzelnen Experimente.

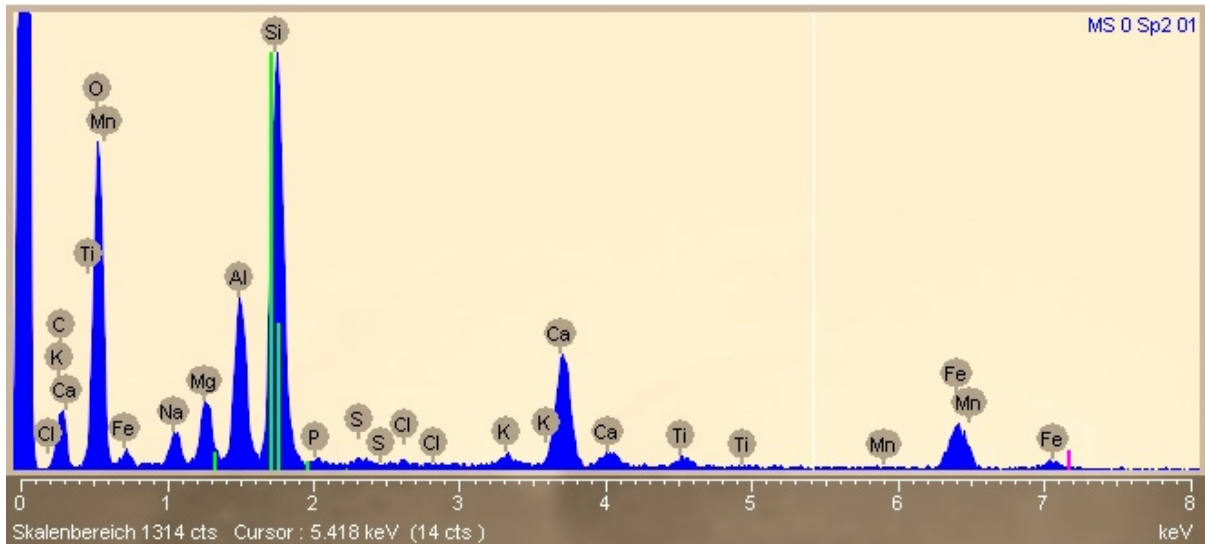


Abbildung 4.13: EDX-Spektrum einer Probe des Mondstaub-Simulats JSC-1 mit markierten Peaks der verschiedenen detektierten Elemente und markierten Linien für Tantal. Die intensive Ta-Linie ($M\alpha_1 = 1,732$ keV) liegt im Peak der Siliziumhauptlinie ($K\alpha = 1,760$ keV).

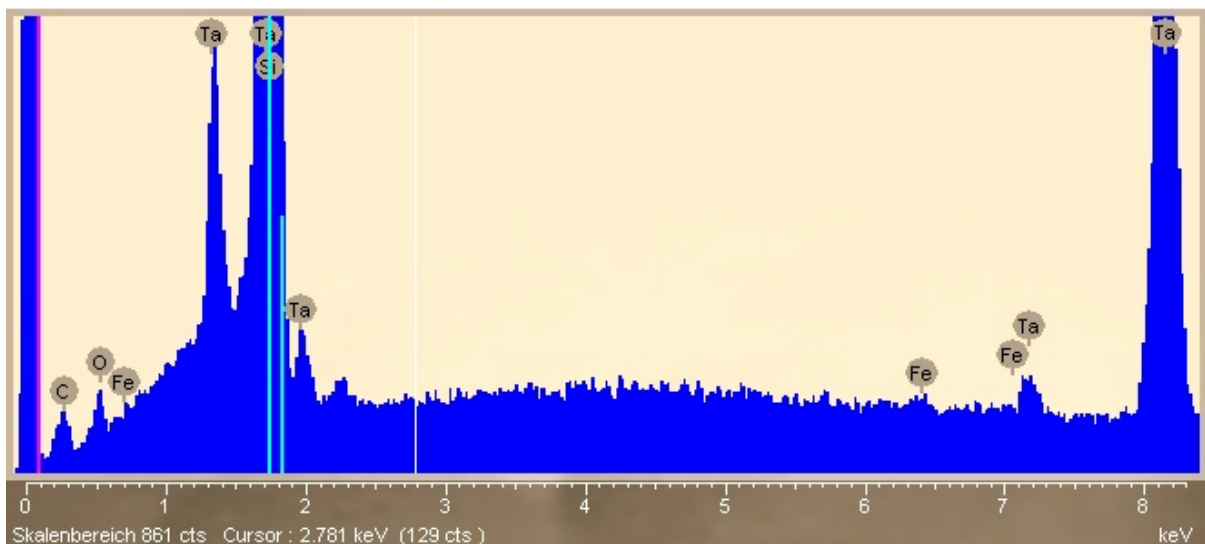


Abbildung 4.14: EDX-Spektrum (gekappte Zählratenhöhe) einer Ta-Folie mit leichter Fe-Bedampfung. Zu erkennen sind die Ta-Peaks ($L\alpha_1$, $M\alpha_1$, $M\alpha_2$, $M\alpha_3$, $M\lambda_1$ und $M\chi_1$), kleine Fe-Peaks und die markierten Si-Linien ($K\alpha_1$ und $K\alpha_2$). Wie schon das vorherige EDX-Spektrum zeigt, wird durch eine Überlagerung der Signale von Ta und Si eine Auswertung erschwert.

Da das EDX in Stuttgart und die vorhandene Analysesoftware wesentlich ungenauer waren als die des später verwendeten EDX in Köln, wurde in der Arbeit auf eine Diskussion dieser ersten Untersuchungsergebnisse verzichtet.

Die Energie des REM-Strahls wurde für die EDX-Analyse auf 20 keV eingestellt. Das aufgenommene EDX-Spektrum wurde auf 0 bis 10 keV beschränkt, um mit den 1024 Zählkanälen

eine bessere Auflösung zu erreichen. Dies war möglich, da alle wichtigen Linien der gesuchten Elemente in diesem Energiebereich blieben.

Das EDX der DLR Raumsimulation hat nicht nur eine bessere Auflösung der Röntgen-Linien, sondern kann wegen eines speziellen Detektorfensters auch zusätzlich noch den Sauerstoffgehalt nachweisen. Die Werte für Sauerstoff waren gut reproduzierbar und hatten eine Schwankung von weniger als 2 %. Die EDX-Analyse soll für Sauerstoff laut Hersteller einen Fehler von unter 3 % erreichen können. Eine durchgeführte Vergleichsmessung an einer Referenzprobe aus Al_2O_3 ergab z. B. ein Atomverhältnis Sauerstoff zu Aluminium von 63,4 : 36,3 (soll: 60 : 40). Von solchen Referenzmessungen ausgehend, sind die ermittelten Sauerstoffanteile anderer EDX-Analysen wahrscheinlich ebenfalls leicht überhöht.

Bei der Sauerstoffbestimmung über die EDX-Messung kann Kohlenstoff, dessen gemessener Anteil bei allen mineralischen Proben wegen der Kohlenstoffbedampfung zwischen 10 - 20 % lag, störende Effekte hervorrufen. So hebt das Röntgensignal des Kohlenstoffs das Strahlspektrum ungünstigerweise auch im Bereich der Sauerstofflinie an, und erhöht damit dessen Untergrund. Um für den Sauerstoffanteil genauere Ergebnisse zu erhalten, kann diese Störung über das Analyseprogramm des EDX herausgefiltert werden.

Alle für die Analyse der Pyrolyse wichtigen Messungen wurden auf den planen Stellen zwischen den Löchern durchgeführt. Dabei wurde ein geeigneter Abstand zu den Rändern gehalten, um inhomogene Kristallisierungsbereiche nicht mit einzubeziehen. Auf der Feinschliffprobe MS5b wurden großflächige EDX-Mappings durchgeführt (Abbildung 4.12), die anschaulich dokumentieren, wie problematisch die Bewertung einer EDX-Messung in den Löchern der Gasblasen ist. Die auftretenden Oberflächeneffekte (Schattenwurf in den Löchern) und die schwache Signalstärke der volatilen Elemente (Na, K, P) verhindern eine Einschätzung, ob die Innenseiten der Löcher Kondensationen bzw. erhöhte Konzentrationen dieser Elementen aufweisen.

Während der Experimente wurden zwei verschiedene Metallfolien zum Auffangen der Dämpfe und Spritzer der Probe verwendet, aus Kupfer und aus Tantal. Da die Kupferfolie beim ersten Versuch mit Mondstaub-Simulat überhitzt wurde, wurde danach als Ersatz die thermisch stabilere Tantalfolie eingesetzt. Dieser nicht geplante Wechsel des Trägermaterials erschwerte jedoch die spätere Auswertung der EDX-Analysen. Während die EDX-Spektren der Cu-Folie unproblematisch waren, weil die detektierten Röntgenlinien eindeutig zugeordnet werden konnten, bereiteten die Analysen der Tantalfolien Schwierigkeiten. Ungünstig für die Auswertung war z. B., dass eine Hauptlinie des Tantals ($M\alpha_1$ / 1,732 keV) direkt neben der Hauptlinie des Siliziums ($K\alpha$ / 1,760 keV) liegt. Durch das starke Ta-Signal der Kühlfallenfolie ist eine strikte Differenzierung des schwachen Si-Signals nicht mehr möglich. Die vom Analyseprogramm des EDX angegebenen Werte für Silizium haben deshalb einen sehr hohen Fehler. Das gilt auch für verschiedene andere Stellen des analysierten Röntgen-Spektrums, an denen weitere Tantallinien den Untergrund störend anheben.

4.4.3 Elektronenstrahl-Mikrosonde

Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (Electron Microprobe Analysis (EMPA) JEOL JXA-8900RL Superprobe) des Instituts für Mineralogie und Geochemie der Universität Köln wurden einige der Feinschliffproben analysiert, die schon mit EDX untersucht wurden. So wurden an den Probenschnitten der bestrahlten Mondstaub-Proben MS1, MS2, MS4 und MS5 weitere mineralogische Untersuchungen durchgeführt.

Die Energie des Elektronenstrahls betrug bei den Untersuchungen 10 keV. Als Standards für die Analysen wurden verschiedene Minerale verwendet: Quarz (SiO_2), Rutil (TiO_2), Korund (Al_2O_3), Periklas (MgO), Hämatit (Fe_2O_3), Eskolait (Cr_2O_3), Calcit (für CaO), Apatit (für P_2O_5), Rhodonit (für MnO), Kalifeldspat (für K_2O) und Albit (für Na_2O).

5 Ergebnisse und Diskussion

In Kapitel 5.1 werden die Verläufe und die Ergebnisse der einzelnen Bestrahlungsexperimente zusammengestellt und diskutiert. Danach werden in Kapitel 5.2 die Resultate verglichen und es wird eine Bilanz zur Pyrolyse und zur Gewinnung von Sauerstoff gezogen. Anschließend wird in Kapitel 5.3 noch die Eignung einiger Anlagenkomponenten diskutiert. Der Versuch MS3 wurde auf Grund technischer Schwierigkeiten bei der Bestrahlung nicht ausgewertet.

5.1 Detaillierte Auswertung der einzelnen Bestrahlungsversuche

Zum besseren Verständnis des Verhaltens der Anlage und des Prozessverlaufs wurden zu jedem diskutierten Experiment drei Diagramme erstellt, die zeitlich parallel das Verhalten wichtiger Werte während der Hochtemperaturphase zeigen. Dadurch können die unterschiedlichen Daten einfacher miteinander verglichen werden, so dass sich die verschiedenen auftretenden Effekte besser darstellen und diskutieren lassen.

Im ersten Diagramm eines jeweiligen Experiments werden zunächst hauptsächlich die Anlagedaten dargestellt. Dazu gehören der Druck in der Vakuumkammer und im Messkreuz des QMS, die vom Pyrometer gemessene Temperatur der Glaskuppel, die Temperaturwerte des Thermoelements direkt unter der Oberfläche der konusförmigen Abschirmung und an der Kühlfalle, sowie die Shutter-Position.

Im zweiten Diagramm werden verschiedene ermittelte Temperaturwerte der Probe und des Probenträgers aufgeführt. Als Graphen sind zu sehen: die maximale und mittlere Probentemperatur sowie die maximale und mittlere Temperatur des keramischen Probenträgers. Zur besseren Übersicht wurde die Shutter-Position ebenfalls eingetragen.

Die dritte Grafik enthält die aus den Massenpartialdrücken berechneten Gaspartialdrücke von O₂, O, CO₂, N₂, Ar und H₂O, sowie zum Vergleich nochmals den Gesamtdruck im Messkreuz und die maximale Probentemperatur. Durch die Anpassung des Zuleitungsventils, mit dem der Druckunterschied zwischen Kammer und QMS geregelt wurde (vgl. Kapitel 3.2.5), variiert das Druckniveau im Messkreuz von Experiment zu Experiment teils deutlich. Da das QMS ohnehin nur die herrschenden Gaspartialdruckverläufe und –verhältnisse misst, spielt diese Veränderung keine wesentliche Rolle bei der Auswertung der Daten. Der Verlauf des Vorheizens ($T_{\max} < 600 \text{ °C}$) lief ebenso wie die spätere Abkühlphase (unter 600 °C) fast immer nach dem gleichen Schema ab. Da für das Verständnis und die Beurteilung des Pyrolyseprozesses die zeitlich viel kürzere Hochtemperaturphase erheblich interessanter ist, beschränken sich die Versuchsdiagramme auf den Zeitraum um diese Phase. In den verschiedenen Diagrammen wurden die Bestrahlungsphasen zur besseren Übersicht mit Trennlinien unterteilt (rot für Shutter öffnen bzw. blau für Shutter schließen).

Nach einer Beschreibung und Interpretation der ersten visuellen Eindrücke der Probe und des Aufbaus werden die Ergebnisse der verschiedenen mineralogischen Untersuchungen der Proben erläutert.

Da es immer wieder zu Abdampfungen der bestrahlten Proben bzw. Bedampfung des Innenaufbaus der Vakuumkammer kam, ließen sich auch entsprechende Spuren auf den Kühlfallenfolien finden. Die Folien wurden deshalb mit REM und EDX untersucht.

Um die Auswertungsmethodik und Ergebnisse der Experimente besser bewerten zu können, muss angemerkt werden, dass sich Versuche im Sonnenofen unter strengen experimentellen Gesichtspunkten nur mit viel Aufwand exakt reproduzieren lassen. Verschiedene Rahmenbedingungen wie die Flusssichtverteilung oder die Positionierung des Strahls und allgemein die Wetterlage stellen in Kombination einen komplexen Ausgangszustand dar. Das gilt insbesondere auch für den Versuchsaufbau, der durch die verwendete Diffusionspumpe noch zusätzlich ungleiche Vakuumbedingungen aufwies. Die Bestrahlungs- wie auch die Druckverhältnisse lassen sich zwar erneut antreffen bzw. einstellen, aber nur unter zum Teil erheblichem Aufwand. Um z. B. bei den Startbedingungen größere Übereinstimmung zu erreichen, wäre die Optimierung des Strahls und damit ein Abwarten auf identische Einstrahlbedingungen nötig gewesen, was letztendlich die Anzahl der Bestrahlungen verringert hätte. Da jedoch die Rahmenbedingungen für den untersuchten Prozess nur grob

abgesteckt sind (vgl. Kapitel 2.2.4.2), war eine Variierung der experimentellen Bedingungen ohnehin vorgesehen.

Weil die Proben unterschiedlich stark ausgasten, musste die Ventilstellung zum Messkreuz während der Messreihe zweimal nachgestellt werden. Dadurch veränderte sich der Drucklevel für das QMS - nicht aber die verhältnismäßige Zusammensetzung der Gase, weshalb auch die Auswertung nicht beeinflusst wird.⁸ Die verschiedenen Druckniveaus, die unterschiedlichen Restgasmengen und Restgaszusammensetzungen bewirken, dass bei allen Versuchen die Gaspartialdrücke vor der Hochtemperaturphase im Vergleich zueinander zum Teil variierten. Wesentliche Einflussnahmen dieser Schwankungen werden bei den einzelnen Versuchen diskutiert.

5.1.1 Versuche ohne Proben

Es wurden einige Bestrahlungen ohne Proben durchgeführt, um die Auswirkungen der Bestrahlung auf die Anlage und deren Einflüsse auf die Messungen besser abschätzen zu können. Diese Versuche waren insbesondere für die Auswertung der Daten des Massenspektrometers von Interesse, da hierbei das Gasauftreten der leeren Anlage beim Ausheizen sichtbar wurde. Durch diese Tests konnten beispielsweise verschiedene Effekte, die bei den Versuchen mit Proben ebenfalls auftraten, dem Hintergrundverhalten der Anlage zugeschrieben werden. In Abbildung 5.1, 5.2 und 5.3 sind die wesentlichen Daten eines solchen Tests ohne Probe mit dem hauptsächlich verwendeten Probenhalter (Scheibe mit aufgelegtem Begrenzungsring) zu sehen. Um außerdem eine Übersicht über die zahlreichen ermittelten Daten der Bestrahlungen der einzelnen Vergleichsexperimente ohne Proben und mit Referenzprobe zu erhalten, sind verschiedene interessante Messwerte in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Tabelle 5.1: Daten zum Verlauf der Referenztests. (*Werte des Probenträgers)

	ohne Probe	CaO	SiO ₂	ZnO
maximale Probentemperatur (T _{max})	800 °C*	1638 °C	1400 °C	1188 °C
Probenmasse	-	0.7789 g	0.6719 g	0.6072 g
Bestrahlungsdauer der Hochtemperaturphase (Shutter > 10 % geöffnet)	33 s	60 s	84 s	101 s
t (T _{max} > 800 °C)	5 s	170 s	137 s	s
t (T _{max} > 1000 °C)	-	91 s	113 s	172 s
t (T _{max} > 1200 °C)	-	66 s	25 s	-
t (T _{max} > 1400 °C)	-	51 s	12 s	-
t (T _{max} > 1500 °C)	-	36 s	-	-
max. Strahlleistung / Hochtemperaturphase	7,0 W	13,9 W	14,2 W	8,4 W
max. Probentemperatur / Vorheizen	zwischen 500 °C und 600 °C			
Druckwerte der Kammer in mbar				
Basisdruck vor dem Ausheizen	1,8 · 10 ⁻⁴	1,6 · 10 ⁻⁴	7,5 · 10 ⁻⁵	1,2 · 10 ⁻⁴
Ausheiz-Peak / Vorheizen	2,1 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻²	1,7 · 10 ⁻³	4,8 · 10 ⁻⁴
Basisdruck vor der Hochtemperaturphase	1,7 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ⁻⁴	9,7 · 10 ⁻⁵	1,7 · 10 ⁻⁴
Ausheiz-Peak / Hochtemperaturphase	3,2 · 10 ⁻⁴	6,1 · 10 ⁻²	3,5 · 10 ⁻³	2,7 · 10 ⁻²

In der Vorheizphase, die insgesamt 1043 s dauerte, wurden Probenträgertemperaturen von bis zu 300 °C gemessen. Die solare Direkteinstrahlung lag bei diesem Experiment nur bei etwa 500 W/m², weshalb der Shutter in der Hochtemperaturphase direkt auf 45 % geöffnet wurde.

⁸ Die mit einem QMS ermittelte Gaszusammensetzung wird oft statt in mbar auch in Vol.% angegeben, was an der Aussagekraft der Daten nichts verändert.

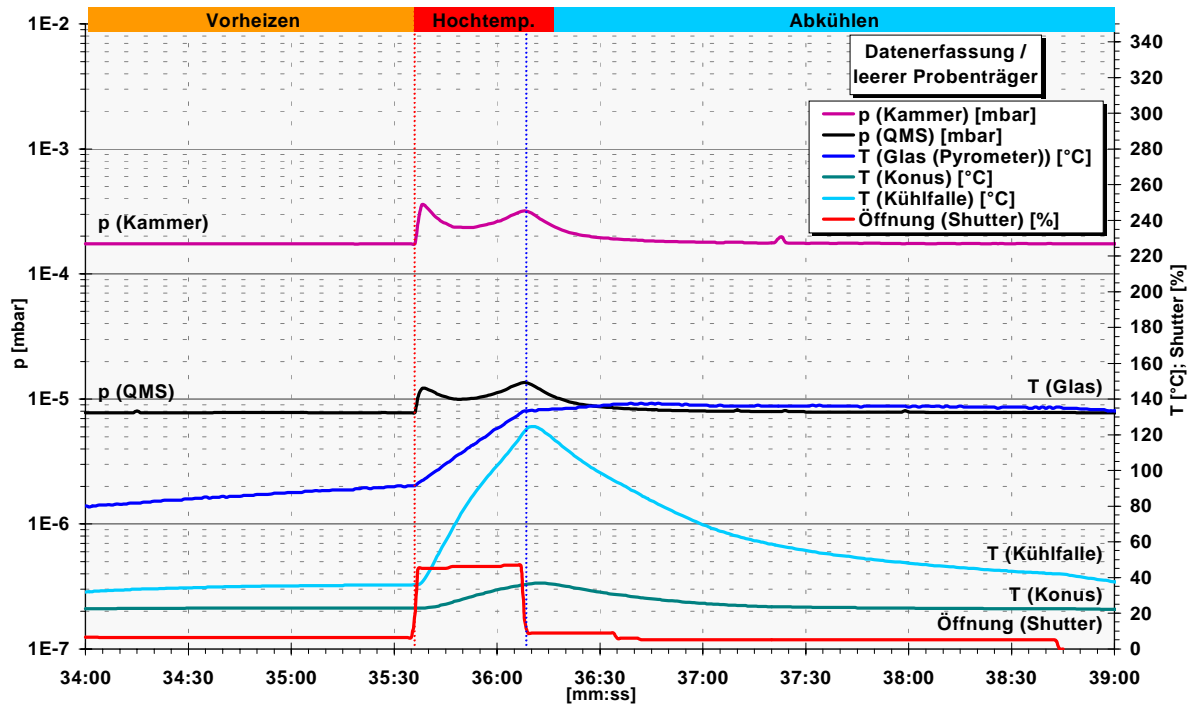


Abbildung 5.1: Bestrahlung ohne Probe: Zeitlicher Verlauf wichtiger Daten des Versuchsaufbaus.

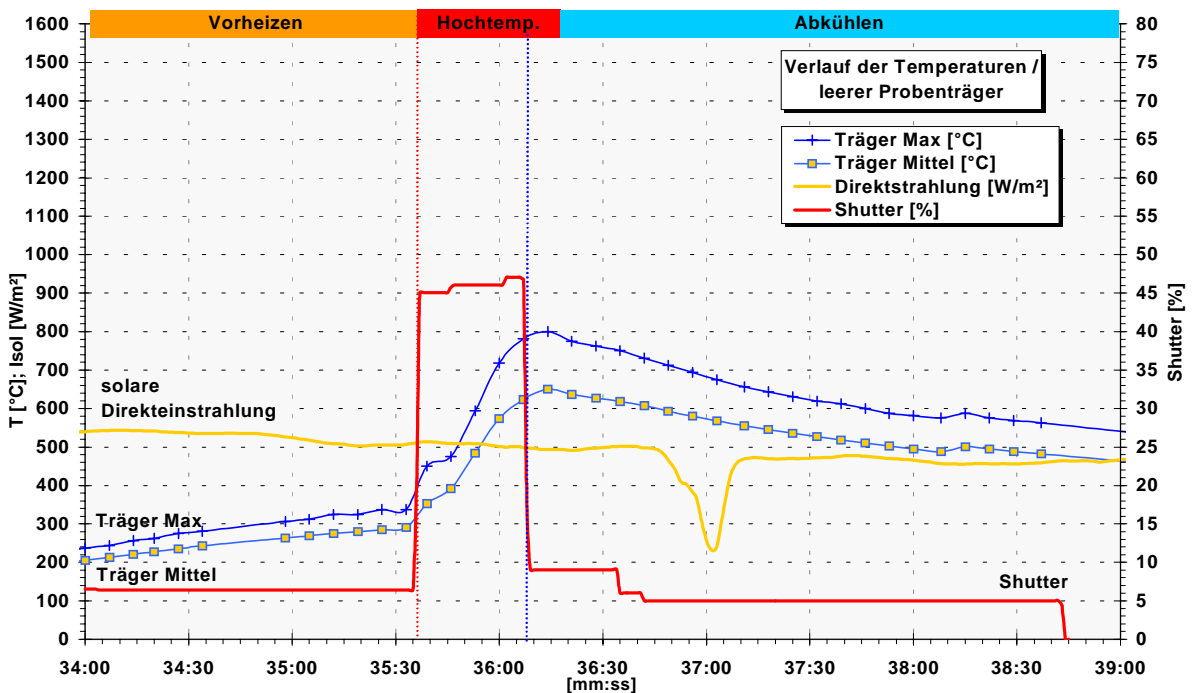


Abbildung 5.2: Bestrahlung ohne Probe: Zeitlicher Verlauf der Einstrahlung und der Temperaturwerte des Trägers gemessen mit der IR-Kamera.

Die Temperaturwerte für die Glaskuppel (max. 138 °C), den Konus (max. 37 °C) und die Kühlfalle (max. 125 °C) blieben bei diesem Versuch vergleichsweise relativ niedrig. Das war u. a. auf das Fehlen einer heißen abstrahlenden Probe zurückzuführen, die in den anderen Versuchen über 1500 °C heiß wurde. Der keramische Träger heizte sich dagegen beim weiteren Öffnen des Shutters nur langsam bis auf 800 °C auf. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Probe führte dies zu zwei relativ kleinen Ausheiz-Peaks. Der erste entstand direkt beim Öffnen des Shutters, während sich ein zweiter erst zeigte, als der Probenträger deutlich höhere Temperaturen ($T > 500$ °C) erreicht hatte. In den nachfolgenden Versuchen,

bei denen die hohen Temperaturen schneller erreicht wurden, ist nur ein Ausheiz-Peak zu erkennen. Die Hochtemperaturbestrahlung (Shutter-Position > 10 %) in diesem Versuch dauerte insgesamt 33 s.

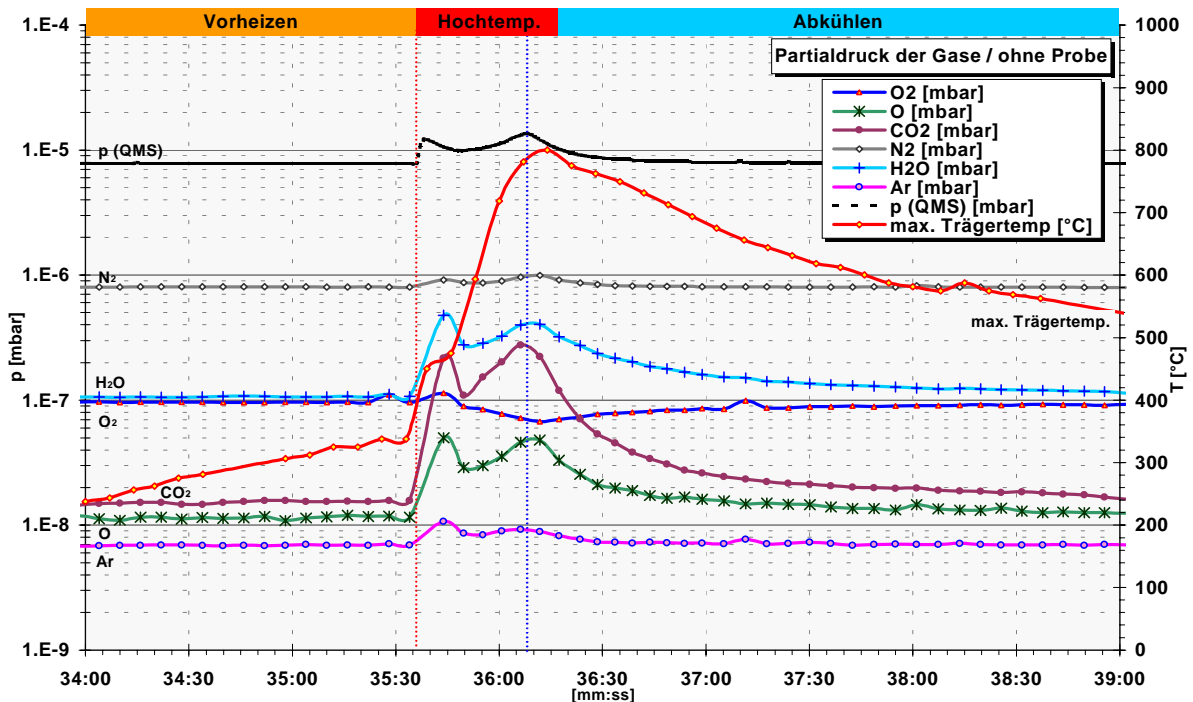


Abbildung 5.3: Bestrahlung ohne Probe: Zeitlicher Verlauf der Gaspartialdrücke im Messkreuz des QMS.

Die Gasanalyse zeigte, dass in den Peaks CO_2 sehr stark anstieg, was auf eine Erzeugung des Gases durch Verbrennung hinweist, zumal der O_2 -Partialdruck in der Hochtemperaturphase gleichzeitig nach 35 m und 37 s abnahm (vgl. Kapitel 3.2.2). Der Kurvenverlauf von H_2O , O, N_2 und Ar korrelierte zwar zum Verhalten von CO_2 , wies jedoch geringere Ausschläge auf und zeigt ein typisches Ausheizverhalten der Gase an. Nach Schließen des Shutters zeigte sich eine deutliche Erholung des O_2 -Partialdrucks, der sich dem Ausgangswert wieder asymptotisch von unten näherte und offensichtlich durch Lecktagegas angehoben wurde.

Da die Komponenten des bestrahlten Probenträgers und auch der Innenaufbau keine Beeinträchtigungen wie thermisch bedingte Schäden oder Bedampfungen aufwiesen, wurden sie im nachfolgenden Versuch unverändert eingesetzt.

5.1.2 CaO

Wie der Test ohne Probe, sollte auch dieser vor allem zum Vergleich der Anlagenwerte dienen. Eine Pyrolysereaktion wurde bei CaO nicht erwartet (vgl. Kapitel 0). Hier konnte nun beobachtet werden, wann und wie stark die zusätzlich in einem Probenpulver gebundenen Gase austreten. Die Probenmenge wog etwa 0,78 g und wurde für die Bestrahlung auf der keramischen Trägerplatte plan aufgebracht.

Nach dem Vorheizen (Bestrahlungsdauer 883 s, maximale Proben temperatur 581 °C) wurde der Shutter für die Hochtemperaturphase weiter geöffnet. Alle Temperaturwerte der Anlage (Abbildung 5.4) stiegen dabei deutlich höher an als bei den Versuchen ohne Probe, blieben aber bis auf die Werte der Glaskuppel (bis zu 240 °C) unkritisch. Den Höchstwert erreichte die Temperatur des Glases, wie in allen anderen Versuchen, erst nach der Hochtemperaturphase in der Abkühlphase. (Die Ursache für diese Verzögerung wird im Kapitel 5.3.1 diskutiert.) Um beim Abkühlen im Glas Verspannungen durch Temperatursprünge zu vermeiden, wurde der Aufbau noch mehrere Minuten bei geringer Leistung bestrahlt. Hierzu blieb der Shutter noch 5 bis 10 % geöffnet.

Die solare Direkteinstrahlung blieb während der Hochtemperaturphase fast konstant bei rund 880 W/m^2 . Die Temperatur der Probe (Abbildung 5.5) erhöhte sich mit dem Öffnen des Shutters sprunghaft auf $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ und stieg trotz des stufenweisen Hochfahrens des Shutters monoton weiter bis auf ca. $1640 \text{ }^\circ\text{C}$ an. Die Hochtemperaturbestrahlung dauerte insgesamt 60 s . Die maximale Probentemperatur war 91 s lang über $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und etwa 128 s lang über $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

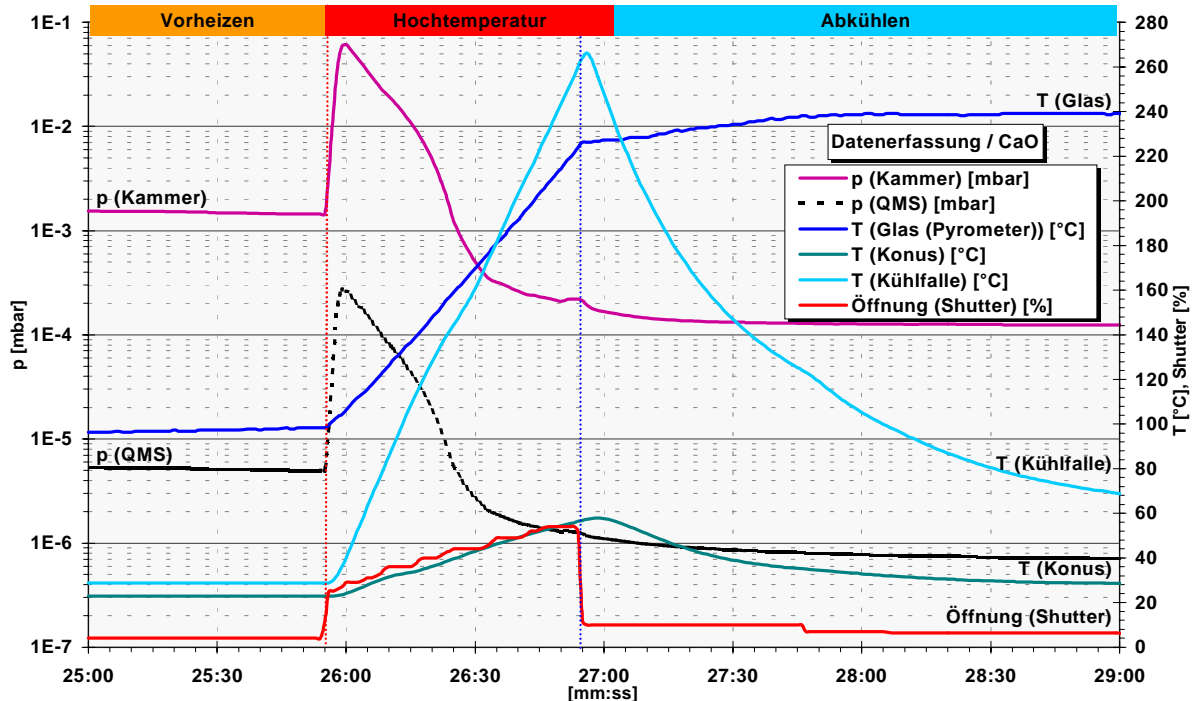


Abbildung 5.4: Probe CaO: Zeitlicher Verlauf wichtiger Daten des Versuchsaufbaus.

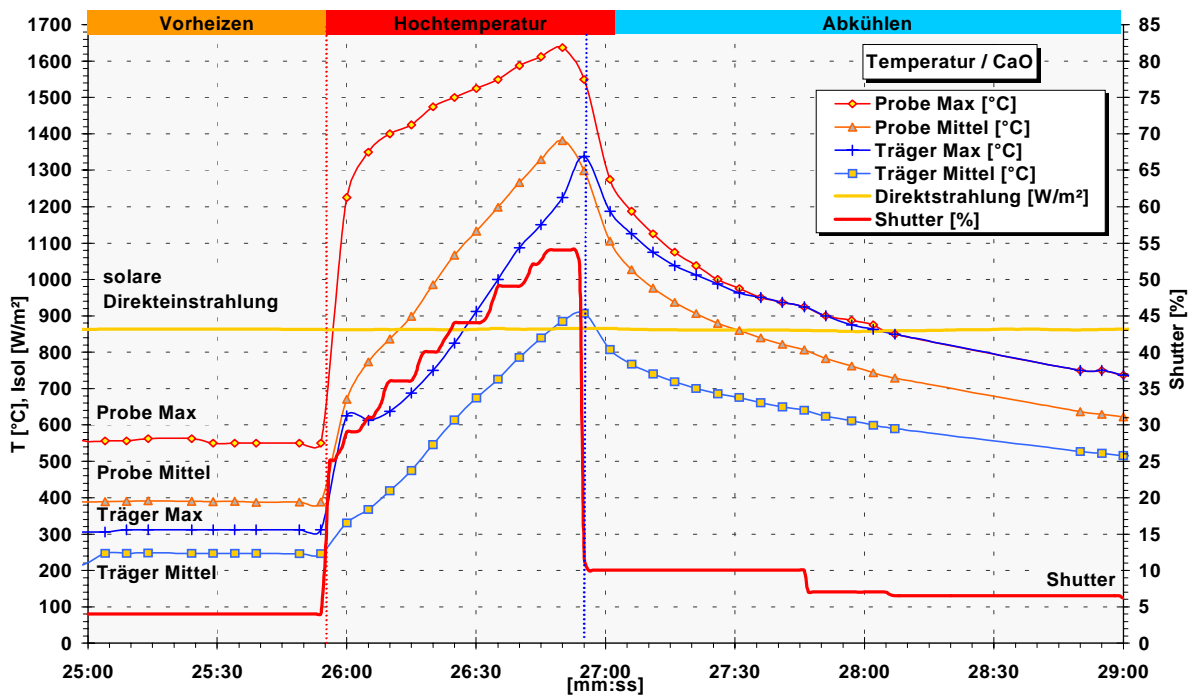


Abbildung 5.5: Probe CaO: Zeitlicher Verlauf der Einstrahlung und der Temperaturwerte der Probe gemessen mit der IR-Kamera.

Die Gasanalyse (Abbildung 5.6) zeigte, dass der Gaspartialdruck des Wassers am Ende der Ausheizphase anderthalb Größenordnungen niedriger lag als vor der Bestrahlung. Ein Hinweis darauf, dass in der hydrophilen Pulverprobe (vgl. Kapitel 0) Wasser gebunden war,

das beim Ausheizen nur langsam ins Vakuum abgegeben wurde. Schon während der Ausheizphase lag der Partialdruck des CO_2 auf einem außergewöhnlich hohen Niveau und stieg zu Beginn der Hochtemperaturphase noch auffällig deutlich an. Ein Verhalten, das sich unter anderem mit dem Brennen von Kalkstein erklären lässt (vgl. Kapitel 0). Da in der trockengelagerten Probe nur geringe Mengen an CaCO_3 enthalten sein konnten und das Brennen von Kalk schon bei Temperaturen ab $900\text{ }^\circ\text{C}$ abläuft, reichte die Hitze zu Beginn der Hochtemperaturphase für eine komplette Umsetzung aus.

Am Anstieg des sehr hohen Ausheiz-Peaks der Hochtemperaturphase (Abbildung 5.6: ab 26 min und 55 s) waren alle untersuchten Gase beteiligt. Restgase wie N_2 und Ar hatten im Ausheiz-Peak zwar deutlich geringere Ausschläge als O_2 , da aber die Daten des QMS genau zum Zeitpunkt des höchsten Drucks zwischen 25 min 59 s und 26 min 04 s in der Kammer eine längere Totzeit des Sensors aufweisen, kann über die wirkliche Höhe der Peaks der einzelnen Gase nur spekuliert werden.

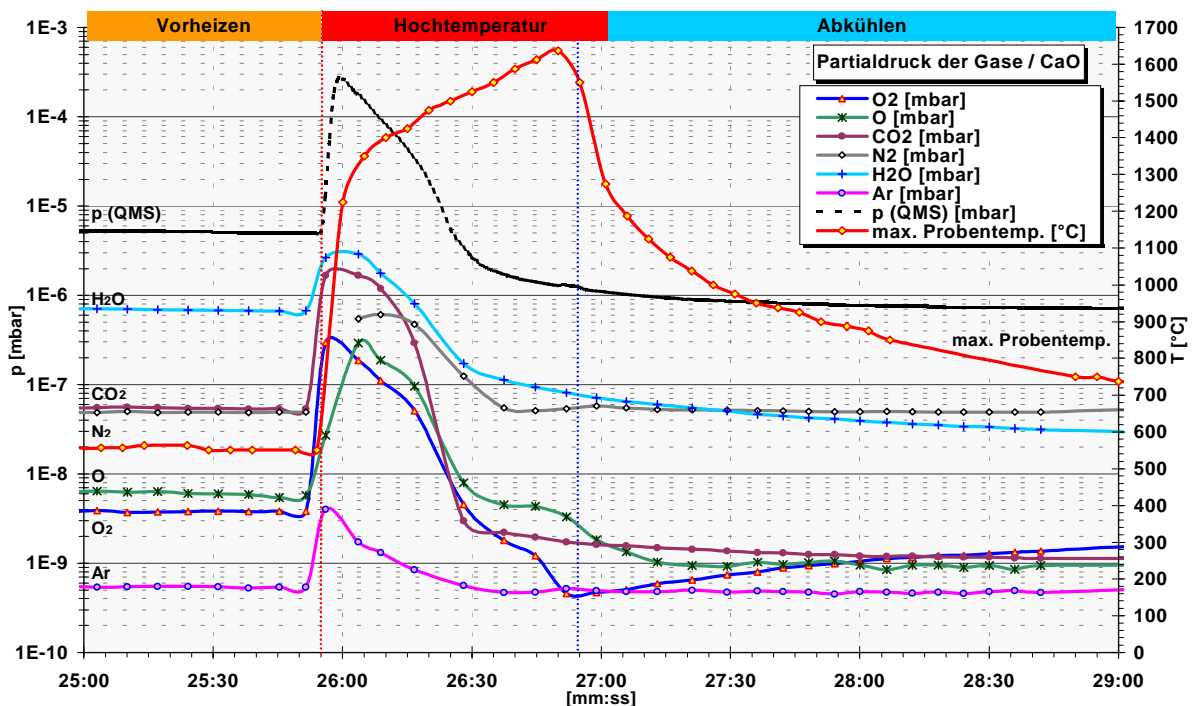


Abbildung 5.6: Probe CaO : Zeitlicher Verlauf der Gaspartialdrücke im Messkreis des QMS.



Abbildung 5.7: CaO -Probe vor (links) und nach (rechts) der Bestrahlung. Das Probenpulver war durch das Aufheizen gesintert worden und stellenweise sogar geschmolzen. In der Abkühlphase war die Probenträgerplatte aufgrund von Thermospannungen gesprungen.

Durch die Bestrahlung wurde die CaO -Probe (Abbildung 5.7 rechts) leicht gesintert. Dadurch ist aus dem Pulver ein verbackenes Granulat mit unterschiedlicher Korngröße entstanden.

An einem kleinen Abschnitt des Keramikringes hatte sich sogar etwas Glas gebildet. Nach Schließen des Shutters bekam die Trägerplatte aus Al_2O_3 vermutlich durch den Thermochock einen Sprung. Da sich die Probe dabei überall im Aufbau verteilt hatte, konnte die Probenmasse nach der Bestrahlung nicht mehr exakt ermittelt werden.

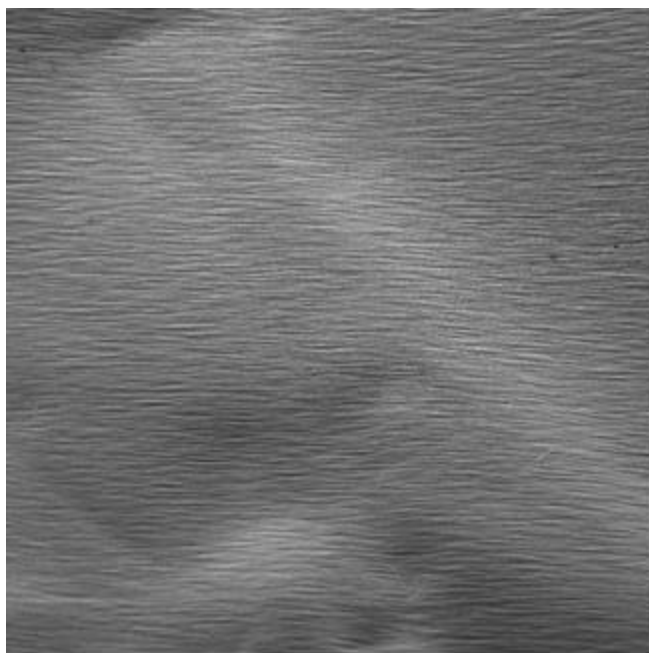


Abbildung 5.8: RE-Bild der Kühlfallenfolie des Bestrahlungsversuches mit CaO. Auf der stark geriffelten Oberfläche der Tantalfolie wurde mit dem EDX eine leichte Bedampfung mit Ca detektiert. (Bildbereich: 1 mm x 1 mm)

Bei einer Untersuchung der bestrahlten Probenmenge mit Hilfe der XRD wurden neben CaO zusätzlich nur noch geringe Spuren von Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) gefunden. Dieses musste sich aber nachträglich trotz Trockenlagerung durch Luftfeuchtigkeit aus dem CaO gebildet haben. Es konnten demnach keine Pyrolyseprodukte gefunden werden.

Nach dem Belüften zeigte sich auf der Innenseite der konusförmigen Abschirmung eine leichte, matte Schicht, die das Licht farbig brach. Auch die Kühlfallenfolie wies eine deutliche Beschichtung auf (vgl. Abbildung 4.11). Heiße CaO-Körner hatten auf der gekühlten Bodenplatte einige schwarze Flecken auf dem bestrahlten Aluminium hinterlassen. Auf der Glas-kuppel war dagegen keine auffällige Bedampfung zu erkennen.

Bei der Untersuchung der Tantalfolie im REM (Abbildung 5.8) wurde mit dem EDX eine leichte Bedampfung mit Calcium festgestellt (Tabelle 5.2). Dabei kann davon ausgegangen werden, dass es sich um CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ handelt, das nach dem Belüften entstand. Viel auffälliger und stärker als die Werte des Calciums hatten sich die Werte des Sauerstoffs und des Tantals verändert. Das Auftreten von CaO bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reicht dabei nicht als Erklärung für den hohen O-Anteil und eine Abschirmung des Tantals aus. Offensichtlich wurde die Oberfläche des Tantals stärker oxidiert.

Tabelle 5.2: EDX-Analysen der Kühlfallenfolie des Versuchs mit CaO

Gegenüberstellung der EDX-Analysen einer unbestrahlten Vergleichsfolie aus Tantal mit einer entsprechenden Analyse der im CaO-Versuch eingesetzten Kühlfallenfolie. (Werte unter 1 Atom.% liegen im Fehlerbereich des Untergrundrauschens.)

		O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Ta
Unbehandelte Folie	Mittelwert	17.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.8	0.2	0.1	0.0	0.1	81.1
	Standardabweichung	1.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.4	0.2	0.1	0.0	0.1	1.5
Kühlfallenfolie CaO	Wert	48.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	2.0	0.0	0.0	48.9

5.1.3 SiO_2

Bei dem Versuch mit Siliziumdioxid wurde ein Metalloxidpulver verwendet, das gegenüber CaO bei niedrigeren Temperaturen thermisch zersetzt werden kann. Wie in Kapitel 0 erläutert wurde, ist das Produkt eines solchen Prozesses allerdings kein reines metallisches

Silizium sondern zunächst das Suboxid SiO. Als Probenmasse wurden 0,67 g Quarzpulver verwendet.

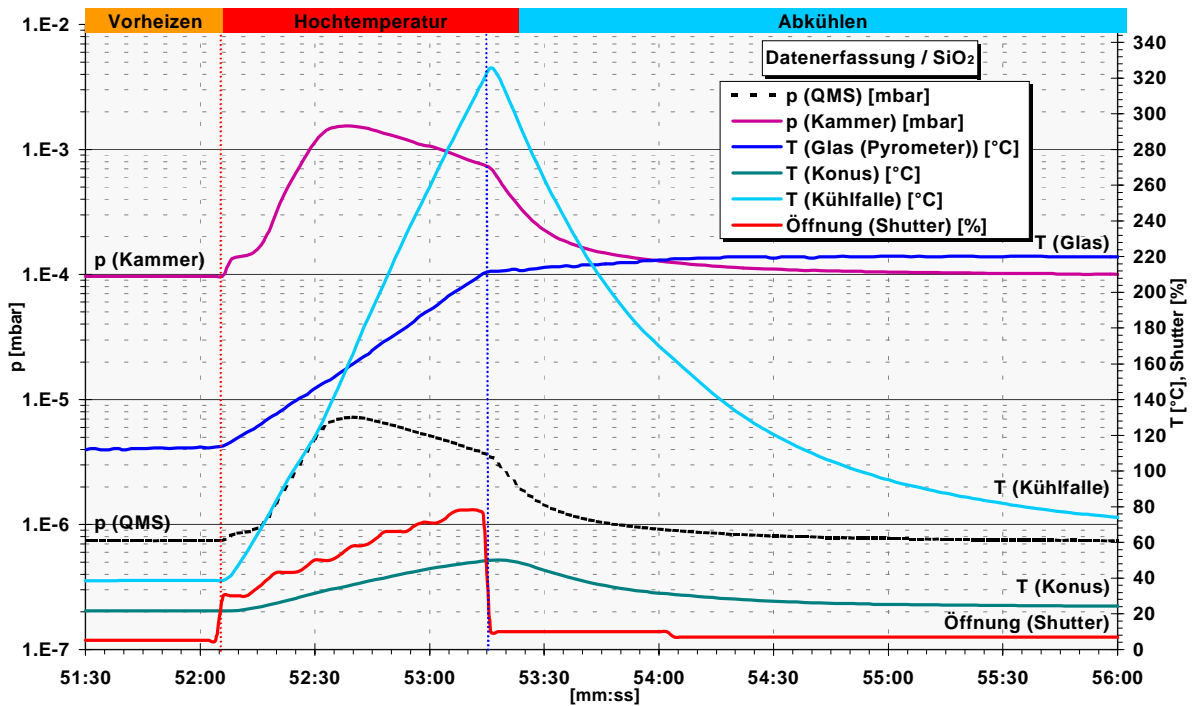


Abbildung 5.9: Probe SiO₂: Zeitlicher Verlauf wichtiger Daten des Versuchsaufbaus.

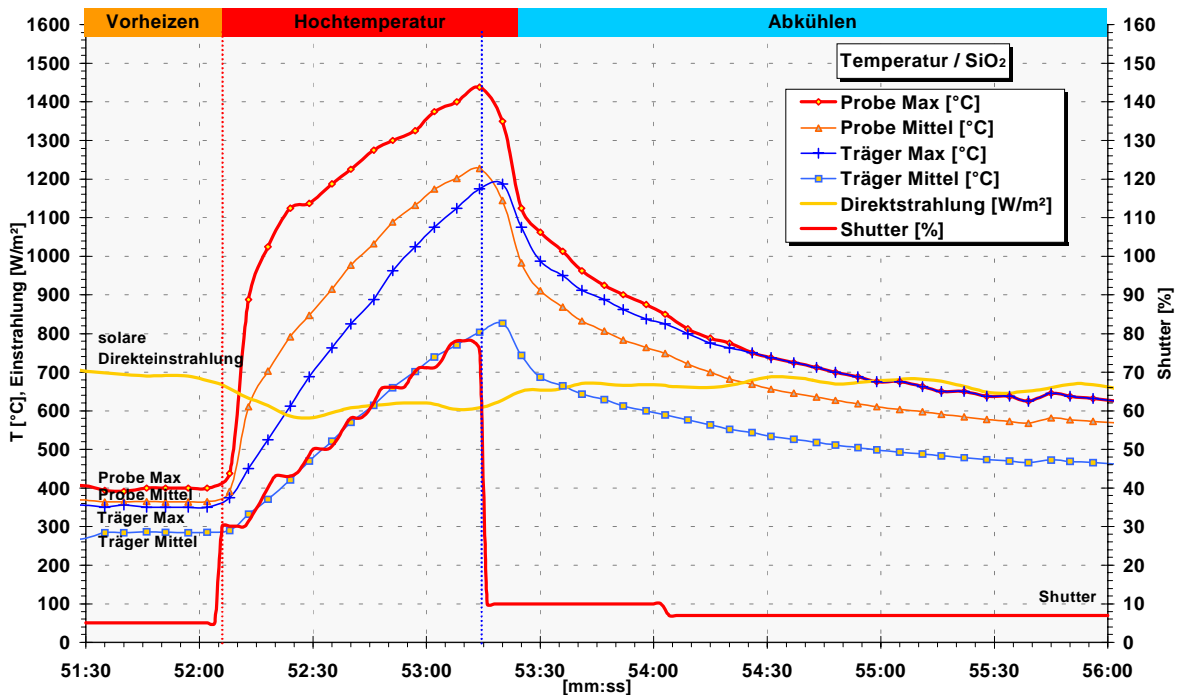


Abbildung 5.10: Probe SiO₂: Zeitlicher Verlauf der Einstrahlung und der Temperaturwerte der Probe gemessen mit der IR-Kamera.

Zur Vorheizphase gehörte auch ein kurzzeitiges Flash-Heating mit einer Spitzentemperatur von 1175 °C, dass das Quarzpulver aber nicht wesentlich beeinflusste. Zu diesem Zeitpunkt sollte die Hochtemperaturphase beginnen. Das QMS fiel jedoch aufgrund des zu hohen Druckes des Ausheiz-Peaks unmittelbar aus. Die Bestrahlung wurde kurzfristig abgebrochen. Erst nachdem die Öffnung des Bypassventils zum QMS entsprechend angepasst war, konnte das Experiment erneut starten. Allerdings mit einer deutlich verkürzten Aufheizphase, damit zum einen die Temperaturbelastung der Glaskuppel nicht zu hoch wurde und

zum anderen der Temperatursprung der Probe und des Probenträgers zu Beginn der Hochtemperaturphase nicht zu groß war. Insgesamt betrug die Dauer der Vorheizphase 1048 s, in der die Probe ohne das Flash-Heating eine Temperatur von bis zu 550 °C erreichte. Auch bei diesem Test blieben (Abbildung 5.9) die Temperaturwerte des Versuchsaufbaus im akzeptablen Rahmen. Die Glaskuppel erreichte 220 °C und die Kühlfalle 326 °C. Aufgrund der nachlassenden solaren Direkteinstrahlung stiegen jedoch die Temperatur- und damit auch die Druckwerte in der Kammer (Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10) langsamer, als bei den anderen Bestrahlungstests.

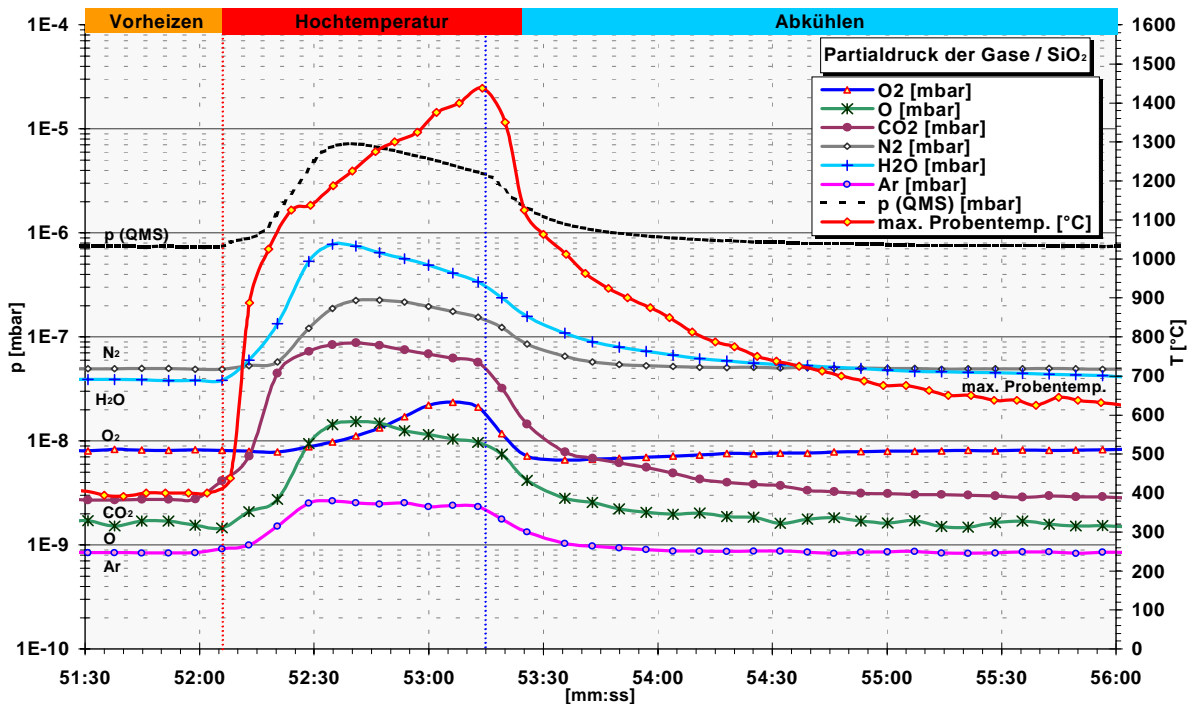


Abbildung 5.11: Probe SiO_2 : Zeitlicher Verlauf der Gaspartialdrücke im Messkreuz des QMS.



Abbildung 5.12: SiO_2 -Probe nach der Bestrahlung. Das Quarzpulver war durch das Aufheizen leicht gesintert.

Mit gleichmäßigem Öffnen des Shutters in kleinen Schritten stieg auch die Temperatur der Probe monoton an. Obwohl der Shutter zu 85 % geöffnet wurde, zeigte die IR-Kamera für die Probe nur eine Höchsttemperatur von rund 1440 °C an. Dadurch entstand auch kein kurzer kräftiger Ausheiz-Peak. Vielmehr zog sich das Ausgasen der Restgase ähnlich wie im Versuch ohne Probe (vgl. Kapitel 5.1.1) über die gesamte Bestrahlung hin. Dies zeigten auch die ermittelten Gaspartialdrücke (Abbildung 5.11), die fast alle ähnlich verliefen. Nur O_2 wich davon deutlich ab. Der Gaspartialdruck von O_2 machte gegenüber den anderen Gasen keinen Sprung beim Öffnen des Shutters für die Hochtemperaturphase, sondern stieg anfangs nur sehr schwach an. Während die Druckwerte der anderen Gase ihr Maximum bei ca. 1200 °C erreicht bzw. überschritten hatten und langsam sanken, zeigte der O_2 -

Partialdruck einen gegenläufigen Anstieg. Diese Partialdruckwerte lassen durchaus den Schluss zu, dass der Anstieg des Sauerstoffes durch eine Pyrolyse bedingt war.

Die Hochtemperaturbestrahlung dauerte 84 s und die maximale Proben temperatur lag insgesamt 98 s lang über 1000 °C und 137 s lang über 800 °C.

Abbildung 5.12 zeigt die Probe auf dem Probenträger nach der Bestrahlung. Aus dem feinen Pulver entstand durch das Aufheizen ein Granulat aus größeren Körnern, die in der oberen Schicht der Probe leicht miteinander verbacken waren. Erwartungsgemäß war das Probenpulver trotz der hohen Temperaturen nur etwas gesintert. Das zeigt auch die übliche leichte Schrumpfung an, durch die sich das verbackene Pulver vom Begrenzungsring entfernt hatte. Der ermittelte Massenverlust der Probe betrug 1,1 Gew. %.

Auch diese Probe wurde mittels XRD untersucht. Gefunden wurde jedoch nur das Ausgangsmineral Quarz (SiO_2), also keine reduzierte SiO-Phase. Es konnte somit keine Pyrolyse nachgewiesen werden. Eine nachträgliche Oxidation des möglicherweise in der Probe entstandenen SiO zu Beginn der Abkühlphase bei noch hohen Proben temperaturen kann hingegen nicht ausgeschlossen werden. Denn wenn SiO entstanden war, konnte es auch vollständig ausgedampft sein. Allerdings war keine Bedampfung am Innenaufbau oder an der Glaskuppel zu erkennen. Auch die Kühlfallenfolie wies keine sichtbare Beschichtung auf. Eine genaue Untersuchung der Tantal folie mit dem EDX wurde durch die Überlagerung der Röntgensignale des Siliziums und des Tantals gestört (vgl. Kapitel 4.4.2), so dass die ermittelten Daten keine Aussagekraft hatten.

5.1.4 ZnO

Wie in Kapitel 0 schon beschrieben, ist die solarthermische Pyrolyse von ZnO ein intensiv untersuchter Prozess. Während sich die erwärmten Proben (SiO_2 , CaO) in den vorangegangenen Experimenten der Versuchsreihe eher passiv verhielten, ist dieser Referenztest im Vergleich dazu ein Beispiel für eine deutliche Pyrolyse reaktion. Mit diesem Versuch konnte das verstärkte Auftreten von Sauerstoff in der Anlage verfolgt werden, der durch eine thermische Zersetzung freigesetzt wurde. Die Ausgangsmasse des auf den Probenträger ausgestreuten Zinkoxidpulvers betrug dabei etwa 0,61 g.

Damit es bei dem Probenmaterial nicht schon in der Vorheizphase zu ungewollten Reaktionen kam, wurde die Temperatur bei einer Strahlleistung von bis zu 0,4 kW auf etwa 500 °C (statt 600 °C) beschränkt. Diese niedrigere Vorheiztemperatur wurde durch ein längeres Ausheizen der Probe (1358 s) ausgeglichen.

Die Sonneneinstrahlung lag bei diesem Bestrahlungsversuch fast konstant bei etwa 720 W/m^2 , weshalb eine Leistungsänderung des Sonnenofenstrahls nur von der Stellung des Shutters abhing. Auch bei diesem Versuch blieben die Temperaturwerte des Versuchsaufbaus (Abbildung 5.13) unterhalb kritischer Grenzen. Die Glaskuppel wurde 225 °C und die Kühlfalle 198 °C heiß. Für die Kühlfalle war dies eine Temperatur, die erheblich unter denen der anderen Versuche mit Probe lag. Ursache dafür war wahrscheinlich die ebenfalls deutlich niedrigere Temperatur des Probenmaterials (Abbildung 5.14), und die damit verbundene schwächere Wärmeabstrahlung.

Von der Vorheiztemperatur ausgehend stieg zu Beginn des Pyrolyseheizens die Temperatur der Probe sprunghaft bis auf rund 1170 °C an. Sie blieb danach allerdings fast über den gesamten Bestrahlungszeitraum auf diesem Niveau, obwohl der Shutter stufenweise von 25 % auf 40 % geöffnet worden war. Im ersten Abschnitt der Hochtemperaturphase wurde ein Anstieg der Temperaturwerte offensichtlich durch den Reduktionsprozess verhindert. Dies zeigt sich sehr deutlich an der starken Erhöhung des O_2 -Partialdrucks, der alle anderen Gas-Partialdrücke um ein vielfaches überstieg (Abbildung 5.15). Im Laufe der Bestrahlung verringerte sich der O_2 -Partialdruck jedoch langsam, so dass davon auszugehen ist, dass die „Sauerstoffquelle“ versiegte bzw. der ZnO-Vorrat auf dem Probenträger verbraucht war.

Insgesamt dauerte die Hochtemperaturbestrahlung 101 s und der gemessene Höchstwert der Probe betrug etwa 1190 °C. Die Proben temperatur war 119 s lang Werte über 1000 °C und 166 s lang über 800 °C.

Die Kurven von N_2 , CO_2 , H_2O und O verliefen während der gesamten Pyrolysephase etwa parallel zum O_2 -Partialdruck. Dieses Verhalten kann mit dem anhaltenden Aufwirbeln von Restgasen durch den freiwerdenden Sauerstoff erklärt werden. Nach Schließen des Shutters

gingen alle Gase zügig entweder auf ihr altes oder ein niedrigeres Druckniveau zurück. Dabei wiesen vor allem die Kurven von O₂ und O einen deutlichen, abrupten Rückgang auf.

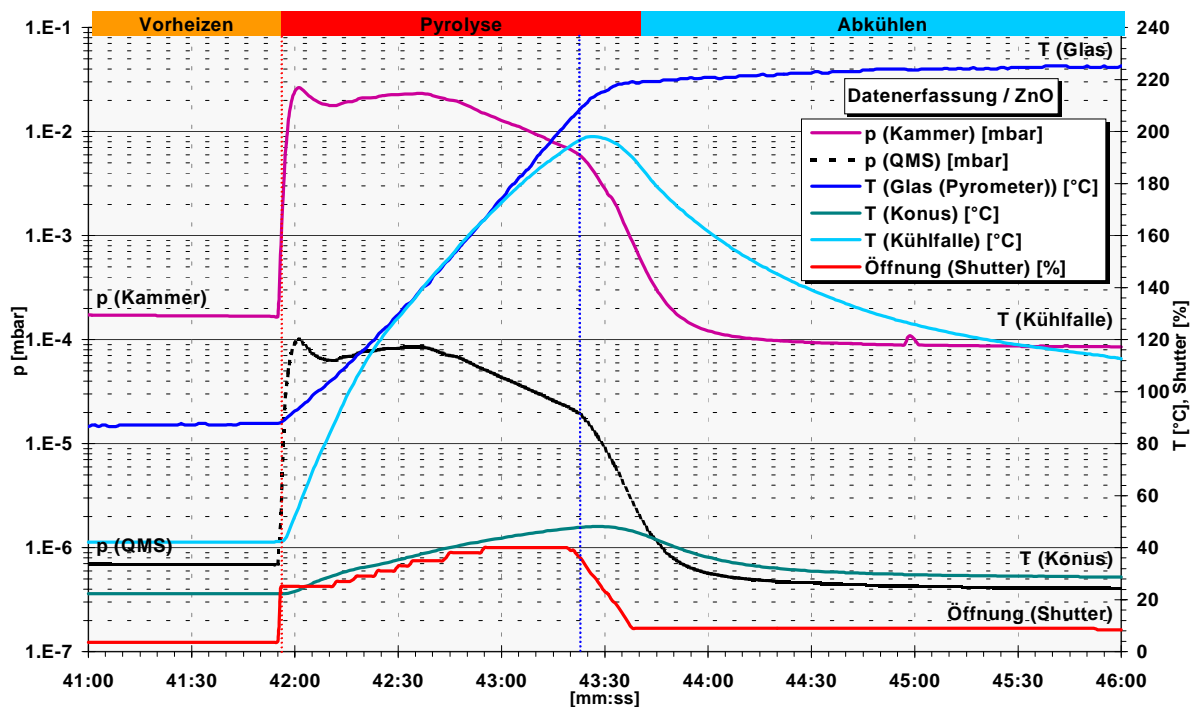


Abbildung 5.13: Probe ZnO: Zeitlicher Verlauf wichtiger Daten des Versuchsaufbaus.

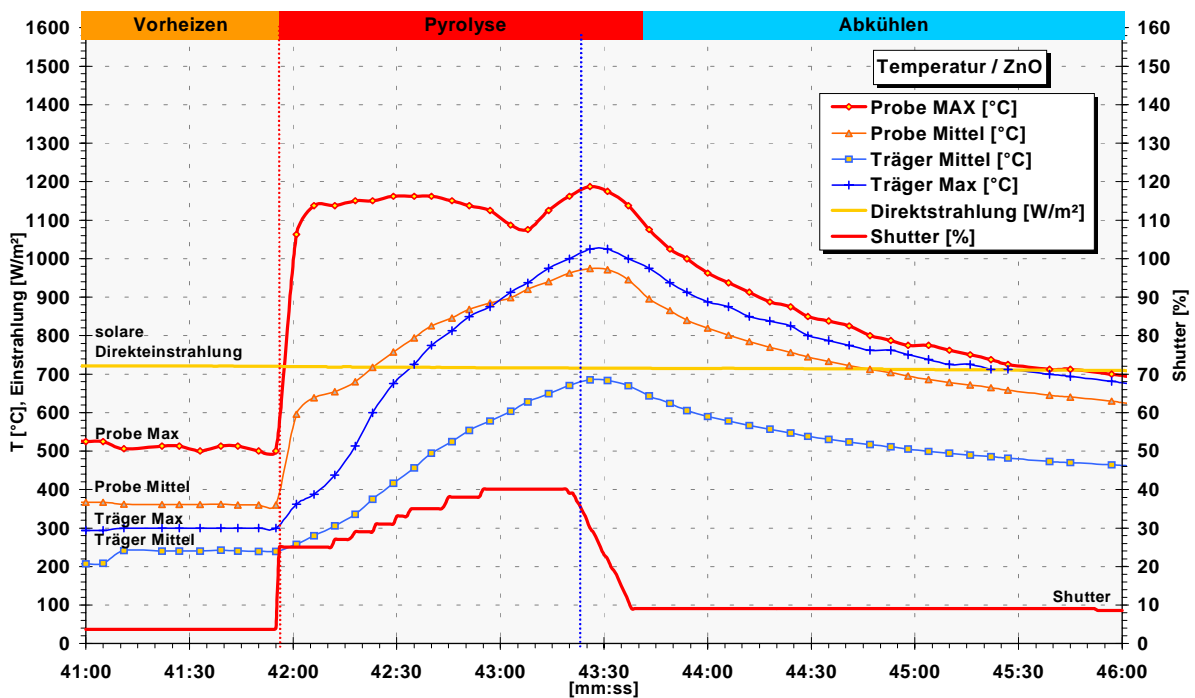


Abbildung 5.14: Probe ZnO: Zeitlicher Verlauf der Einstrahlung und der Temperaturwerte der Probe gemessen mit der IR-Kamera.

Warum die maximale Temperatur im Probenbereich (Abbildung 5.14) nach ca. einer Minute Bestrahlung auf 1075 °C abfiel und dann wieder ohne eine Änderung der Shutter-Stellung bis auf 1188 °C anstieg, ließ sich nicht klären. Auf den Bildern der IR-Kamera, die während der Hochtemperaturphase aufgenommen wurden, war zu erkennen, dass sich die Spitzentemperatur von der Mitte der Probe zunächst zum linken und später zum rechten Rand verlagerte. Die mittlere Temperatur wurde davon jedoch nicht beeinflusst und stieg in der Hochtemperaturphase kontinuierlich an. Die Temperaturveränderung ist eventuell durch eine

Schwankung in der Strahldichteverteilung, einen temperaturabhängigen Emissionsfaktor oder den Verbrauch des Probenmaterial zu erklären.

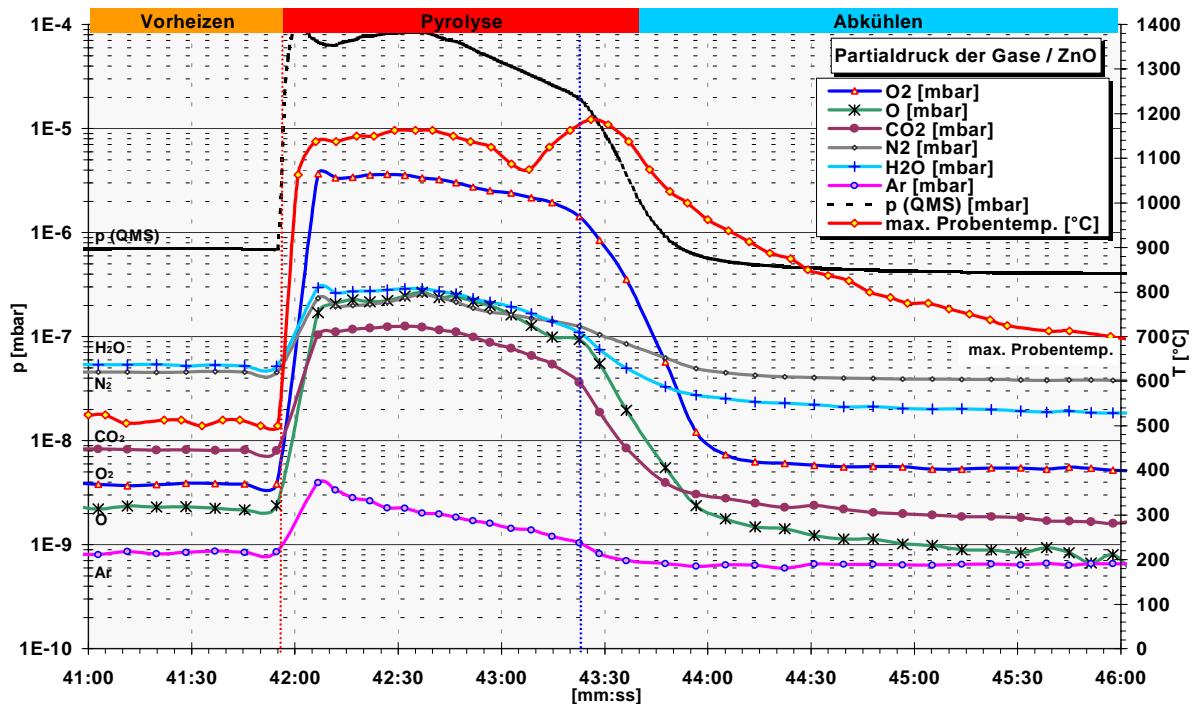


Abbildung 5.15: Probe ZnO: Zeitlicher Verlauf der Gaspartialdrücke im Messkreuz des QMS.



Abbildung 5.16: Bestrahlungsbereich mit der Probe ZnO vor (links) und nach (rechts) der Bestrahlung. Durch die Reaktion der Probe, bei der die Probenmasse fast vollständig verbraucht wurde, wurde der Innenraum stark bedampft.

Abbildung 5.16 zeigt die Probe in der Anlage vor und nach der Bestrahlung. Das rechte Photo zeigt, dass vom Probenpulver nur wenige gesinterte Körner auf dem Probenträger übriggeblieben sind. Auch auf dem Boden der gekühlten Aluminiumabschirmung lagen einige Reste des ZnO. Ein Großteil des Konus war nach der Bestrahlung mit einer dünnen grauen flockigen Schicht aus Zink bedeckt, wie eine EDX-Analyse des Pulvers ergab. Andere Bereiche um die Probe wiesen eine grau-bräunliche Bedampfung auf. Die Glaskuppel war ebenfalls innenseitig mit einigen leichten dunkelbraunen Schlieren überzogen. Da sich das Prozessprodukt überall im Aufbau verteilt hatte, war eine Messung des Gewichtsverlustes nicht möglich.

In diesem Versuch konnte aus Zeitmangel ungünstigerweise keine Kühlfallenfolie eingesetzt werden, so dass entsprechende Informationen nicht gesichert werden konnten.

5.1.5 MS1

Der Versuch MS1 war das erste Experiment, bei dem Mondstaub-Simulat auf einem keramischen Probenträger im Sonnenofenstrahl aufgeheizt wurde. In der zeitlichen Abfolge waren die Versuche MS1 bis MS4 vor den bisher diskutierten Bestrahlungstests mit den Referenzproben durchgeführt worden. Als Probenmenge wurden etwa 0,72 g eingesetzt, die auf dem Träger zentral aufgehäuft und anschließend plan gestrichen wurden (Abbildung 5.17). Gegenüber den Vortests war dies zudem eine erheblich größere Menge an Probenmasse, die in der Anlage auf einmal bestrahlt wurde. Deshalb waren unter anderem auch das Verhalten der Schmelze und die Stärke der Abdampfung von besonderem Interesse. Zur Übersicht wurden wesentliche Temperaturdaten der Versuche mit Mondstaub-Simulat in Tabelle 5.3 zusammengestellt und mit Aufheiz- und Abkühlraten ergänzt.

Tabelle 5.3: Daten zum Verlauf der Oberflächentemperatur der bestrahlten Proben aus Mondstaub-Simulat aufgenommen mit der IR-Kamera.

	MS1	MS2	MS4	MS5
maximale Probentemperatur (T_{\max})	1542 °C	1563°C	1425°C	1580°C
Probenmasse	0,717 g	0,991 g	1.002 g	7.856 g
Bestrahlungsdauer der Hochtemperaturphase (Shutter > 10 % geöffnet)	77 s	55 s	38 s	174 s
t ($T_{\max} > 800$ °C)	195 s	96 s	157 s	251 s
t ($T_{\max} > 1000$ °C)	105 s	60 s	43 s	173 s
t ($T_{\max} > 1200$ °C)	55 s	40 s	25 s	100 s
t ($T_{\max} > 1400$ °C)	31 s	30 s	10 s	45 s
maximale Vorheiztemperatur (T_{VH}) vor der Hochtemperaturphase	zwischen 500 °C und 600 °C			
Aufheizrate in der Hochtemperaturphase				
	[°C/s]	[°C/s]	[°C/s]	[°C/s]
$T_{\text{VH}} \Rightarrow 800$ °C	58.9	62.5	70.0	17.6
$T_{\text{VH}} \Rightarrow 1000$ °C	58.9	62.5	46.3	8.1
$T_{\text{VH}} \Rightarrow T_{\max}$	13.1	51.2	21.8	6.1
max. Aufheizrate	58.9	92.5	70.0	27.3
Abkühlrate nach der Hochtemperaturphase				
Schließen des Shutters $\Rightarrow 1000$ °C	-16.4	-38.3	-32.1	-9.8
Schließen des Shutters $\Rightarrow 800$ °C	-6.1	-16.8	-5.2	-7.4
Schließen des Shutters $\Rightarrow 600$ °C	-3.1	-5.7	-1.0	-1.1
max. Abkühlrate	-57.6	-87.5	-75.0	-38.4

Bei der Kühlfalle handelte es sich in diesem Versuch um Variante 1, die noch wesentlich näher an die Probe heranragte, als in den vorher besprochenen Tests. Dadurch wurde sie mit bis zu 855 °C auch wesentlich heißer als die später verwendete Ersatzkühlfalle (vgl. Kapitel 3.2.4). Den zeitlichen Verlauf der Kühlfallentemperatur und anderer wichtiger Daten des Versuchsaufbaus zeigt Abbildung 5.18.

Um mehr Informationen über die Wechselwirkung zwischen Sonnenofenstrahl und Glaskuppel zu erhalten, wurde das Pyrometer in diesem Versuch nicht auf das Zentrum, sondern auf die seitliche Rundung des Glases (Verlagerung Richtung Shutter) gerichtet. In diesem Randgebiet der Kuppel hatte der Strahl nur noch eine geringe Strahldichte und das Glas wurde hauptsächlich von der reflektierten Sonnenstrahlung und von der Wärmestrahlung der Probe aufgeheizt. Abbildung 5.18 zeigt, dass die Temperatur dieses Bereiches deutlich unter 70 °C blieb und damit vermutlich über 150 °C niedriger als auf der Spitze der Glaskuppel.

Mit dem Öffnen des Shutters zu Beginn der Pyrolysephase und dem steilen Anstieg der Probentemperatur (Abbildung 5.19) zeigte sich wie auch in den Referenztests ein großer

Ausgasungs-Peak. Da die Sonneneinstrahlung gleichmäßig bei etwa 710 W/m^2 lag, variierte die Leistung des Strahls ebenfalls nur mit der Shutter-Stellung. Beim Öffnen des Shutters stieg deshalb mit jedem weiteren Schritt die Probentemperatur kurzzeitig stärker an, so dass der Temperaturanstieg stufenweise verlief. Bei 36 min 20 s und etwa $1260 \text{ }^\circ\text{C}$ (vgl. Abbildung 5.18) wies dieser Aufwärtstrend allerdings eine kurzzeitige Unterbrechung auf, die nicht durch eine Änderung der Strahlleistung hervorgerufen worden war. Genau bei diesem Wert sollte das Mondstaub-Simulat nach den theoretischen Analysen (vgl. Kapitel 2.1.2) vollständig aufschmelzen. Das Aufbringen der dafür nötigen Schmelzwärme erklärt somit die beobachtete Temperaturstufe.



Abbildung 5.17: Pulverprobe MS1 in der Vakuumkammer vor (links) der Bestrahlung und im erstarrten Zustand danach (rechts). Die blasenreiche Schmelze erstarrte als Basaltglas auf dem Begrenzungsring aus Aluminiumoxid, auf dem auch kleine Spritzer der Probe zu sehen sind.

Der höchste gemessene Temperaturwert der Probe im Verlauf der insgesamt 77 s andauernden Hochtemperaturbestrahlung betrug $1542 \text{ }^\circ\text{C}$. Die maximale Probentemperatur lag 55 s lang über $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und 110 s lang über $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

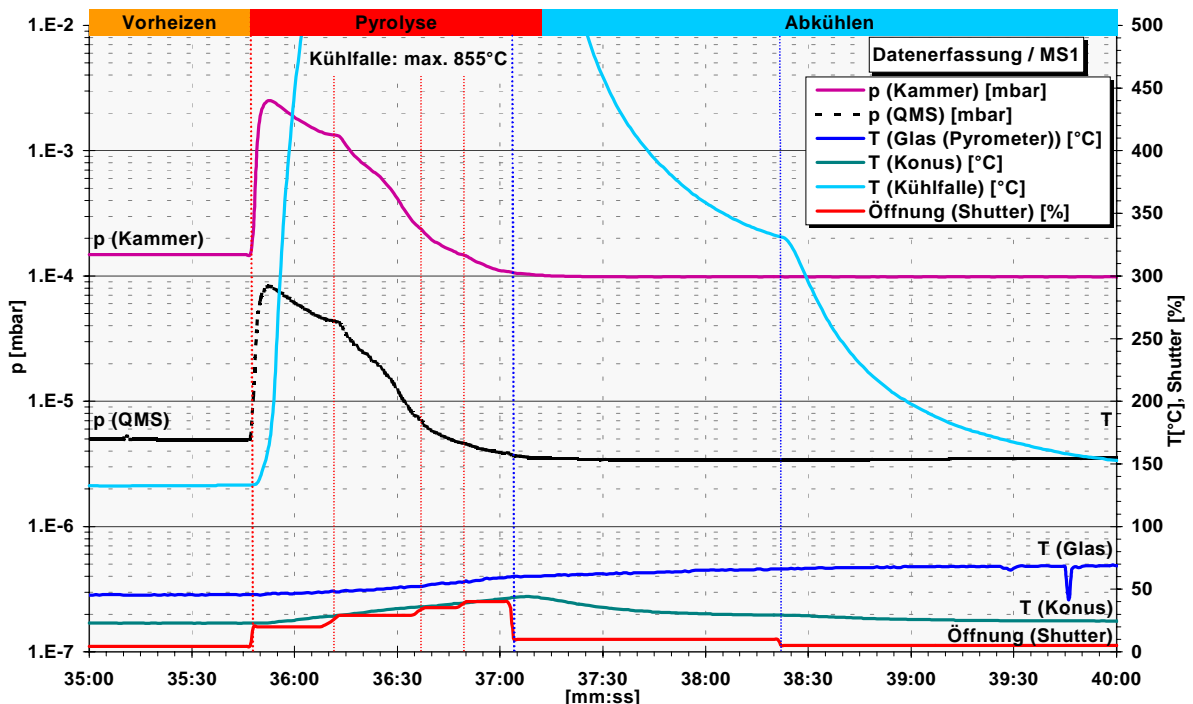


Abbildung 5.18: Probe MS1: Zeitlicher Verlauf wichtiger Daten des Versuchsaufbaus.

Die Daten der Gasanalyse (Abbildung 5.20) zeigten teils das in Kapitel 7.4.3 angesprochene Synchronisationsproblem, das bei sich schnell verändernden Partialdrücken auftritt. Hierbei

verursacht das zeitlich versetzte Messen der einzelnen Messkanäle bzw. Massenpartialdrücke eine ungenaue Wiedergabe des Verlaufs der Massenpartialdrücke. So scheint der Partialdruck von N_2 erst bei 36 min und 08 s verzögert auf die Temperaturerhöhung zu reagieren, während die Druckwerte der anderen Gase im Diagramm schon bei 35 min und 58 s ansteigen.

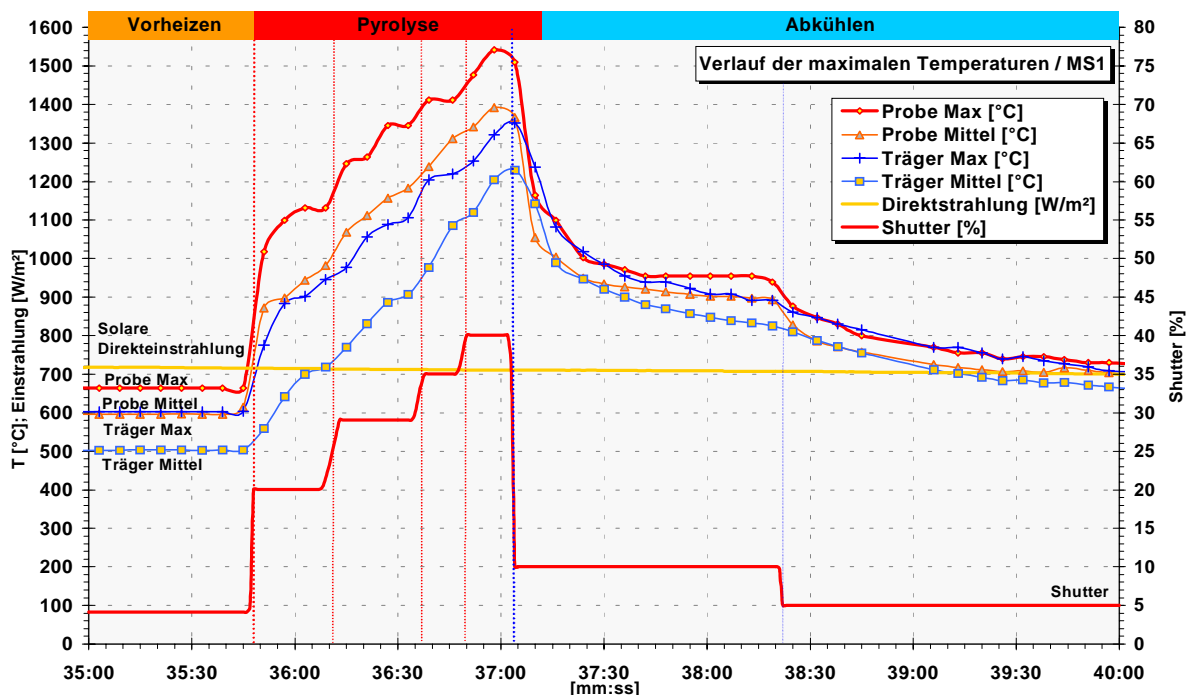


Abbildung 5.19: Probe MS1: Zeitlicher Verlauf der Einstrahlung und der Temperaturwerte der Probe gemessen mit der IR-Kamera. Mit dem schrittweisen Öffnen des Shutters (rote Linien) bzw. Erhöhung der Strahlleistung steigt die Probestemperatur entsprechend an.

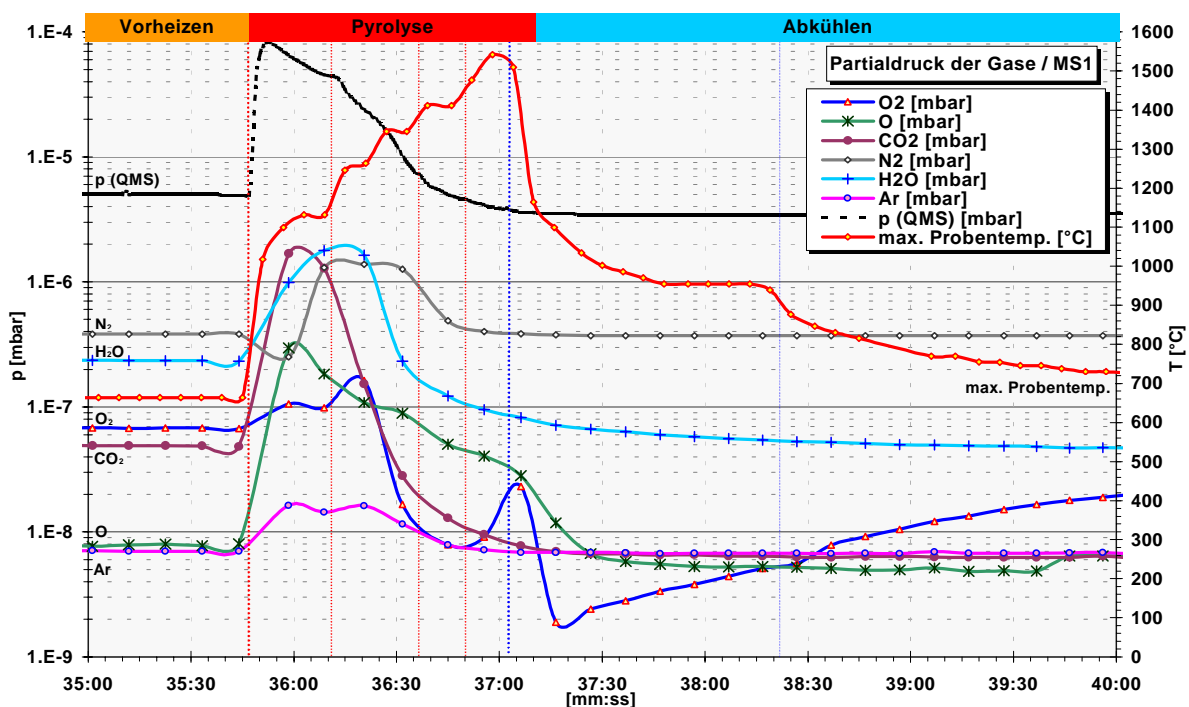


Abbildung 5.20: Probe MS1: Zeitlicher Verlauf der Gaspartialdrücke im Messkreuz des QMS. Ab 36 min 50 s zeigt der O_2 -Partialdruck einen zum Trend der anderen Gase deutlich gegenläufigen, ansteigenden Verlauf, der bis zum Ende der Bestrahlung anhält.

Neben H₂O und N₂ hatte vor allem auch CO₂ einen hohen Anteil am Gesamtdruck des Ausheiz-Peaks. Alle Gase zeigten anschließend trotz steigender Temperatur einen starken Druckabfall. Nachdem die Schmelztemperatur etwa 1410 °C überschritten hatte, begann der O₂-Partialdruck gegen den Trend der anderen Gase anzusteigen. Er erhöhte sich solange, bis der Shutter geschlossen wurde und die Temperatur der Probenschmelze nach einem maximalen Wert von 1540 °C wieder zu sinken begann. Durch Schließen des Shutters bzw. Sinken der Probentemperatur nahm auch der O₂-Partialdruck deutlich ab. Wie in den Referenzversuchen (Kapitel 5.1.1 bis 5.1.4) zeigte sich hier ebenfalls ein starker Umschlag des Sauerstoffpartialdrucks während kürzester Zeit von hohen zu niedrigsten Partialdrücken. Dem schloss sich außerdem auch wieder ein asymptotischer Anstieg an, der erst nach einigen Minuten auf das Ausgangsniveau vor der Hochtemperaturphase zurückging. Das Simulat ist durch die Bestrahlung vollständig geschmolzen und die erstarrte Schmelze (Abbildung 5.17) verteilte sich in einer Masse auf dem Keramikring, der eigentlich die flüssige Probe innerhalb des Ringes halten sollte. Die keramische Bodenplatte scheint die Schmelze abgewiesen zu haben, da sie nur noch von einem kleinen Teil der erstarrten Probe berührt wurde, der auch kaum Haftung aufwies. Probe und Keramikplatte konnten leicht und vollständig voneinander getrennt werden. Die Verbindung zwischen der Probe und dem keramischen Begrenzungsring war dagegen erheblich stärker und die poröse Basaltglasprobe drohte bei der mechanischen Trennung zu brechen. Beim Vergleich der Probenmasse vor und nach dem Experiment wurde ein Massenverlust von 2.6 Gew.% festgestellt.

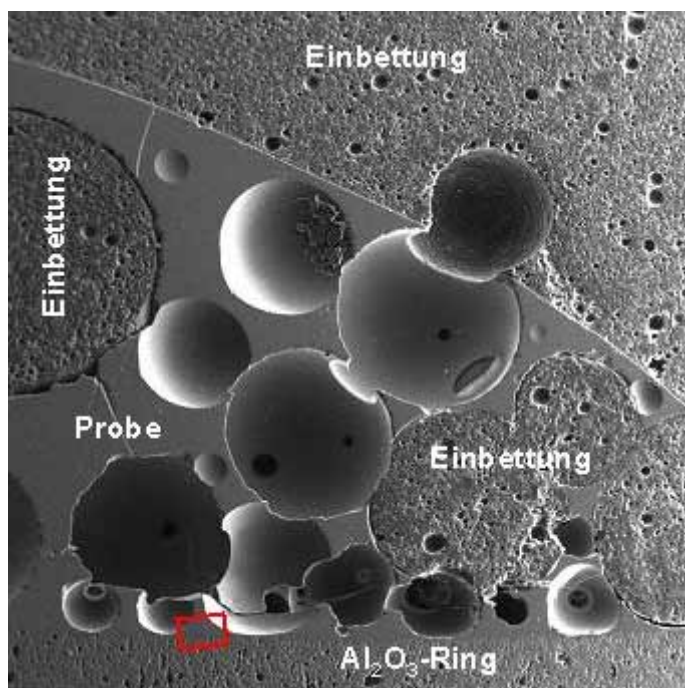


Abbildung 5.21: SE-Bild eines Probenquerschnitts der Probe MS1. Das erstarrte Basaltglas enthält zahlreiche große Hohlräume, die von eingeschlossenen Gasen stammen. Diese Gasblasen liefen bei der Probeneinbettung teilweise mit dem flüssigen Einbettungsmittel voll. Die Zone am unteren Bildbereich stellt den Keramikring dar. (Der mit einem Rechteck markierte Bereich ist im nachfolgendem Bild vergrößert abgebildet.)

Durch das schnelle Abkühlen der Probe war aus der Schmelze schwarzes Basaltglas (Abbildung 5.21) entstanden, das nur vereinzelt Minerale aufweist (Abbildung 5.22). Das an dünnen Stellen etwas durchsichtige Glas wirkt äußerlich kompakt, hat aber viele eingeschlossene Gasblasen. Dies zeigt auch die REM-Untersuchung eines Probenquerschnittes. In Abbildung 5.21 weist die erstarrte Schmelze zwar eine glatte Oberfläche auf, da aber im Innern fast überall Blase an Blase liegt, ist sie sehr brüchig. Dies erschwerte die Präparierung eines Probenquerschnitts für die mineralogischen Untersuchungen sehr (vgl. Kapitel 4.4.1).

Die wenigen kleinen Minerale, die von der Oberfläche des Keramikrings aus gewachsen sind, sind alle Plagioklase mit einem hohen Mischanteil von Anorthit (72 %), einem geringeren Anteil von Albit (21 %) und einem kleinen Anteil an Kalifeldspat (7 %).

Bei der Untersuchung des Probenquerschnitts an verschiedenen Stellen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde zeigte sich, dass die oberen Bereiche des Basaltglases, die offensichtlich stärker aufgeheizt wurden als die unteren, deutlich verarmt waren an leicht flüchtigen

(volatilen) Elementen Natrium, Kalium und Phosphor. Abbildung 5.23 zeigt die Messergebnisse der lokalen Analysen. Bei den restlichen Haupt- und Nebenelementen (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg und Ca) konnte keine wesentliche Veränderung festgestellt werden.

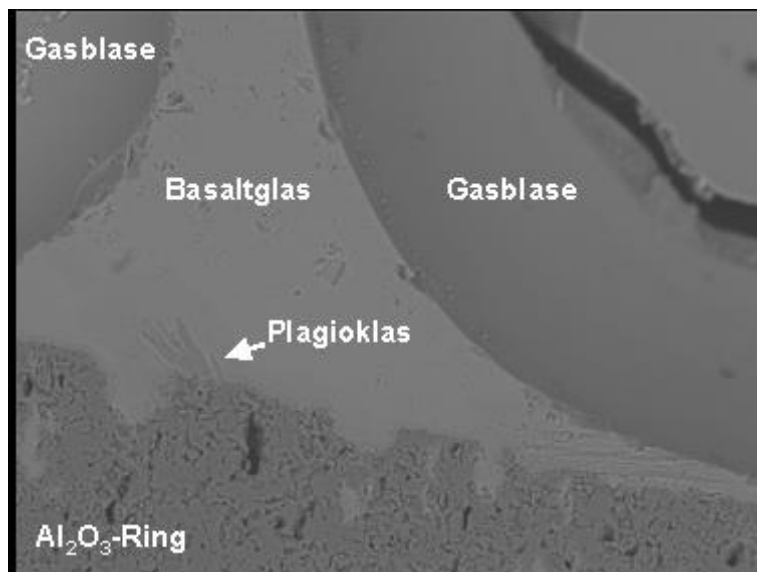


Abbildung 5.22: RE-Bild des Probenquerschnitts der Probe MS1 (mit einem Rechteck markierten Bereich in Abbildung 5.21). Der vom Keramikring ausgehende Plagioklas hat ein Mischkristallverhältnis von 72 % $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, 21 % $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ und 7 % $\text{KAl}[\text{Si}_3\text{O}_8]$.

Nach dem Belüften der Kammer mit atmosphärischer Luft erschien auf dem Konus wie auch stellenweise auf der Innenseite der Glaskuppel eine sehr dünne, milchige, matte Schicht. Sie ließ sich aber leicht abwischen. Die Mitte der Kuppel war bedampfungsfrei geblieben. (Vergleiche auch die Ausführungen zur Glaskuppel im nachfolgenden Abschnitt MS2.)

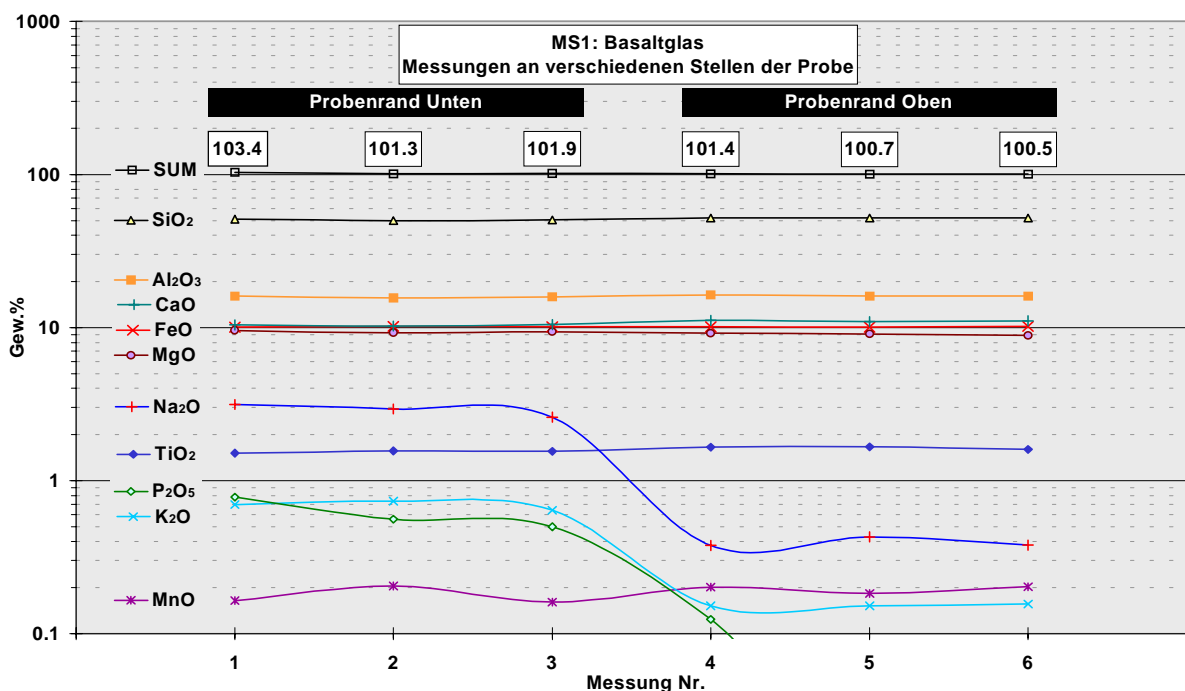


Abbildung 5.23: Elektronenstrahl-Mikrosonden Analysen der Probe MS1 an verschiedenen Stellen des Basaltglases. Gegenüber den Messpunkten im kühleren unteren Bereich (im Diagramm links) scheinen die Stellen im heißeren oberen Bereich deutlich verarmt an Natrium, Kalium und Phosphor zu sein.

Um mehr über diese aufgedampfte Schicht, die offensichtlich mit Luft reagierte, zu erfahren wurde die Kühlfallenfolie genauer untersucht. Die verwendete Folie, die nur bei diesem Versuch aus Kupfer bestand, wurde bis zu 855 °C aufgeheizt (s. o.). Dabei wurde sie und die Kühlfalle lokal überhitzt, worauf auch eine lokale Verfärbung der Folienoberfläche hinwies. Die REM-Untersuchung der Folie zeigte in diesem Bereich eine großflächige Schicht mit Oxidationspickel (Abbildung 5.24).

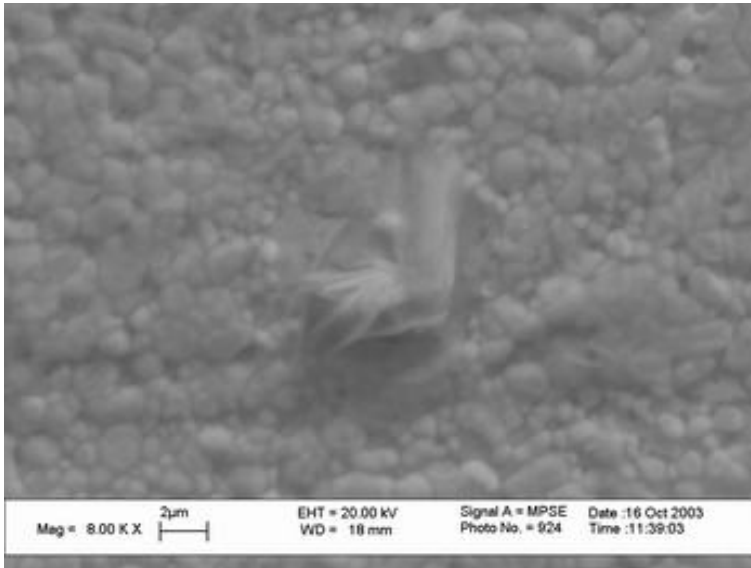


Abbildung 5.24: SE-Bild der verwendeten Kühlfallenfolie aus Kupfer. Auf der überhitzten und oxidierten Kupferfolie (Oberfläche voller Oxidationspickel) ist ein Spritzer aus der Basaltschmelze zu erkennen.

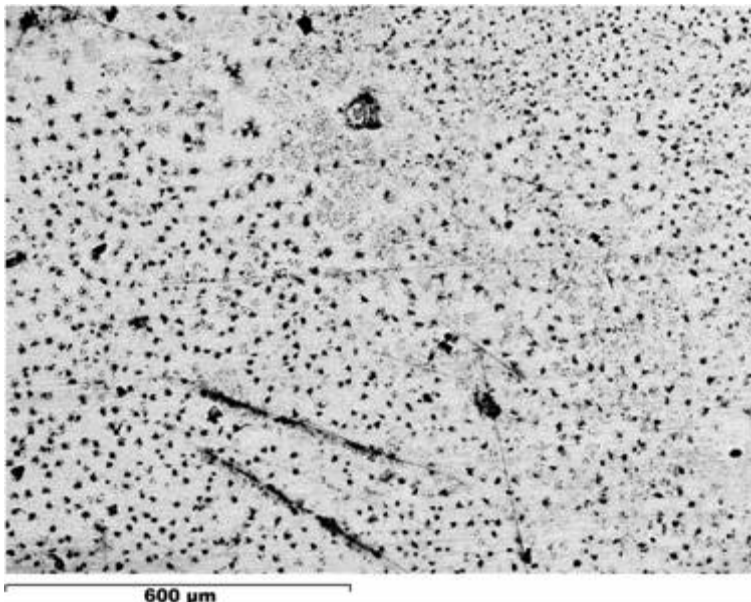


Abbildung 5.25: RE-Bild der Kühlfallenfolie aus Kupfer. Überall auf der Kupferfolie sind Sprengel der Basaltschmelze verteilt, die hier als dunkle Flecken erscheinen. An Rillen bzw. Verwerfungen der Folienoberfläche kam es offenbar zu erhöhter Ablagerung von Dämpfen, da sie im RE-Bild als dunkle Linien erscheinen und somit vermehrt leichte Fremdatome aufweisen. Sie wirkten offensichtlich als Kondensationskerne.

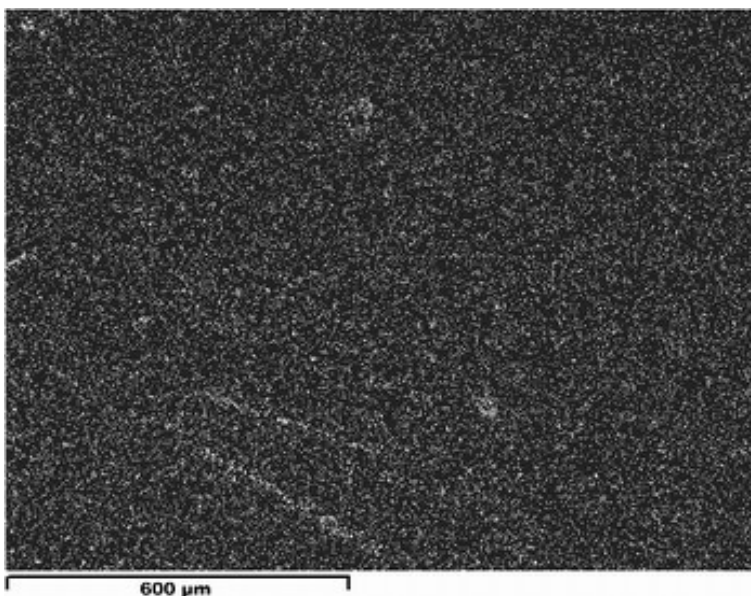


Abbildung 5.26: Verteilungsbild von Phosphor (EDX-Mapping) zum RE-Bild Abbildung 5.25. Aufgrund des geringen Massenanteils an Phosphor ist der Kontrast des Mappings etwas schwach. Zu erkennen ist aber, dass Phosphor nicht nur bei großen Sprengeln auftritt, sondern sich auch verstärkt an Unebenheiten (z. B. Rillen) der Folie abgeschieden hat.

Ein Vergleich verschiedener EDX-Analysen (Tabelle 5.4) der oxidierten Kupferoberfläche mit entsprechenden Untersuchungen einer unbestrahlten Folie zeigte ein deutlich erhöhtes

Vorkommen der volatilen Elemente Natrium und Phosphor. Bei allen anderen Elementen lagen die Abweichungen im Fehlerbereich der Analysemethode.

Bei der Betrachtung der Kühlfallenfolie im REM zeigte sich, dass sich überall mehr oder minder gleichmäßig verteilt zahlreiche kleine Spritzer mit dendritischen Ausläufern befinden (Abbildung 5.24 und Abbildung 5.25). Sie stammen offenbar von der geschmolzenen Probe. Verschiedene EDX-Analysen (vgl. Tabelle 5.4) zeigten, dass die Spritzer hauptsächlich Natrium und Phosphor, aber auch geringe Mengen an Aluminium und Kalium enthielten. Für eine genaue EDX-Analyse waren die Sprengel jedoch mit 1 – 2 µm zu gering, so dass die Kupferfolie ebenfalls mit dem Elektronenstrahl wechselwirkte und die Analyse verfälscht wurde.

Um einen besseren Überblick über die Zusammensetzung der Spritzer in Abbildung 5.25 zu erhalten, wurde für diesen Bereich der Folie ein EDX-Mapping durchgeführt. Aufgrund der geringen Schichtdicke der Bedampfung und der Sprengel wurden zwar die Kontraste der Scans geringer, trotzdem war zu erkennen, dass die Elemente Natrium, Phosphor und Sauerstoff bei den Spritzern und an Unebenheiten der Folie verstärkt auftraten. Als Beispiel ist in Abbildung 5.26 der Scan nach Phosphor zu sehen. Der Phosphor wird hier nicht nur bei großen Sprengeln, sondern auch vermehrt an Kratzern oder anderen Unebenheiten der Folie abgeschieden.

Auch wenn die Masse an Natrium größer war als an Phosphor, war die lokale Differenzierung von Natrium auf dem entsprechenden EDX-Mapping trotzdem merklich geringer. Ein Effekt, der auch bei genauerer Betrachtung der Werte in Tabelle 5.4 auffällt. Natrium zeigte damit gegenüber Phosphor nicht nur eine höhere, sondern auch gleichmäßigere Dampfabscheidung auf der Kühlfallenfolie.

Tabelle 5.4: EDX-Analysen der Kühlfallenfolie des Versuchs MS1

Gemitteltetes Ergebnis der EDX-Analysen an verschiedenen Stellen der Kühlfallenfolie (oxidierte Kupferfolie ohne Spritzer) im Vergleich zu entsprechenden Untersuchungen an einer unbestrahlten Kupferfolie. Außerdem sind die Analysewerte eines Spritzers auf der Kühlfallenfolie aufgeführt. Die Werte sind in Atom.% angegeben. (Werte > 1 Atom.% liegen im Bereich des Untergrundrauschens.)

		Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Cu
Unbehandelte Folie	Mittelwert	0.6	0.1	0.3	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	98.6
	Standardabweichung	0.6	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	3.5
Kühlfallenfolie MS1	Mittelwert	9.6	0.3	0.4	0.4	1.2	0.1	0.1	0.1	0.4	87.6
	Standardabweichung	1.7	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	2.1
Spritzer auf der Kühlfallenfolie	Wert	42.0	0.4	2.3	0.5	9.9	1.1	0.0	0.0	0.4	43.4

Die Angaben in Tabelle 5.4 sind ohne Sauerstoffanteil. Bei den Spritzern hatte Sauerstoff einen Anteil von über 65 Atom.%. Trotz der Ungenauigkeit der EDX-Analyse für Sauerstoff (u. a. Einfluss von oberflächlichen Sauerstoffanlagerungen) kann allerdings ausgeschlossen werden, dass der Spritzer rein metallisch ist. Ob es sich bei dem untersuchten Metalloxid um Minerale, Glas, Suboxide etc. handelt, konnte nicht festgestellt werden.

5.1.6 MS2

Versuch MS2 war analog zu MS1 aufgebaut und verlief auch sehr ähnlich. Vorab musste allerdings die Kühlfalle wegen der Überhitzung bei MS1 ausgetauscht werden. Sie wurde weiter weg von der Probe montiert, so dass ihre Temperatur (Abbildung 5.27) in diesem Versuch sogar unter 100 °C blieb. Außerdem wurde eine Folie aus Tantal eingesetzt, die selbst bei erheblich höheren Temperaturen beständig blieb. Das Pyrometer war etwa 10 cm vom Zentrum der Kuppel parallel zum Shutter in Richtung Messwarte ausgerichtet. Die Werte der Glaskuppel erreichten hier maximal 133 °C.

Die Sonneneinstrahlung lag während der Pyrolysephase konstant bei 787 W/m^2 , wie in Abbildung 5.28 zu sehen ist.

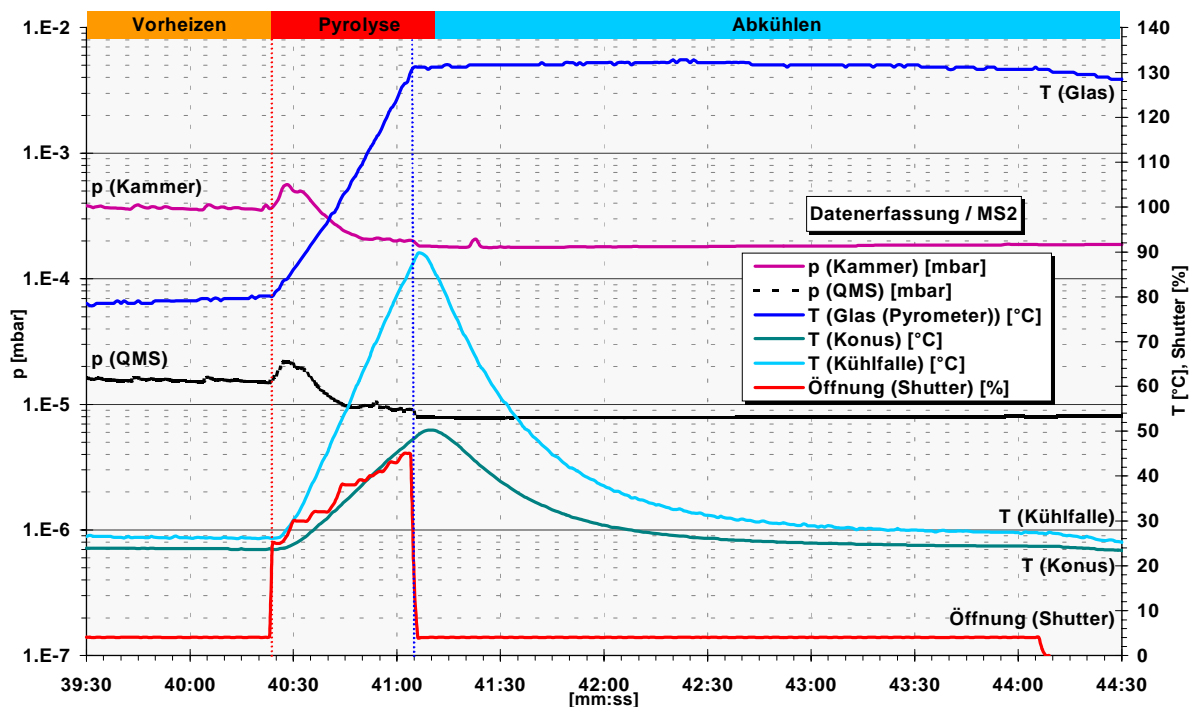


Abbildung 5.27: Probe MS2: Zeitlicher Verlauf verschiedener wichtiger Daten des Versuchsaufbaus.

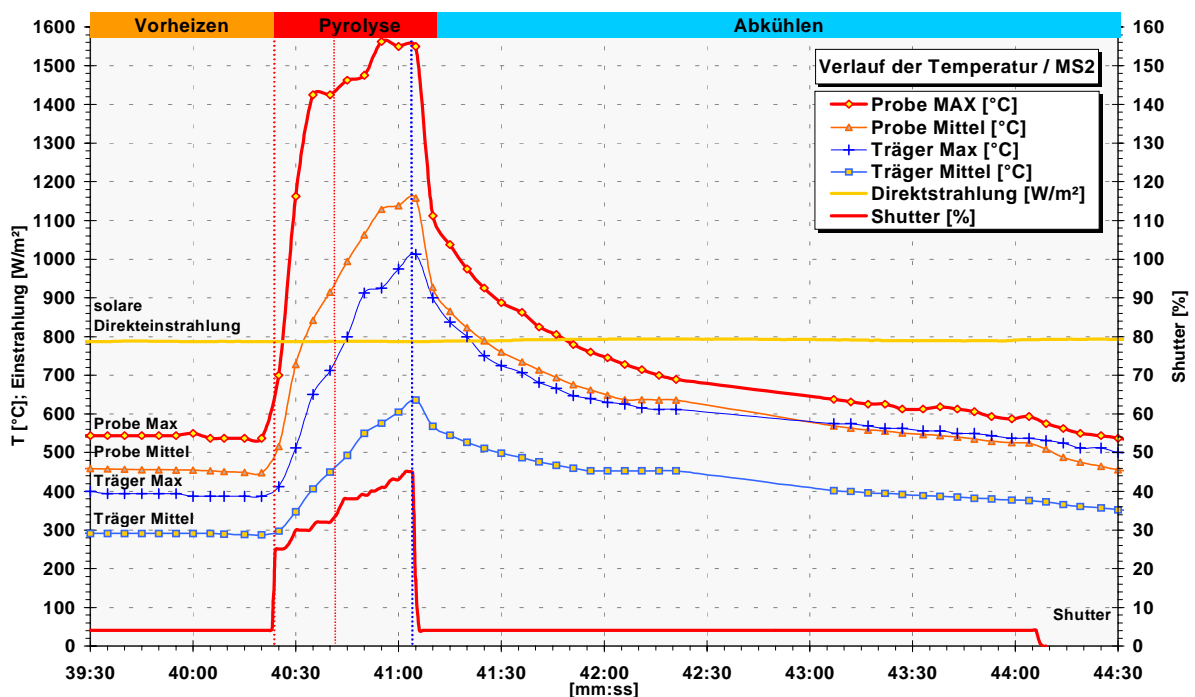


Abbildung 5.28: Probe MS2: Zeitlicher Verlauf der Einstrahlung und der Temperaturwerte der Probe gemessen mit der IR-Kamera.

In der Vorheizphase (Gesamtdauer = 737 s, $T_{\max, \text{Probe}} = 679 \text{ }^\circ\text{C}$) wurde ein wenige Sekunden andauerndes Flash-Heating mit einer Spitzentemperatur von $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der Ausheiz-Peak der Hochtemperaturphase verringerte sich dadurch gegenüber MS1 erheblich. Der Zeitpunkt und die Temperatur des Schmelzens der Probe konnte in diesem Versuch mit der IR-Kamera nicht festgehalten werden. Der Temperaturverlauf wies zwar einen Sattelpunkt bei ca. $1425 \text{ }^\circ\text{C}$ auf, dieser fiel aber mit einer entsprechend kurzen Stillstand beim

Öffnen des Shutters zusammen. Vorgegangen war ein sehr schneller Anstieg der Proben-temperatur, der durch die hohe Strahlleistung verursacht und nur mit zwei IR-Bilder dokumentiert wurde. Dabei wurde der Zeitpunkt des Schmelzens der Probe ohne Aufzeichnung von Temperaturdaten übersprungen.

Nach dem kurzen Halt im Temperaturanstieg wurde durch die anschließend wieder zunehmende Strahlleistung eine maximale Proben-temperatur von 1563 °C erreicht. Insgesamt dauerte die Hochtemperaturbestrahlung 55 s. Die maximale Proben-temperatur lag 55 s lang über 1000 °C und 86 s lang über 800 °C.

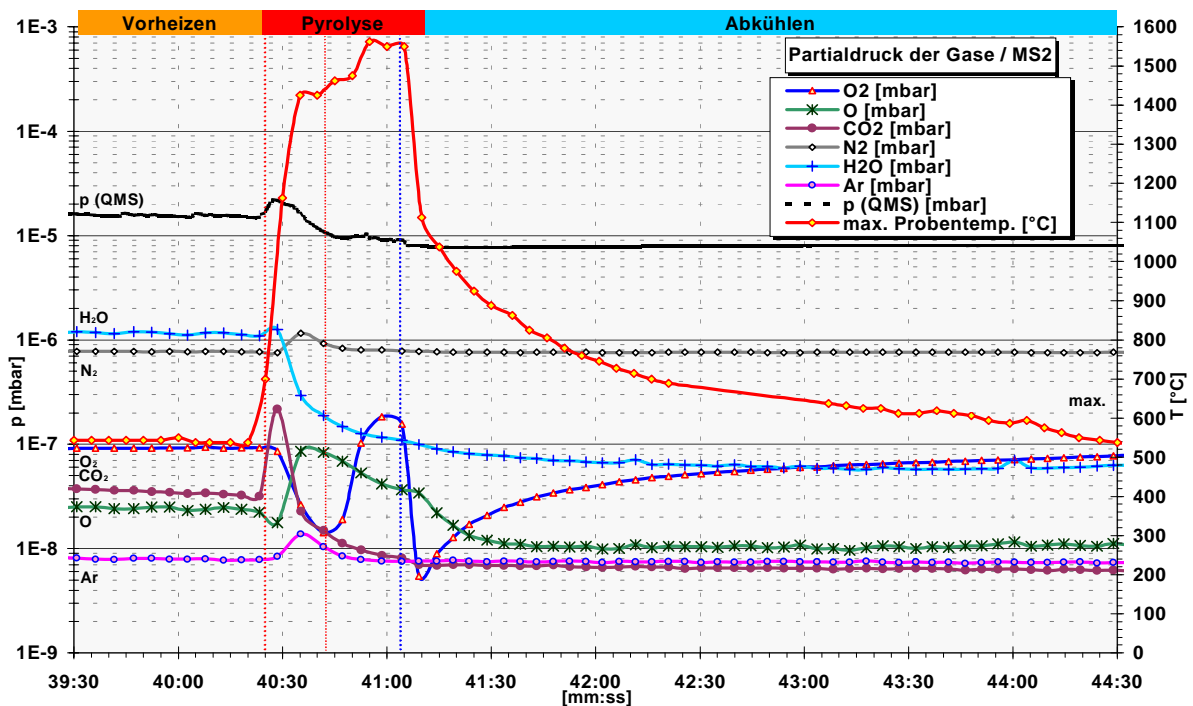


Abbildung 5.29: Probe MS2: Zeitlicher Verlauf der Gaspartialdrücke im Messkreuz des QMS. Ab 40 min 42 s zeigt der O₂-Partialdruck einen zum Trend der anderen Gase deutlich gegenläufigen, ansteigenden Verlauf, der bis zum Ende der Bestrahlung anhält.

Mit Öffnen des Shutters zeigten die Partialdrücke aller Gase (Abbildung 5.29) außer O₂ eine meist kleine Ausgasungsspitze. Während N₂ und Ar schnell wieder auf das Ausgangsniveau zurückfielen, sanken die Drücke von H₂O und CO₂ im weiteren Verlauf der Hochtemperaturphase exponentiell. Ab einer Temperatur von über 1425 °C wurde ein auffälliger Anstieg des Sauerstoffgehaltes registriert. Dieser Verlauf war auffällig gegen den Trend der anderen Gase und analog zum Verhalten im Versuch MS1 (vgl. dazu neben Abbildung 5.20 auch Abbildung 5.56).



Abbildung 5.30: Probe MS2 nach der Bestrahlung. Die blasenreiche Schmelze erstarrte als Basaltglas auf dem Begrenzungsring. Auf dem Ring aus Aluminiumoxid sind außerdem kleine Spritzer der Probe zu sehen.

Auch bei diesem Versuch wurde die Probe (Abbildung 5.30) ganz geschmolzen und erstarrte als Basaltglas. Wie in MS1 klebte die erstarrte, sehr porenhaltige Schmelze der Mondstaub-Simulat-Probe MS2 auf dem Keramikring. Die eigentliche Probenplatte darunter hatte kaum noch Kontakt mit dem Basaltglas und die Haftung war nur sehr schwach, so dass sich beide einfach und vollständig trennen ließen. Die Ausgangsmasse der Probe von 0,991 g hatte durch die Bestrahlung 3,2 % ihres Gewichtes verloren.

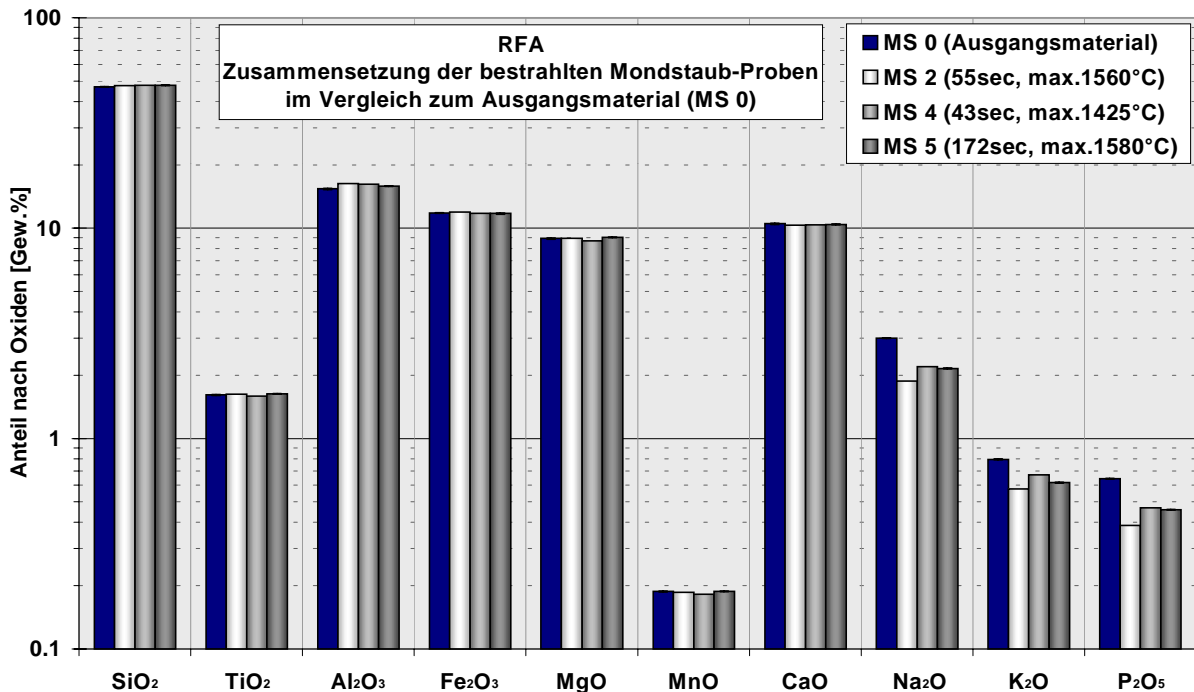


Abbildung 5.31: Mittels RFA ermittelte Zusammensetzung nach Oxiden des Ausgangsmaterials (Mondstaub-Simulat) MS0 sowie der bestrahlten Proben MS2, MS4 und MS5.

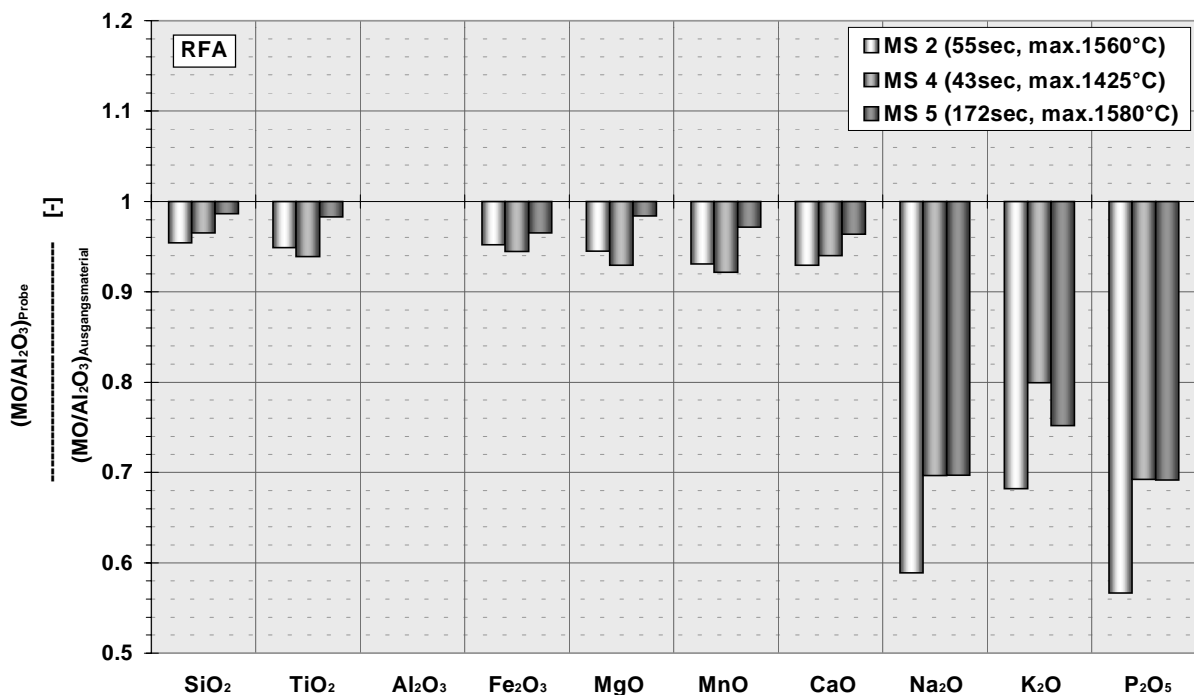


Abbildung 5.32: Auswertung der Daten der RFA in Abbildung 5.31. Zu sehen ist das Veränderungsverhältnis der einzelnen Oxidanteile (MO) bezüglich Al₂O₃ zwischen den verschiedenen bestrahlten Proben und dem Ausgangsmaterial (MS0).

Ein Teil des Materials der Probe MS2 wurde mit Hilfe einer RFA genauer auf ihre elementare Zusammensetzung untersucht. Da die Temperatur innerhalb der Proben nach unten hin abnahm und damit sehr inhomogen war, muss auch der Fortschritt der Pyrolyseprozesse lokal unterschiedlich gewesen sein. Die RFA konnte jedoch nur die Gesamtveränderung des bestrahlten Mondstaub-Simulats feststellen, da sich die untersuchten Proben wegen der geringen Probenmenge nicht nach Probenbereichen proportionierten und damit differenzieren ließen. In Abbildung 5.31 wurden die gemessenen Werte der Proben MS2, MS4 und MS5 mit den einer unbehandelten Probe MS0 des Ausgangsmaterials (JSC-1) verglichen. Abbildung 5.32 zeigt die Veränderung in der Probenzusammensetzung durch die Bestrahlung im Verhältnis zum Aluminiumoxidanteil.⁹ Die Auswertung der RFA der Probe MS2 zeigt, dass sich durch die Behandlung vor allem die volatilen Bestandteile Na₂O, K₂O und P₂O₅ um 32 bis 43 % reduziert hatten. Auch die Anteile der stabileren Oxide SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, MgO, MnO und CaO waren gegenüber den Ausgangswerten um rund 5 bis 7 % leicht vermindert.

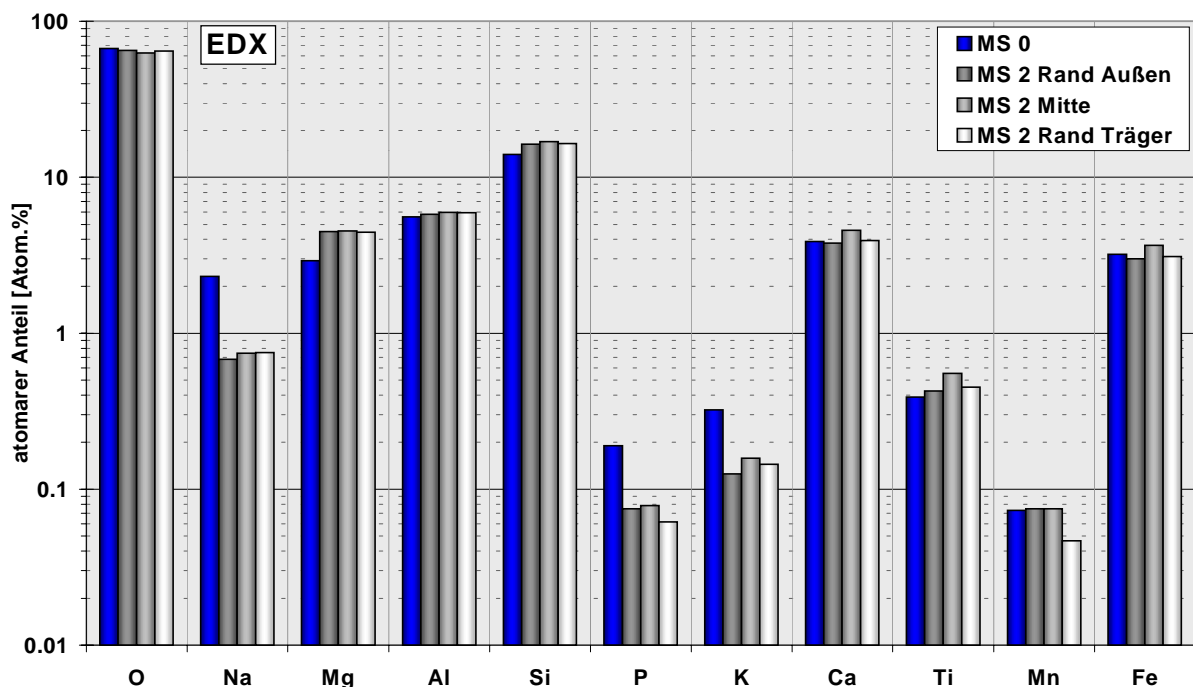


Abbildung 5.33: Elementare Zusammensetzung der Probe MS2 ermittelt durch EDX-Flächenanalysen über verschiedene Bereiche des Probenquerschnitts. Zum Vergleich ist die Mittelung großflächiger EDX-Analysen einer unbehandelten Probe des Mondstaub-Simulats (MS0) angegeben.

Wie schon die RFA für die gesamte Probe zeigt, ergab auch die Auswertung der EDX-Analysen eine deutliche Verringerung der volatilen Elemente (Natrium, Phosphor, Kalium), vor allem am äußeren Probenrand (Abbildung 5.34). Dafür reicherten sich vor allem in der Mitte der Schmelze Magnesium, Aluminium, Silizium und Titan an. Die Werte von Calcium und Eisen erhöhten sich in der Mitte der Schmelze ebenfalls, nahmen aber am äußeren Rand der Probe ab. Der Mangananteil verringerte sich zwar in der Nähe der Aluminiumoxidkeramik, diese blieb aber innerhalb des Messfehlers der EDX-Messung (vgl. Kapitel 0), da der Mn-Anteil in der Probe ohnehin nur sehr gering war.

Eine eingebettete Feinschliffprobe von MS2 wurde im REM untersucht. Hierbei wurden einzelne plane Flächen aus Basaltglas, die zwischen den Blasen lag über die Probe verteilt waren, mit dem EDX vermessen. Die Analysen wurden in die Bereiche „Rand Außen“, „Mitte“ und „Rand Al₂O₃“ eingeordnet. Die ermittelten lokalen Werte wurden einerseits mit den Daten einer unbehandelten Probe bzw. dem Ausgangsmaterial (MS0) in Abbildung 5.33 ver-

⁹ Hierbei wird, wie es allgemein bei solchen Reaktionen in der Mineralogie üblich ist, angenommen, dass sich die absolute Menge des Al₂O₃ in der Probe trotz der Aufheizung quasi nicht verändert hat.

glichen. Außerdem wurden diese elementaren Anteile miteinander ins Verhältnis gesetzt, so dass die Veränderungsrate der Probenzusammensetzung durch die Bestrahlung deutlich wird. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung 5.34 dargestellt.

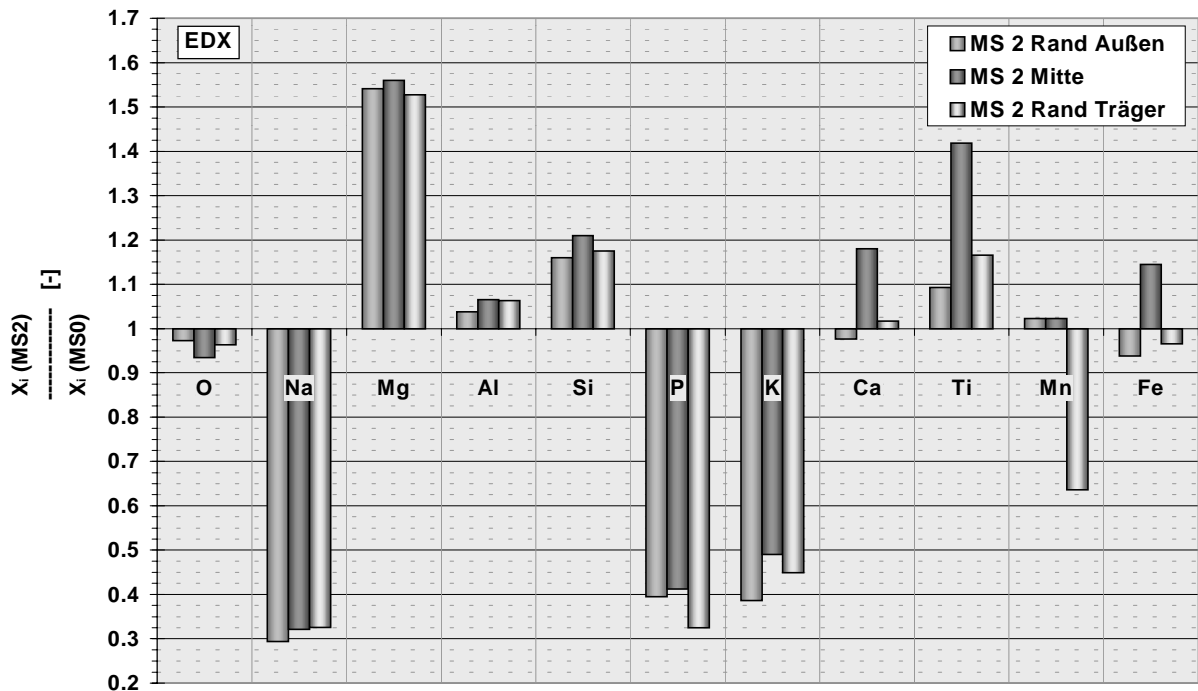


Abbildung 5.34: EDX-Analysen der Probe MS2: Veränderung der elementaren Zusammensetzung (in Atom.%) an verschiedenen Stellen im Verhältnis zum Ausgangsmaterial (MS0). (X_i = atomarer Anteil in Atom.%)



Abbildung 5.35: Bedampfung der gekühlten Aluminiumabschirmung, die erst nach der Belüftung der Kammer milchig wurde. Links ist der gut reflektierende Innenaufbau vor dem Belüften zu sehen. Rechts zeigt ihn danach mit deutlichem Belag.

Die EDX-Analysen der bestrahlten Proben zeigen im Vergleich zum Ausgangsmaterial, wie nach der Gasanalyse zu erwarten war, eine leichte Abnahme des Sauerstoffanteils. Der Verlust liegt zwischen 2,7 % für die oberen bzw. äußeren Probenabschnitte und 6,4 Atom.% für die mittleren Bereiche der Basaltprobe. (Herstellerangabe: Fehler für die gefundenen Werte für Sauerstoff: < 3 Atom.%)

Auch hier zeigte sich nach dem Belüften (Abbildung 5.35) eine leichte, weißliche, matte Schicht auf dem Konus und einige weißliche Schlieren auf der Glaskuppel. Es ist anzunehmen, dass auf der Oberfläche eine Bedampfungsschicht oxidiert ist. Die Mitte der Kuppel blieb vermutlich wegen der höheren Temperatur frei von Dunstablagerungen.

Die Kühlfalle war in diesem Experiment erheblich weiter von der Probe entfernt (rund 15 cm) als im Versuch mit MS1. Die Bedampfungsrate war deshalb entsprechend geringer, was auch die Untersuchung im REM (Abbildung 5.36) und die Werte der EDX-Analysen zeigten.

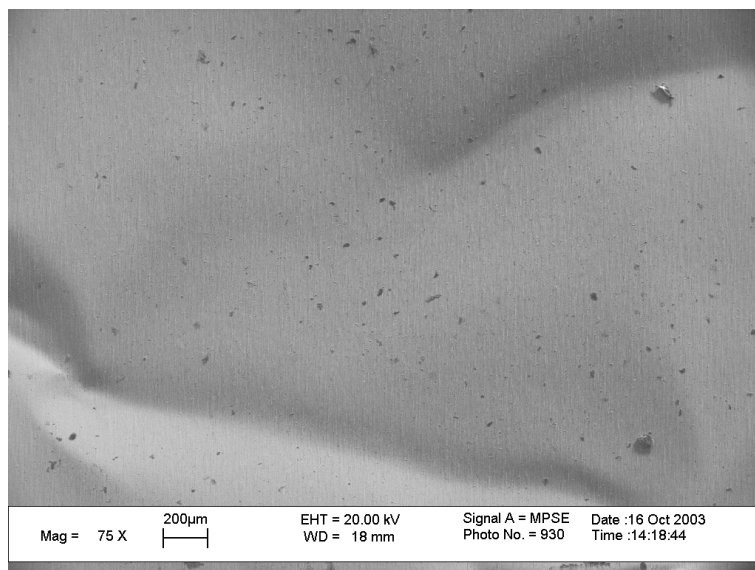


Abbildung 5.36: RE-Bild der Kühlfallenfolie von MS2. Auf der leicht bedampften Tantalfolie sind zahlreiche Spritzer aus der Probenschmelze zu erkennen. Im Vergleich zur Kühlfallenfolie des Versuches MS1 ist die Anzahl der Spritzer allerdings erheblich geringer. Sie sind außerdem teilweise größer und variieren deutlicher in ihrer Zusammensetzung.

In Tabelle 5.5 sind die Ergebnisse der EDX-Untersuchungen einer unbehandelten Tantalfolie und der eingesetzten Folie von MS2 gegenübergestellt. Dabei wurden nur Bereiche auf der Folie ohne Spritzer gescannt. Man sieht, dass es zu einem leichten Anstieg von Natrium und eventuell auch von Phosphor durch die Bestrahlung kam. Die Werte aller anderen Elementen liegen im Bereich der Untergrundschwankungen. Da beide Folien unter gleichen Vakuumbedingungen untersucht wurden, weist die deutliche Erhöhung des Sauerstoffanteils (von 17,4 auf 39,4 Atom.%) auf eine oberflächliche Oxidation der Tantalfolie hin. Der O-Anteil ist zumindest zu hoch, um nur Bestandteil einer Bedampfungsschicht aus Na_2O und P_2O_5 zu sein.

Tabelle 5.5: EDX-Analysen der Kühlfallenfolie des Versuchs MS2

Gemittelttes Ergebnis der EDX-Analysen an verschiedenen Stellen der Kühlfallenfolie im Vergleich zu entsprechenden Untersuchungen an einer unbestrahlten Tantalfolie. Werte in Atom.%. Werte > 1 Atom.% liegen im Fehlerbereich des Untergrundrauschens.

		O	Na	Mg	Al	Si ¹⁰	P	K	Ca	Ti	Fe	Ta
Unbehandelte Folie	Mittelwert	17.4	0.3	0	0	-	0.8	0.2	0.1	0	0.1	81.1
	Standardabweichung	1.3	0.2	0	0	-	0.4	0.2	0.1	0	0.1	1.5
Kühlfallenfolie MS2	Mittelwert	39.4	3.5	0	0	-	1.3	0.3	0.2	0.1	0.1	55.
	Standardabweichung	5.2	1.1	0	0	-	0.3	0.1	0.1	0.1	0.2	6.0

5.1.7 MS4

Im Versuch MS4 blieb die Probenmenge mit ca. 1 g gleich. Beim Probenträger wurde statt des Ringes ein kleines Rohrstück aus demselben Material (Al_2O_3) mit einem geringeren Durchmesser (20 mm) zur Begrenzung der Schmelze verwendet. Die Durchheizung der Proben und die damit verbundenen Reaktionen in der Schmelze hingen deshalb mehr als bisher von der Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials ab.

Schon in der 712 s langen Vorheizphase zeigte sich, dass sich die Probe im hohen Tiegel erheblich schlechter ausheizen ließ als in der flacheren Probenanordnung. Deshalb wurde die Vorheiztemperatur von 600 °C trotz Erhöhung der Strahlleistung erst relativ spät erreicht und der Gesamtdruck in der Kammer blieb am Ende des Vorheizens deutlich über dem

¹⁰Da im Röntgenspektrum die Linien von Silizium von den Linien des dominierenden Tantals überlagert werden, kann bei einem schwachen Signal für Silizium kein konkreter Wert ermittelt werden.

Ausgangswert vor der Bestrahlung. Die Temperatur der Kühlfalle und der Glaskuppel (siehe Abbildung 5.37) erreichte im Laufe des Experiments Höchstwerte von 159 °C bzw. 241 °C.

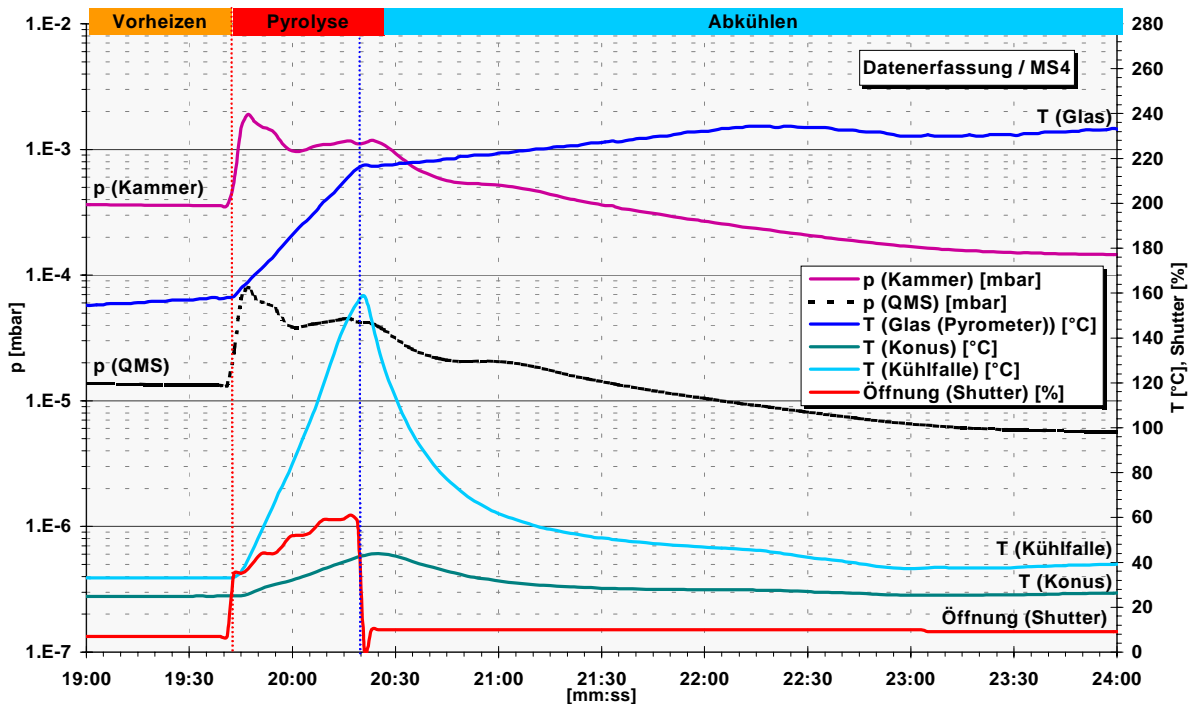


Abbildung 5.37: Probe MS4: Zeitlicher Verlauf verschiedener wichtiger Daten des Versuchsaufbaus.

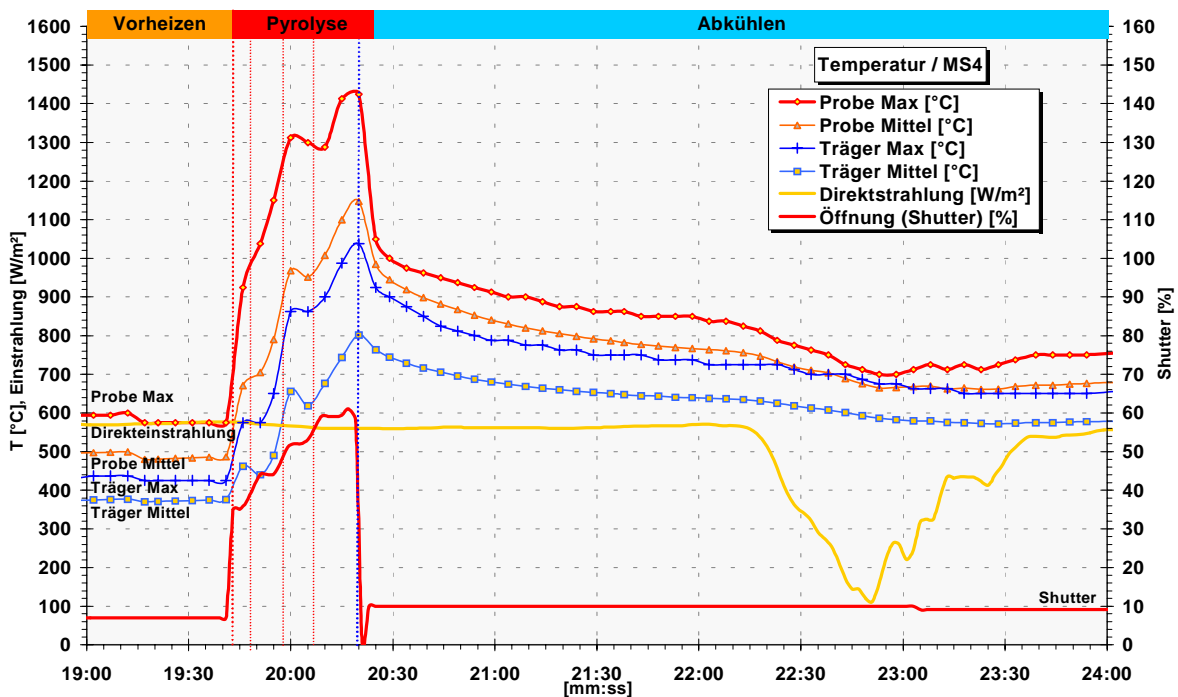


Abbildung 5.38: Probe MS4: Zeitlicher Verlauf der Einstrahlung und der Temperaturwerte der Probe gemessen mit der IR-Kamera. Ab 20 min stagniert der Temperaturanstieg kurz wegen des Schmelzen der Probe.

Um die geringere Einstrahlung (im Mittel nur 566 W/m²) bei diesem Experiment auszugleichen, wurde der Shutter entsprechend weiter geöffnet. Der Temperaturanstieg der Probe verlief trotzdem langsamer als bei den anderen Versuchen. Ab 20 min bzw. bei ca. 1310 °C sank die Temperatur jedoch auf 1288 °C, obwohl die Strahlleistung anstieg (Abbildung 5.38) und zeigte so das Schmelzen des Mondstaub-Simulats an. Dieser Wert weicht etwas von

den der anderen Experimente mit Mondstaub-Simulat ab, kann aber eventuell mit einer lokalen Überhitzung der Schmelze erklärt werden. Der gemessene Höchstwert der Probe betrug 1430 °C. Insgesamt dauerte die Hochtemperaturbestrahlung 38 s. Die maximale Probentemperatur überschritt 43 s lang Werte von 1000 °C und 157 s lang 800 °C. Offensichtlich gaste die Probe trotz Ausgasungs-Peak über die ganze Hochtemperaturphase weiter stark aus. Dies zeigten u. a. die Partialdrücke von N₂ und Ar (Abbildung 5.39), deren Druckwerte sogar mit der Temperatur der Probe leicht anstiegen. Nur die Partialdrücke von H₂O und O₂ weisen einen stärkeren Rückgang bei steigender Probentemperatur auf. Die Gasanalyse wurde zwar durch den hohen Restgasanteil erschwert, aber wie in den vorherigen Versuchen mit Mondstaub-Simulat wurde bei einer Temperatur von 1425 °C ein kurzer, leichter Anstieg des O₂-Sauerstoffgehaltes registriert. Diese Sauerstoff-Freisetzung endet wieder rapide nach dem Senken des Shutters mit dem Abkühlen der Probenschmelze und zeigte durch den weiteren massiven Rückgang einen deutlichen kurzzeitigen Verbrauch des Gases an.

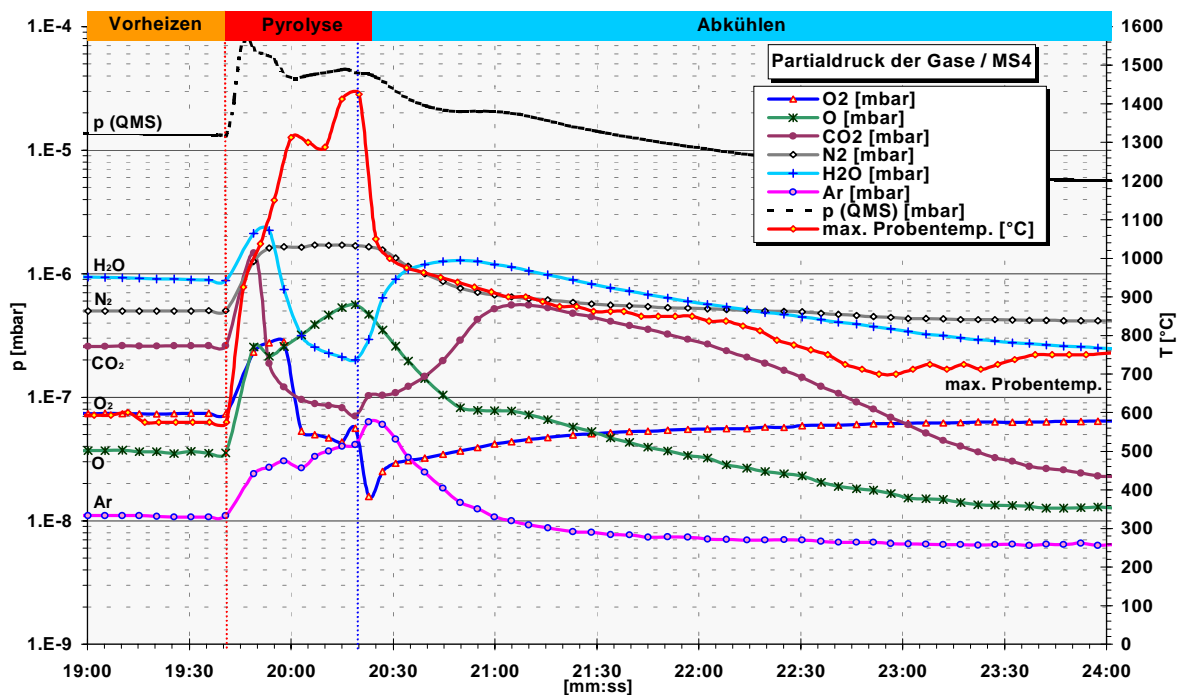


Abbildung 5.39: Probe MS4: Zeitlicher Verlauf der Gaspartialdrücke im Messkreuz des QMS. Ab 20 min 15 s zeigt der O₂-Partialdruck einen ansteigenden Verlauf, der kurzzeitig bis zum Ende der Bestrahlung anhält.



Abbildung 5.40: Probe MS4 nach der Bestrahlung. Die blasenreiche schwarze Schmelze war während der Hochtemperaturphase aufgeschäumt und erstarrte zu Basaltglas. Auf dem Aluminiumoxidring sind wieder kleine Spritzer der Probe zu sehen.

Die Partialdrücke von CO₂ und O scheinen bis etwa 21 min wieder zu korrelieren. Nachdem die Probe über 1000 °C heiß war, fiel der Druck des CO₂ und O stieg kurz darauf an. Direkt nach Schließen des Shutters kehrte sich das Verhältnis um. Während die Werte von CO₂

stiegen, sanken die von O. Warum der CO₂- und auch der H₂O-Gehalt nach der Hochtemperaturphase wieder anstieg, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Dabei stellte sich das Partialdruckverhältnis ein, das schon vor der Hochtemperaturphase herrschte. Ein letztes kräftiges Ausgasen aus den ungeschmolzenen Bereichen der Probe wäre denkbar. Dafür spricht auch das schnelle Sinken der beiden Partialdrücke nach 21:00. Die anderen Restgase (N₂, Ar) müssten dann aber ein ähnliches Verhalten aufweisen, was nicht der Fall ist. Nach 21 min zeigten alle Gase asymptotisches Verhalten. Während die Partialdrücke von H₂O und CO₂ deutlich durch das Abpumpen sanken, stieg der von O₂ offenbar durch das Nachströmen der Leckage-Gase wieder an.

Von den ca. 1,02 g Granulat des Mondstaub-Simulats waren 0,61 g geschmolzen und erstarrten beim Abkühlen wieder als Basaltglas (Abbildung 5.40) mit eingeschlossenen Gasblasen. Der Rest im unteren Teil war als unterschiedlich stark gesintertes Granulat übrig geblieben. Die aufgeschäumte Schmelze war im Gegensatz zu Versuch MS1 und MS2 innerhalb des Tiegels geblieben. Da die verwendete Keramik identisch war mit der der Ringe in MS1 und MS2, zeigte sich auch hier eine feste Verbindung zwischen dem entstandenen Basaltglas und dem Probenträger.

Die Auswertungen der Daten der RFA für einen Teil der geschmolzenen Probe MS4 in Abbildung 5.31 und Abbildung 5.32 in Kapitel 0 zeigen, dass der Verlust von SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, MgO, MnO und CaO auf ähnlichem Niveau liegt wie bei der Probe MS2. Die Reduzierung des Anteils der volatilen Elemente fällt dagegen auffallend geringer aus. Dies lässt sich mit der ungleichmäßigeren und schwächeren Aufheizung sowie der niedrigeren Gesamttemperatur der Probenschmelze erklären.

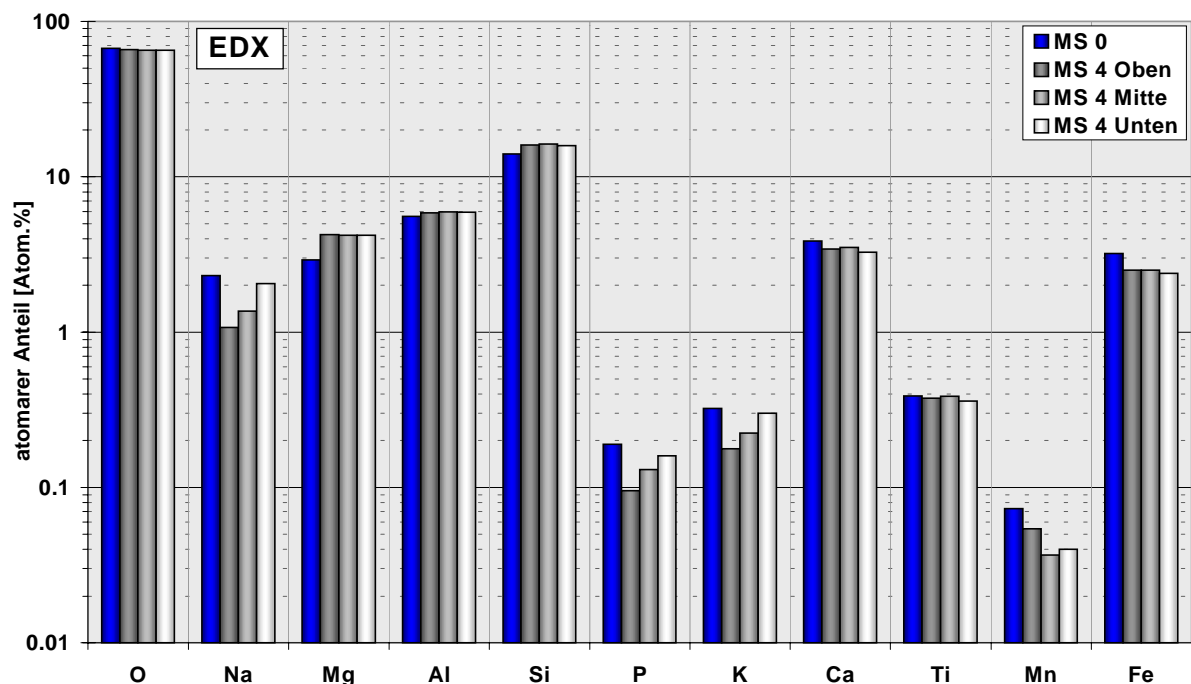


Abbildung 5.41: Elementare Zusammensetzung der Probe MS4 ermittelt durch EDX-Flächenanalysen über verschiedene Bereiche des Probenquerschnitts. Zum Vergleich wurde die Mittelung großflächiger EDX-Analysen einer unbehandelten Probe des Mondstaub-Simulats (MS0) angegeben.

Eine Feinschliffprobe von der Probe MS4 wurde ebenfalls mit REM und EDX untersucht. Die mit dem EDX analysierten Flächen des entstandenen Basaltglases wurden in die Bereiche „Oben“, „Mitte“ und „Unten“ unterteilt. Die Auswertung der Daten (Abbildung 5.41 und Abbildung 5.42) ergab wie bei MS2 eine grundsätzliche Reduzierung der volatilen Elemente (Na, P, K) in allen Bereichen, vor allem aber in der oberen Schicht des Basaltglases. Außerdem verringerte sich der Anteil der Elemente Ca, Ti und Fe in der Probe. Die Werte von Ti und Mn sanken zwar, was aber im Rahmen des Messfehlers des EDX blieb. Durch das Austreiben der volatilen Bestandteile wurden in der Schmelze Magnesium, Aluminium

und Silizium angereichert. Auch bei den EDX-Analysen der Probe MS4 zeigt sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial eine leichte Abnahme (1,4 – 2,5 %) des Sauerstoffanteils, die aber ebenso wie bei MS2 im Fehlerbereich bleibt.

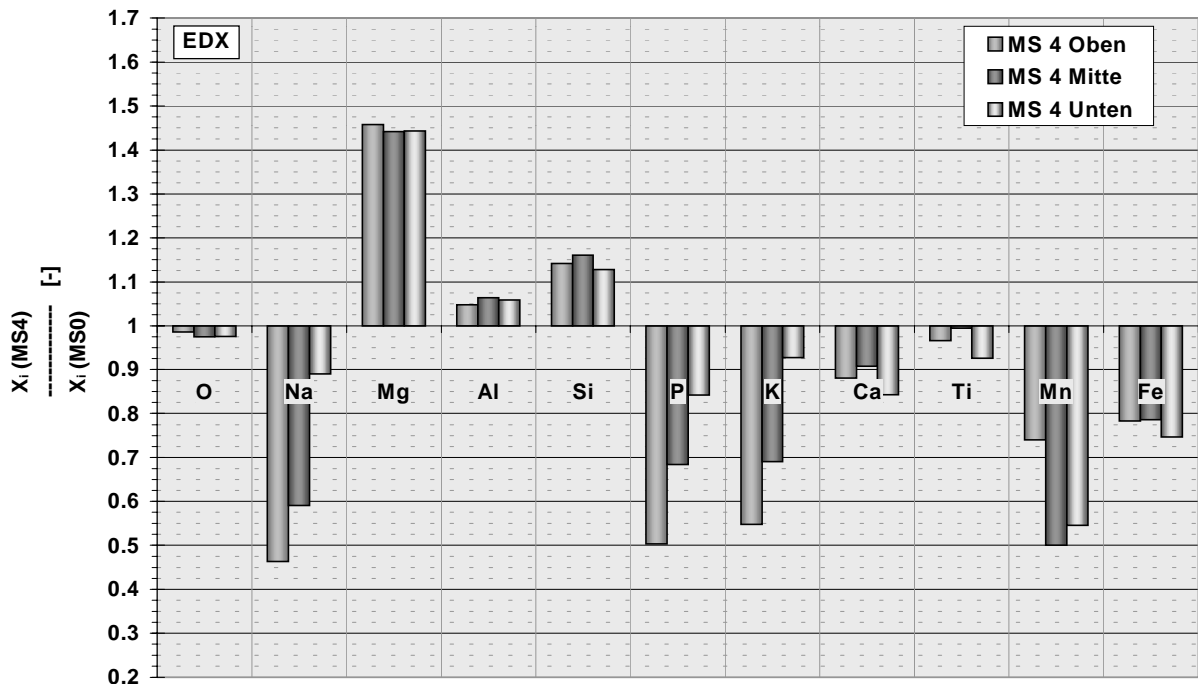


Abbildung 5.42: EDX-Analysen der Probe MS4: Veränderung der elementaren Zusammensetzung an verschiedenen Stellen im Verhältnis zum Ausgangsmaterial (MS0). (X_i = atomarer Anteil in Atom.%)

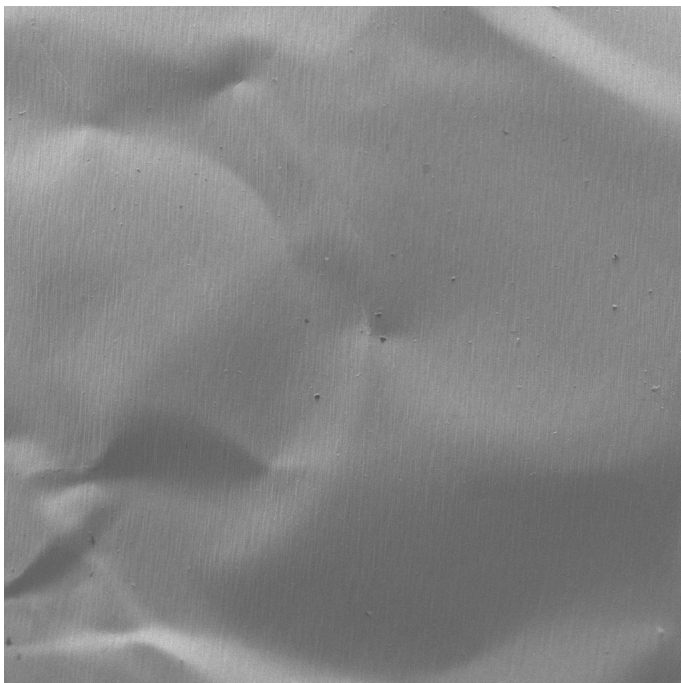


Abbildung 5.43: RE-Bild der Kühlfallenfolie von MS4. Auf der leicht bedampften Tantalfolie sind nur sehr wenige Spritzer der Probenschmelze zu erkennen. (Bildbereich: 1 x 1 mm)

Bei der oberflächlichen Untersuchung des Feinschliffs in der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurden im unteren Bereich der Schmelzprobe reliktsche Minerale (Olivin, Plagioklas, Pyroxen) gefunden.

Nach dem Belüften der Kammer zeigte sich zwar eine dünne, weißliche, matte Schicht auf dem Konus und auf der Glaskuppel. Die Kühlfallenfolie (Abbildung 5.43) wies jedoch keine auffällige Verfärbung bzw. Bedampfung auf, wie sie bei den Versuchen MS1 oder MS2 auftrat. So konnte bei EDX-Untersuchungen der Kühlfallenfolie auch keine auffällige Erhöhung

der volatilen Elemente detektiert werden. Auf der Folie wurden außerdem nur sehr wenige, vereinzelte Spritzer entdeckt.

Die fehlende Bedampfung auf der Kühlfallenfolie hatte vermutlich verschiedene Ursachen. Zum einen waren die gemessenen Temperaturwerte dieser Probe wesentlich geringer als bei den anderen Versuchen mit Mondstaub-Simulat. Zum anderen war die Größe der Schmelzoberfläche erheblich kleiner als bei den anderen Versuchen und ragte bei dieser Probenanordnung nicht einmal ganz aus dem Tiegel. Die Abstrahlung der Probendämpfe in Richtung Kühlfalle war daher ohnehin weniger wahrscheinlich.

5.1.8 MS5

Da in einer späteren Anwendung größere Mengen Sauerstoff produziert und damit umfangreichere Mengen an Mondstaub erhitzt werden sollten, wurden im letzten Versuch 7,86 g Mondstaub-Simulat in einem entsprechend großen Tiegel bestrahlt. Die Messwerte des Versuches - insbesondere die der Gasanalyse - wiesen dadurch allerdings auch komplexere Verläufe auf.

Bei einer maximalen Strahlleistung von 0,6 kW wurden in der Vorheizphase bis zu 626 °C erreicht. Damit die große Probenmenge durchgehend ausgeheizt werden konnte, wurden für das Vorheizen 1164 s vorgesehen. Auch die Bestrahlungszeit in der Hochtemperaturphase wurde im Vergleich zu den anderen Versuchen verlängert auf 174 s (vgl. Tabelle 5.3).

Um den großen Keramiktiegel, der aus einem keramischen Rohrstück mit Bodenplatte bestand, vor zu großen Temperaturspannungen bzw. vor Sprüngen zu schützen, wurde der Shutter in der Hochtemperaturphase langsamer geöffnet als in den vorherigen Versuchen (Abbildung 5.44). Deshalb erreichte die Strahlleistung trotz der langen Bestrahlungszeit am Ende ein ähnliches Niveau wie in den vorangegangenen Versuchen mit Mondstaub-Simulat. Die Temperatur der Kühlfalle und der Glaskuppel stieg mit maximal 170 °C bzw. 252 °C nur auf unkritische Werte an. Wie schon bei MS4 war die Probe trotz einer längeren Vorheizphase immer noch stark mit Restgasen belastet und gaste in der Hochtemperaturphase weiter stark aus.

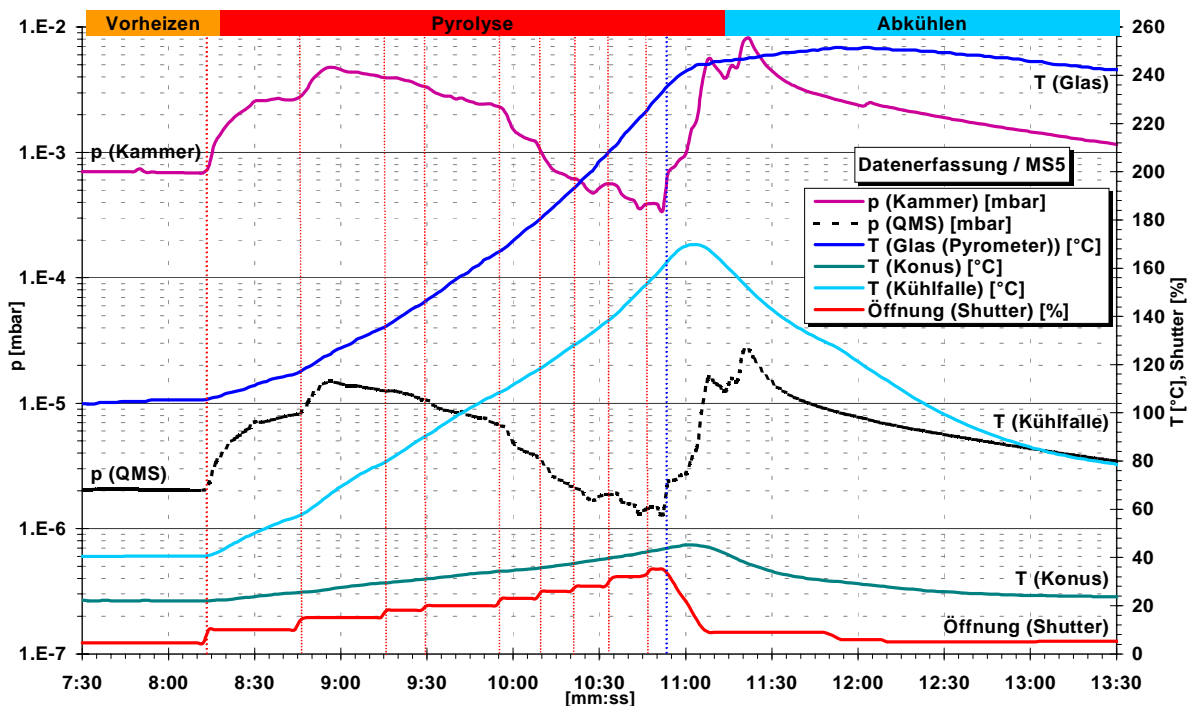


Abbildung 5.44: Probe MS5: Zeitlicher Verlauf der wichtigsten Daten der Vakuumkammer.

Durch das langsame Öffnen des Shutters stieg die Probentemperatur (Abbildung 5.45) auch entsprechend langsam an. Der Aufwärtstrend der Temperatur kam trotz Zunahme der Strahlleistung zunächst bei 1238 °C zum Stillstand. Nach dem Erreichen von 1290 °C sank der Wert sogar wieder um über 75 °C. Ein Verhalten, das auf einen Verbrauch der zuge-

fürten Wärmeenergie hinweist, wie es das Schmelzen des Granulats oder eine endotherme Reaktion verursacht. Bei über 1500 °C kam es erneut zum kurzzeitigen Rückgang der Temperaturwerte, was wahrscheinlich durch die Wärmeableitung in die tieferen Regionen des Schmelztiegels verursacht wurde. Diese Schwankung könnte aber auch mit der aufgeplatzten Gasblase zusammenhängen, deren Öffnung durch die anschließende Abkühlung in der Mitte der erstarrten Probe erhalten geblieben war (Abbildung 5.47).

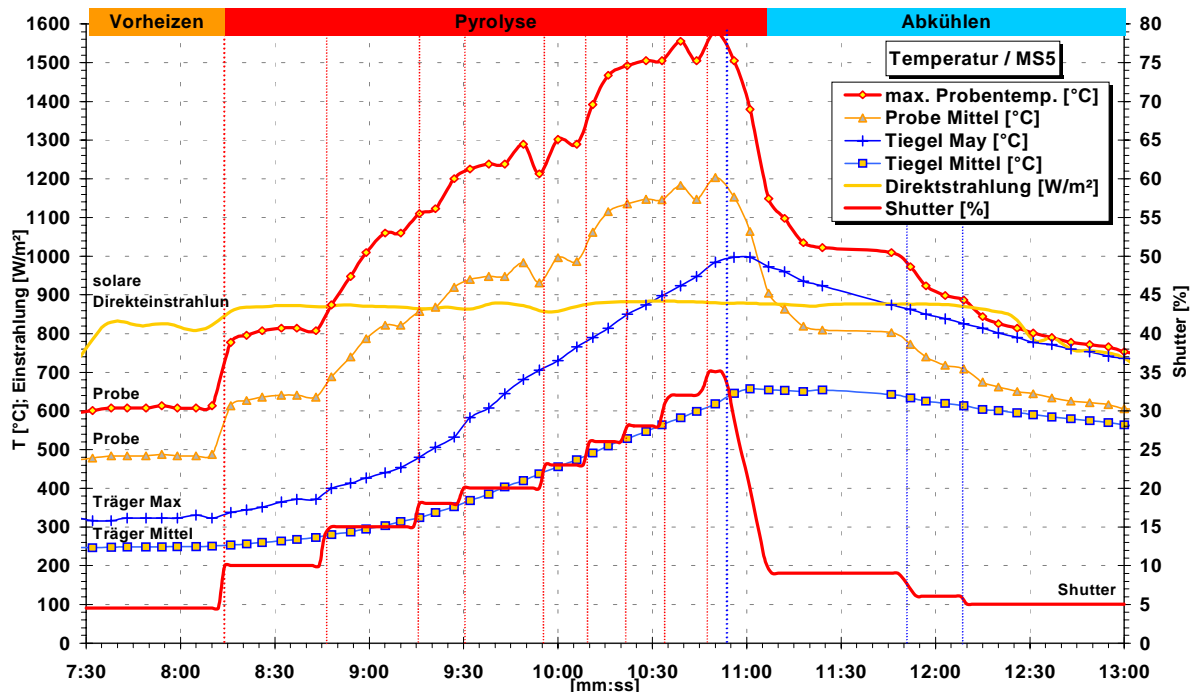


Abbildung 5.45: Probe MS5: Zeitlicher Verlauf der solaren Direkteinstrahlung und der Temperaturwerte der Probe gemessen mit der IR-Kamera.

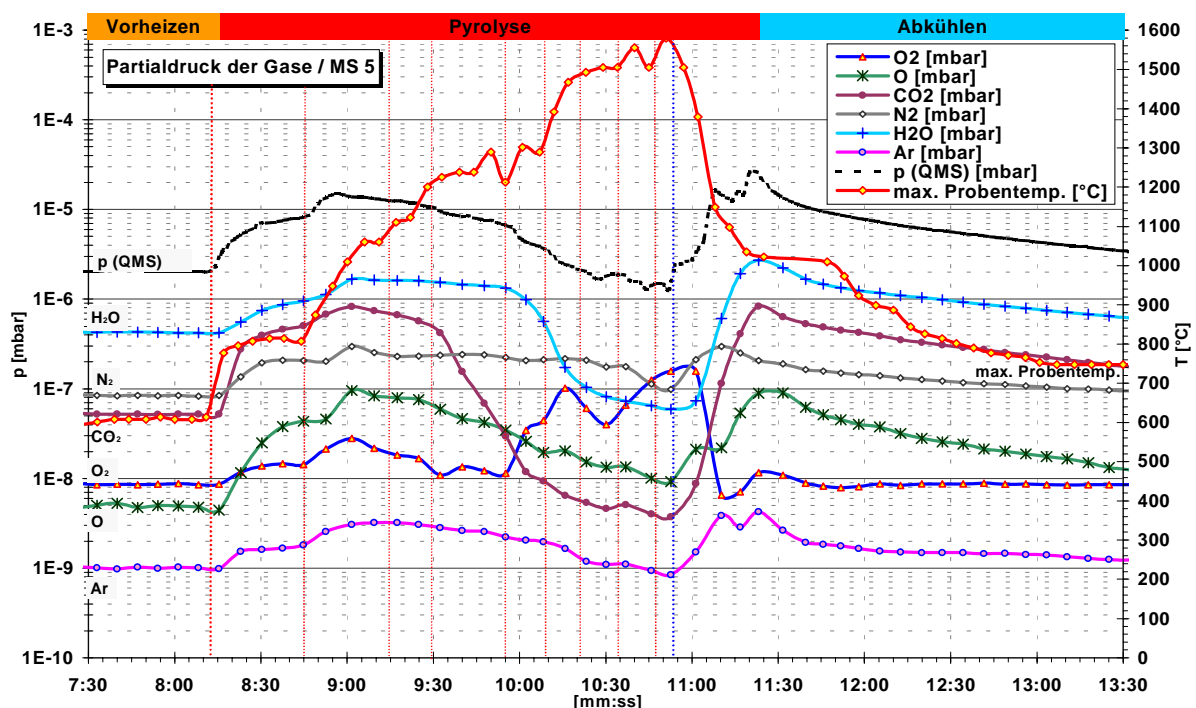


Abbildung 5.46: Probe MS5: Zeitlicher Verlauf der Gaspartialdrücke im Messkreuz des QMS. Der O₂-Partialdruck zeigt ab 9 min 55 s einen zum Trend der anderen Gase deutlich gegenläufigen, ansteigenden Verlauf bis nach dem Ende der Bestrahlung.

Der gemessene Höchstwert der Probe beträgt 1580 °C. Insgesamt dauerte die Hochtemperaturbestrahlung 174 s. Die maximale Probentemperatur lag 172 s lang über 1000 °C und 250 s lang über 800 °C.

Der Verlauf der Gaspartialdrücke (Abbildung 5.46) wurde deutlich von der sich nur langsam verringernden Ausgasung der Restgase geprägt, die durch den verhaltenen Anstieg der Probentemperatur noch verzögert wurde. So war der Partialdruck von CO₂ erst bei Temperaturen über 1200 °C deutlich rückläufig. Der Gasanteil von H₂O verringerte sich sogar erst ab ca. 1300 °C. Der O-Anteil verhielt sich wie der des CO₂-Partialdruckes, schwankte dabei allerdings weniger stark. Ar und N₂ zeigten demgegenüber nur einen sehr geringen Rückgang, so dass ihr Druck erst am Ende der Hochtemperaturphase das Ausgangsniveau erreichte.

Der O₂-Gehalt zeigte ab 9 min 55 s mit dem Schwanken der Probentemperatur zwischen etwa 1210 °C und 1300 °C ein im Vergleich zu den anderen Gasen gegenläufigen Trend. Der Sauerstoffanteil stieg ab diesem Zeitpunkt deutlich an und erreichte nach einem kurzen Zwischentief bei 10 min 30 s bei stagnierenden Temperaturen (1500 °C) einen Spitzenwert, der über eine Zehnerpotenz höher lag als der Ausgangswert am Ende der Vorheizphase. Nach Ende der Hochtemperaturphase bzw. Schließen des Shutters fielen die O₂-Werte aber wieder schnell auf das Ausgangsniveau.

Nach dem Schließen des Shutters stiegen alle Partialdrücke bis auf den von O₂ erheblich aber gleichmäßig an. Es zeigte sich dabei ein ähnlicher Verlauf wie im Versuch MS4, bei dem allerdings nur der Druck von H₂O und CO₂ anstieg. Die große aufgeplatzte Gasblase in der Mitte der erstarrten Probe (vgl. Abbildung 5.47) könnte in MS5 die Ursache für diesen schnellen Druckanstieg sein. Dies würde auch erklären, warum die detektierten Gaspartialdrücke nach der Hochtemperaturphase dem Verhältnis vor dieser Phase entsprachen. Die gemessenen Gase wären damit hauptsächlich freiwerdende Restgase gewesen, die bis zum Platzen der großen Gasblase unter der Schmelze zurückgehalten worden waren.



Abbildung 5.47: Probe MS5 nach der Bestrahlung. In der Mitte der aufgeschäumten Basaltglasschmelze hat sich ein Loch gebildet, das offensichtlich beim Aufplatzen einer großen Gasblase entstanden ist. Rechts im Glas ist die nicht geschmolzene Restmenge (54 Gew.%) des Granulats zu sehen. (Tiegel: Ø = 25 mm, Höhe = 30 mm)

Bei diesem Versuch war schon vor dem Belüften eine leichte, farbige Bedampfung auf der mittleren Höhe des Konus zu erkennen. Nach dem Belüften der Kammer wandelte sich diese in die schon beobachtete weißliche, matte Schicht um und breitete sich weiter auf den oberen zwei Dritteln des Konus und auf der Innenseite der Glaskuppel aus. Die Bedampfung schien diesmal stärker zu sein als bei den vorherigen Versuchen mit Mondstaub-Simulat.

Die Probe war wie im Versuch MS4 nur teilweise (43 Gew.%) geschmolzen. Die Schmelze war auch hier wieder stark aufgeschäumt, hatte den Tiegelrand dabei aber nicht überstiegen. Auf dem Boden der gekühlten Abschirmung gab es diesmal allerdings zahlreiche Basaltglasspritzer, die höchstwahrscheinlich mit der aufgeplatzten großen Gasblase in der Mitte der Probe zusammenhängen.

Eine Überprüfung der gesamten Probenmasse nach der Bestrahlung ergab, unter Annahme unveränderter Tiegelmasse, einen Massenverlust von 2,9 Gew.%. Die Auswertung eines Teils des entstandenen Basaltglases von MS5 mit der RFA (Abbildung 5.31 und Abbildung 5.32 in Kapitel 5.1.6) zeigte, wie schon bei den Proben von MS2 und MS4 zuvor, dass sich durch die Bestrahlung vor allem die volatilen Bestandteile (Na₂O, K₂O, P₂O₅) gegenüber dem

Al₂O₃-Anteil verringert hatten. Aber auch die stabileren Schmelzanteile wie SiO₂ und MgO wurden leicht reduziert. Allerdings hatte sich die Zusammensetzung von MS5 wie bei MS4 im Vergleich zu MS2 weniger stark verändert. Denn auch diese Probe war nicht ganz aufgeschmolzen und weniger homogen erhitzt worden.

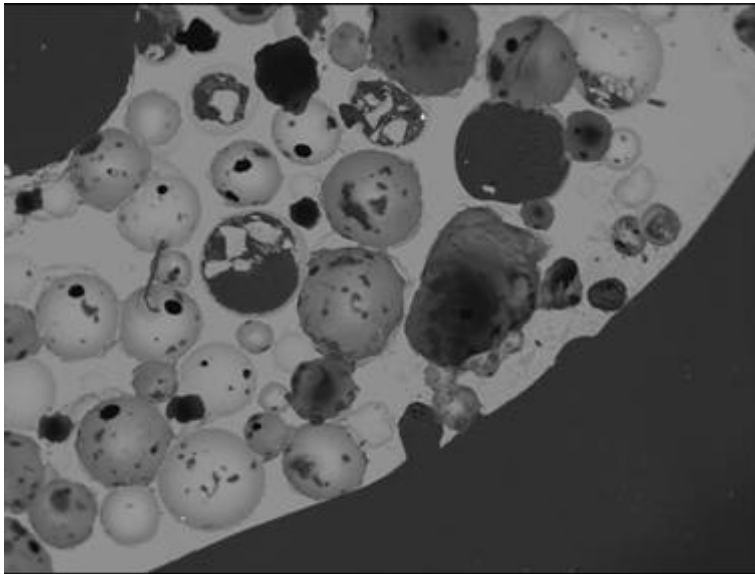


Abbildung 5.48: SE-Bild von Probe MS5c: Basaltglas mit zahlreichen, großen eingeschlossenen Gasblasen. (Bildbereich: 3 x 2 mm)

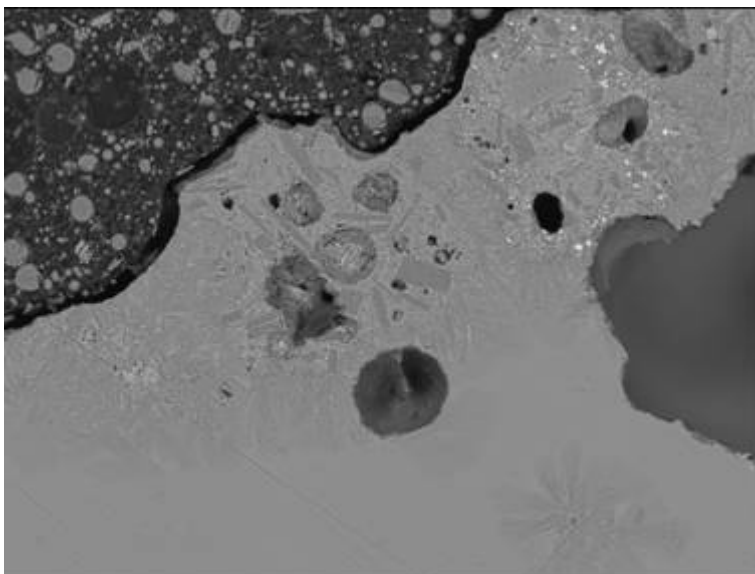


Abbildung 5.49: SE-Bild vom Probenquerschnitt MS5b: Übergangsbereich zwischen Basaltschmelze und den ersten sich ausscheidenden Mineralphasen. (Bildbereich: 3 x 2 mm)

Bei den Untersuchungen der präparierten Probenquerschnitte MS5b und MS5c wurden mit dem REM und der Elektronenstrahl-Mikrosonde neben dem Basaltglas und den Gasblasen (Abbildung 5.48) auch an wenigen Stellen auskristallisierte Bereiche (Abbildung 5.49, Abbildung 5.50) mit verschiedenen Mineralen entdeckt. Diese hatten sich entweder neu gebildet oder waren im unteren Bereich der Probe noch nicht ganz aufgeschmolzen.

Die EDX-Analysen des Probenquerschnitts MS5b zeigen, dass die bei der RFA entdeckte Reduzierung der volatilen Elemente lokal sehr unterschiedlich ausfällt. Die Werte für die weniger stark aufgeheizten, tieferen Bereiche der aufgeschmolzenen Probe weisen sogar leichte Anreicherungen an K und P auf. Mg, Al, Si und Ti sind überall angereichert, während die Fe- und O-Anteile leichte Rückgänge zeigen. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial liegen die Verlustwerte für Sauerstoff der Probe MS5 bei 5,4 bis 6,4 Atom.%.

Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde sollte über verschiedene Punktlinienvermessungen festgestellt werden, ob die Gase oder Dämpfe, die die Blasen gebildet hatten, Sauerstoff, Metalldämpfe (erwarte: Na, K, P) oder Suboxidgase (z.B. SiO) enthielten. In diesem Falle hätte es in der Schmelze um die eingelagerten Gasblasen durch Verdunstung zur Verarmung bzw. beim Abkühlen durch Kondensierung zu einer Anreicherung verschiedener Elemente kommen können - je nachdem wie schnell und intensiv die Wechselwirkungen

zwischen Schmelze und Gasphase abliefen. Wegen störender Oberflächeneffekte der Primär- bzw. Sekundär-Elektronen des Mikrosondenstrahls am direkten Rand der Gasblasen konnte jedoch kein verwendbares Ergebnis erzielt werden (Abbildung 5.53).

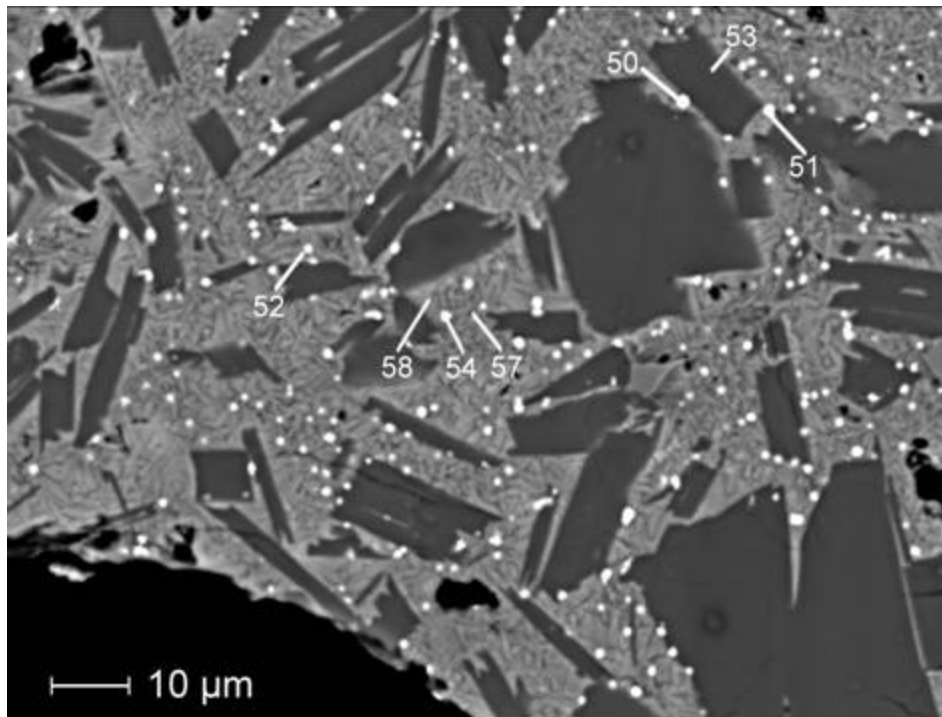


Abbildung 5.50: SE-Bild vom Probenschliff MS5c mit unterschiedlichen Mineralphasen. Z. B. 53 = Plagioklas, 57 und 58 = Pyroxen, 50, 51 und 54 = Eisenreiche Phasen (Mischanalyse).

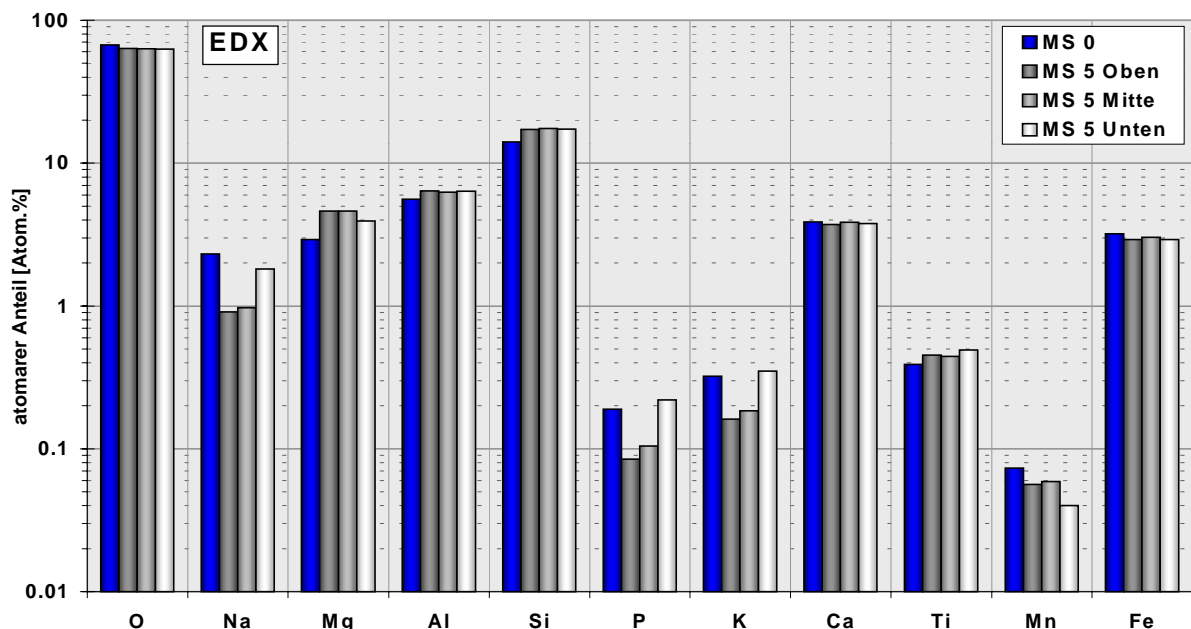


Abbildung 5.51: Elementare Zusammensetzung der Probe MS5, ermittelt durch EDX-Flächenanalyse über verschiedene Bereiche des Probenquerschnitts MS5b. Zum Vergleich wurde die Mittelung großflächiger EDX-Analysen einer unbehandelten Probe des Mondstaub-Simulats (MS0) angegeben.

Bei analogen Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde von der Schmelzoberfläche in die Basaltglasprobe hinein (Abbildung 5.54) zeigt sich, dass die Zusammensetzung der erstarrten Schmelze trotz der direkten Nähe zum Vakuum hin kaum variiert.

Im Bild Abbildung 5.50 ist ein holokristalliner-porphyrischer Abschnitt des Probenschnitts MS5c zu sehen, der sich im oberen mittleren Bereich der Schmelze befand. Dieser Bereich

wurde bei der Bestrahlung am heißesten. Links unten in der Abbildung erkennt man eine Gasblase (schwarz), die sich in der Schmelze durch freiwerdende Gase gebildet hat. Es sind keine der mehrfach vorkommenden Olivine zu sehen, die in der erstarrten Probe die größten Minerale bildeten und in der Regel kleine Spinelle enthielten. Die großen, balkenartigen, dunklen Plagioklase (z. B. Abbildung 5.50 Nr. 53) sind fast vollständig von den verschiedenen, später kristallisierten, kleinen Pyroxene (z. B. Abbildung 5.50 Nr. 57 und 58) umlagert. Die weißen fast punktförmigen Phasen sind sehr klein (Durchmesser: 1 µm und kleiner) und konnten wegen der beschränkten Auflösung der Elektronenstrahl-Mikrosonde nicht exakt vermessen werden.

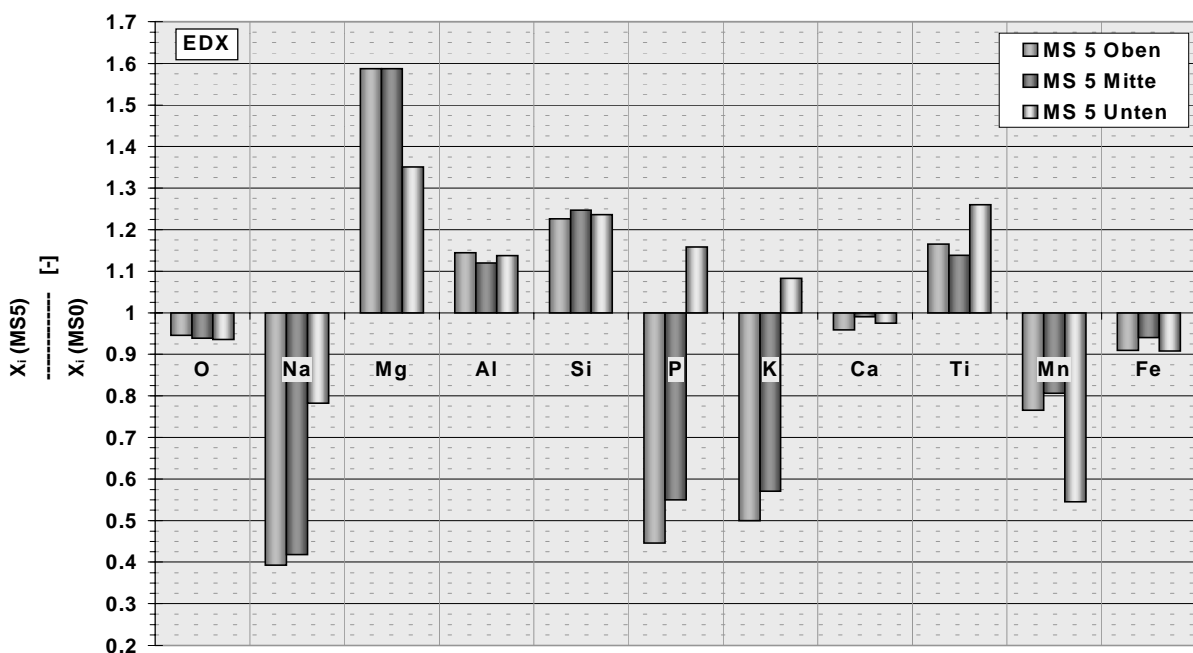


Abbildung 5.52: EDX-Analysen des Probenschliffs MS5b: Veränderung der elementaren Zusammensetzung an verschiedenen Stellen im Verhältnis zum Ausgangsmaterial (MS0). (X_i = atomarer Anteil in Atom.%)

Um Kalibrierungsfehler auszuschließen, wurden im Probenquerschnitt zum Vergleich verschiedene Minerale (Tabelle 5.6 und z. T. Abbildung 5.50: Messpunkt-Nr.: 4, 7, 46, 47, 48, 53, 56, 57, 58) vermessen. Da deren Gesamtsummen jeweils dicht bei 100 Gew.% lagen und die Mineralbestimmungen ebenfalls eindeutig waren, konnte man Fehler des Messsystems ausschließen.

In der Probe hatten mehrere der kleinen, hellen Phasen (vgl. Tabelle 5.6 Nr.: 1, 5, 6, 12, 50, 51, 52) einen sehr hohen Eisengehalt und eine überhöhte Gesamtsumme. Diese Bereiche hatten jedoch alle nur einen Durchmesser von 1 µm oder weniger. So war eine eindeutige Bestimmung von vornherein nicht zu erwarten, da das Auflösungsvermögen einer Elektronenstrahl-Mikrosonde auf 1 µm beschränkt ist. Deshalb zeigten die Messwerte der Punktanalysen alle mehr oder weniger Anzeichen für eine Überlagerung mit benachbarten Mineralen. Das wurde besonders leicht erkennbar, wenn neben einem geringen SiO_2 -Wert andere wichtige Oxide (Al_2O_3 , MgO) gleichermaßen leicht erhöht auftraten. Die Messungen bzw. die untersuchten Minerale sind in Tabelle 5.6 als Mischanalysen aufgeführt.

Einen faktischen Beweis für metallisches Eisen in der Probe konnte nur Analyse Nr. 1 belegen, deshalb kann eine Störung durch ein Artefakt (= Fremdkörper) zunächst nicht ausgeschlossen werden. Alle anderen Auswertungen (Tabelle 5.6 Nr.: 5, 6, 12, 50, 51, 52) können nach Datenlage dagegen einzeln betrachtet nur als Indiz gewertet werden, da deren Aussagekraft durch die offensichtliche Datenvermischung mit den Nachbarmineralen abgeschwächt wird. Die Häufigkeit und lokale Ausprägung der kleinen Phasen weisen jedoch darauf hin, dass sie beim Auskristallisieren und nicht durch das Schneiden oder Polieren nachträglich auf die Probe kamen. Sie wären sonst willkürlich über die Fläche des

Probenschnittes verteilt und müssten damit auch in der porigen Al_2O_3 -Keramik oder auf dem Basaltglas zu finden sein.

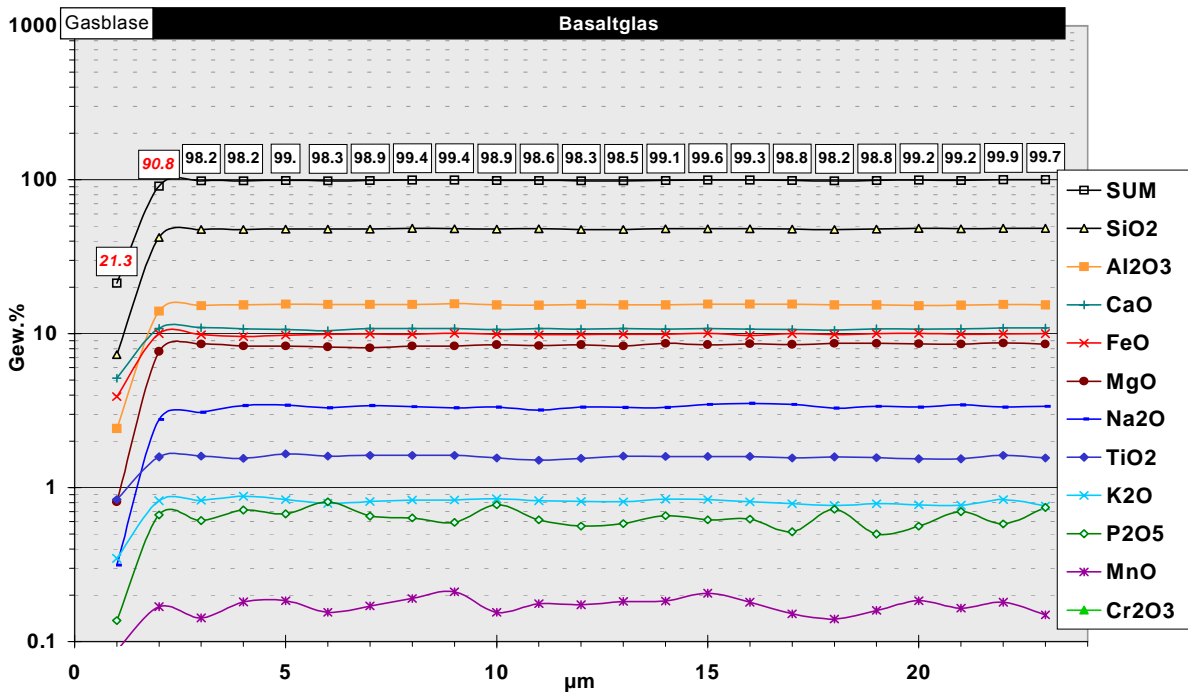


Abbildung 5.53: Linienuntersuchung mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (MS5c) über die erstarrte Schmelze, beginnend bei dem Loch einer Gasblase. Zu jeder Analyse ist die Gesamtsumme angegeben. Das Zusammensetzungsverhältnis des Basaltglases bleibt konstant bis auf übliche leichte Schwankungen. Oberflächeneffekte führen am Lochrand (Messungen bei 1 und 2 µm) zu Analysefehlern, die die Ergebnisse verfälschen bzw. unbrauchbar machen (Summe < 98 Gew.%).

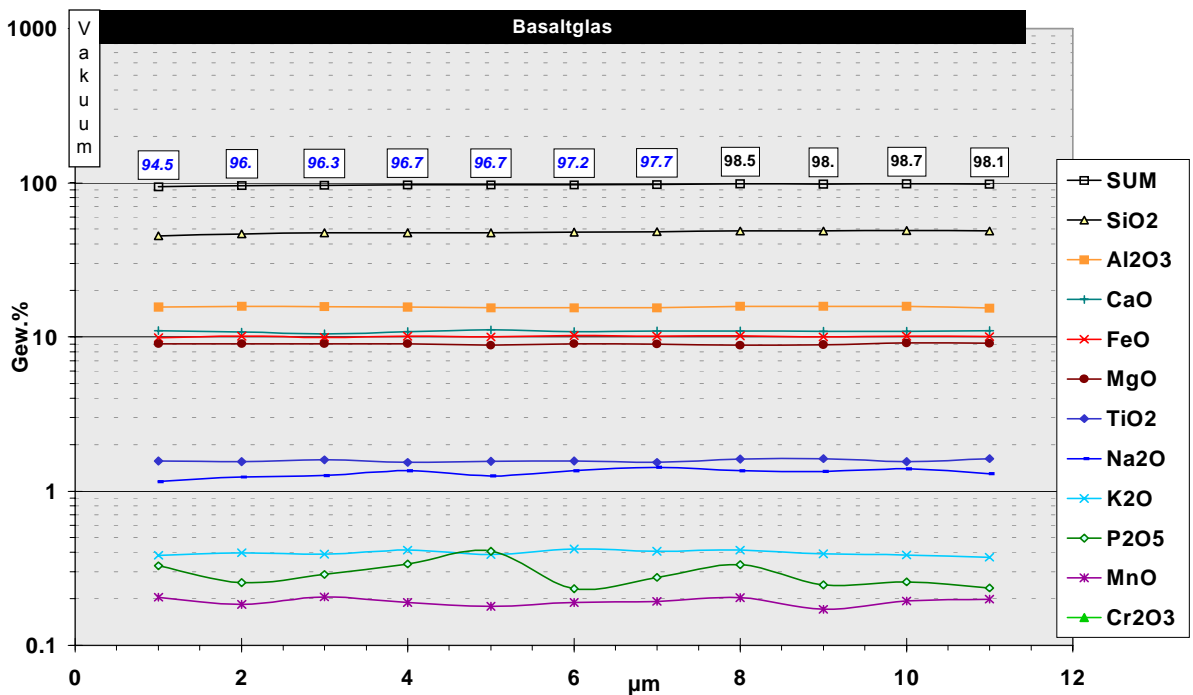


Abbildung 5.54: Linienuntersuchung mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (MS5c) des Basaltglases am Rand zur Oberfläche der erstarrten Schmelze. Das Zusammensetzungsverhältnis des Basaltglases bleibt wie in der Abbildung 5.53 relativ konstant. Auch hier führen Oberflächeneffekte am Probenrand zu Störungen, die die Analyseergebnisse beeinflussen (Summe < 98 Gew.%).

Die Daten der EDX-Analyse der Kühlfallenfolie mussten wegen einer Störung der Geräte-Software im Nachhinein verworfen werden. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass auf der Folie Natrium und Phosphor detektiert wurden.

Tabelle 5.6: Analysedaten der Elektronenstrahl-Mikrosondenuntersuchung vom Probenschnitt MS5c: Alle Angaben in Gew.%. Die unterstrichenen Analysen sind in Abbildung 5.50 markiert.¹¹

Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	NiO	Σ	Mineral	Detail-Info
1	0.06	0.1	0.06	11.75	112.52	0.05	0.0	0.0	0.0	0.02	124.6	Mischanalyse	Fe mit Chromit
2	0.17	49.85	0.52	0.01	39.91	1.47	5.09	0.21	0.05	0.0	97.3	Ilmenit	
3	19.29	2.44	8.14	0.33	53.91	0.27	4.15	3.66	1.41	0.07	93.7	Mischanalyse	mit Fe ³⁺ ?
4	40.34	0.03	0.02	0.02	15.39	0.22	42.79	0.23	0.02	0.18	99.2	Olivin	Fo17-Fa83
5	22.21	0.74	14.9	12.42	23.55	0.25	31.73	0.2	0.0	0.12	106.1	Mischanalyse	
6	43.0	2.91	23.42	0.04	22.06	0.16	1.87	9.76	3.87	0.0	107.1	Mischanalyse	
7	50.61	0.08	30.06	0.01	0.78	0.0	0.17	14.24	3.2	0.01	99.2	Plagioklas	An71-Al29
8	39.29	4.31	12.1	0.05	30.89	0.27	3.92	4.99	3.85	0.02	99.7	Mischanalyse	
9	0.39	7.67	16.76	8.99	52.76	0.4	7.37	0.34	0.02	0.02	94.7	Mischanalyse	Spinell-Mix
10	6.12	0.68	30.44	15.49	23.88	0.19	16.72	0.08	0.04	0.15	93.8	Mischanalyse	Spinell-Mix
11	0.19	1.14	30.56	20.05	29.25	0.42	12.2	0.25	0.0	0.13	94.2	Mischanalyse	Spinell-Mix
12	22.15	3.42	16.82	5.78	45.13	0.2	5.22	4.19	1.99	0.06	104.9	Mischanalyse	Fe?
42	14.9	4.99	10.27	0.34	59.25	0.28	6.22	2.67	1.55	0.06	100.5	Mischanalyse	Fe?
43	13.94	5.29	7.74	0.1	57.16	0.31	5.92	2.72	1.07	0.06	94.3	Mischanalyse	mit Fe ³⁺ ?
44	34.6	3.64	11.66	0.2	36.57	0.26	6.08	6.92	2.03	0.03	102.	Mischanalyse	?
45	15.15	5.84	8.41	0.19	60.74	0.38	5.24	2.73	2.04	0.04	100.7	Mischanalyse	Fe?
46	50.45	0.09	30.86	0.0	0.85	0.01	0.22	15.05	2.77	0.0	100.3	Plagioklas	An75-Al25
47	51.65	0.13	30.9	0.02	0.99	0.0	0.22	15.06	3.04	0.01	102.	Plagioklas	An73-Al27
48	51.18	0.09	31.48	0.0	0.76	0.01	0.2	15.05	2.81	0.0	101.6	Plagioklas	An75-Al25
49	31.06	3.94	10.32	0.09	40.8	0.29	5.03	5.83	2.34	0.04	99.7	Mischanalyse	
50	30.79	4.09	16.91	0.55	41.29	0.2	2.8	6.65	2.36	0.04	105.7	Mischanalyse	Fe?
51	24.14	5.73	8.32	0.22	54.96	0.31	6.61	4.42	1.57	0.04	106.3	Mischanalyse	Fe?
52	30.97	4.87	13.77	0.3	47.4	0.22	5.51	5.84	2.06	0.02	111.	Mischanalyse	Fe?
53	52.28	0.24	27.8	0.02	1.42	0.0	0.53	13.24	3.96	0.01	99.5	Plagioklas	An65-Al35
54	35.35	3.81	10.55	0.33	34.95	0.28	7.85	7.31	1.5	0.0	101.9	Mischanalyse	
55	10.19	5.7	9.2	0.12	64.21	0.31	6.67	2.2	0.96	0.1	99.6	Mischanalyse	Fe?
56	48.6	2.72	9.81	0.02	15.62	0.32	8.08	11.69	1.72	0.0	98.6	Pyroxen	
57	46.35	2.66	12.49	0.05	16.62	0.26	8.37	11.69	1.71	0.0	100.2	dunkles Pyroxen	Augit?
58	50.88	2.2	13.97	0.0	12.07	0.19	5.63	10.28	3.11	0.01	98.3	helles Pyroxen	Augit?

5.2 Bilanz der Versuchs- und Untersuchungsergebnisse

Bei der Auswertung der Experimente wurden mehrere Hinweise für eine solarthermische Pyrolyse des untersuchten Mondstaub-Simulats gefunden, durch die Sauerstoff freigesetzt wurde. Sowohl die Ergebnisse der Gasanalysen als auch die der mineralogischen Untersuchungen enthielten entsprechende Indizien mit unterschiedlicher Beweiskraft. Tabelle 5.7 gibt einen Überblick über die Aussagekraft der gefundenen Hinweise dieser Untersuchungen. Die Wertung schätzt dabei grobe die Qualität des Messverfahrens und die Möglichkeit für eine Fehlinterpretation der vorliegenden Daten ab. Wie zu sehen ist, konnten keine gegenteiligen Hinweise gefunden werden, so dass in der Summe der vorliegenden Untersuchungsergebnisse von einer Sauerstofffreisetzung und damit von einer Pyrolyse des Mondstaub-Simulats ausgegangen werden kann.

Um zu den Resultaten zu kommen, mussten bei der Gasanalyse der einzelnen Versuche die Ursachen für die beobachteten Verläufe der Gaspartialdrücke geklärt werden. Die damit

¹¹ Fo17-Fa83 = Olivinmineral mit 17 % Forsterit- und 83 % Fayalitanteil; Spinellmix = Mischphase der Spinellgruppe; An71-Al29 = Plagioklas mit 71% Anorthit- und 29 % Albitanteil

verbundenen Reaktionen und Effekte, die sich hinter den Messwerten der Gasanalyse verbergen und mit einer eventuellen Sauerstoffausbeute zusammenhängen, werden in dem nachfolgenden Abschnitt noch einmal aufgeführt und diskutiert. Hierbei sind Vergleiche zwischen den verschiedenen Bestrahlungen und insbesondere den Versuchen mit den Referenzproben sehr nützlich.

Tabelle 5.7: Aussagekraft der verschiedenen Analysemethoden für die Freisetzung von Sauerstoff aus Mondstaub-Simulat bei den Bestrahlungsexperimenten.

(Aussagekraft: - keine Daten, 0 kein Hinweis, X mögliches Indiz, XX erster Hinweis, XXX deutlicher Hinweis, XXXX eindeutiger Nachweis)

Versuch	Aussagekraft der Analysemethoden					
	QMS Gas / O ₂	RFA Probe	REM (Bild) Probe	EDX Probe	EMPA Probe	REM / EDX Kühlfallenfolie
MS1	XXX	-	XX	-	XX	X
MS2	XXX	X	XX	XX	-	XX
MS4	XX	X	XX	X	0	X
MS5	XXX	X	XX	XX	XXX	-

Analog wird im darauffolgenden Unterkapitel eine Bilanz der mineralogischen Untersuchungen (REM, EDX, Elektronenstrahl-Mikrosonde) der Proben und der Kühlfallenfolien gezogen.

5.2.1 Untersuchungsbilanz der Temperaturverläufe und Gasanalysen

Die Pyrolyseversuche mit Mondstaub-Simulat lassen sich in zwei Gruppen einordnen. Die ersten zwei Proben MS1 und MS2 wurden vollständig aufgeschmolzen, während bei den letzten beiden MS4 und MS5 ein größerer Anteil an Restgranulat übrig blieb. Das Restgranulat erschwerte die Gasanalyse, da dieses noch in der Hochtemperaturphase kontinuierlich ausgaste und damit größere Mengen der störenden Restgase freisetzte. Effekte der Anlage und Reaktionen in den bestrahlten Proben lassen sich deshalb deutlicher an den Verläufen der Gasanalysen der komplett geschmolzenen Proben erkennen.

Um die Verhältnisse beim Ausheizen der Restgase besser abschätzen zu können, enthält Tabelle 5.8 einige wesentliche Daten zu den gemessenen Druckwerten der Ausheiz-Peaks der Vorheiz- und Hochtemperaturphase. Dazu wurden ein Versuch ohne Probe und zwei mit unterschiedlich großen Mengen an Mondstaub-Simulat miteinander verglichen.

Die vorliegenden Daten in Tabelle 5.8 zeigen deutlich, dass mit der Probenmenge auch die Restgasmenge ansteigt. So verringerte sich im Experiment MS5 mit der größten Probenmenge der Druck trotz 20 Minuten andauernden Vorheizens (sonst 15 Minuten) nicht nachhaltig. Der Kammerdruck konnte bei diesem Versuch wegen der großen Restgas-mengen in der Probe nicht einmal die halbe Höhe des Ausgasungs-Peaks unterschreiten. Die Saugleistung der Diffusionspumpe war dafür offensichtlich zu gering.

Tabelle 5.8: Dauer und Druckverhältnis der Ausheiz-Peaks verschiedener Experimente

(* Die Halbwertsbreite definiert sich über den vor der Bestrahlung herrschenden Basisdruck und die Höhe der Ausheiz-Peaks)

	Probe		Halbwertsbreite* der Ausheiz-Peaks		Verhältnis zwischen Peak-Höhe und Basisdruck	
	Masse	max. Temp.	Vorheizphase	Hochtemperatur- phase	Vorheizphase	Hochtemperatur- phase
	[g]	[°C]	[s]	[s]	[-]	[-]
leerer Probenträger	-	800	287	7 s	1,2	2,1
MS1	0,72	1560	251 s	22 s	4,2	17,1
MS5	7,86	1580	> 571 s	56 s	5,4	6,9

Schon in der Vorheizphase wiesen die aufgezeichneten und ausgewerteten Daten der Proben­temperatur und der Gasanalyse interessante Verhaltensweisen auf. Neben den sehr auffälligen Ausheiz-Peaks zeigte auch der Verlauf der einzelnen Gase wiederkehrende Muster. So wurde bei allen Versuchen eine auffällige Abnahme des Sauerstoffpartialdruckes festgestellt, sobald die Bestrahlung bzw. die Vorheizphase begann. Auf der anderen Seite wurde der Ausheiz-Peak am Anfang der Bestrahlung, wie das QMS zeigte, vor allem durch eine Partialdruckerhöhung der übrigen untersuchten Gase (Ar, H₂O, N₂, CO₂, O) gebildet. Ein ähnliches Verhalten wurde bei den Gaspartialdrücken zu Beginn der Hochtemperaturphase beobachtet. Hier stieg jedoch in der Regel auch der Partialdruck des O₂ mit an. An Hand der Referenzversuche konnte der Unterschied zwischen freiwerdenden O₂ durch Pyrolyse und O₂-Auf­treten durch Ausgasung in der Anlage während der Hochtemperaturphase dokumentiert werden. Dazu wurden die ermittelten O₂-Partialdrücke dieser Versuche in einem Diagramm (Abbildung 5.55) zusammengestellt. Für den Vergleich wurde der Basisdruck vor der Hochtemperaturphase bei allen Versuchen auf 10⁻⁷ mbar normiert. Im Versuch ohne Probe und mit CaO ist ein Ausheizverhalten mit unterschiedlich hohen Ausheiz-Peaks zu sehen. Da der Versuch mit SiO₂ zuvor über Nacht nachhaltig abgepumpt und vor der eigentlichen Hochtemperaturphase schon kurzzeitig bei hohen Temperaturen (1175 °C) ausgeheizt worden war, trat bei diesem Versuch kein weiterer hoher Ausheiz-Peak des O₂ auf. Auf der anderen Seite ist aber bei hohen Temperaturen ein leichter Anstieg des O₂ zu erkennen, der auf eine leichte Freisetzung des Gases durch Pyrolyse hinweist. Im Versuch mit ZnO steigt der O₂-Partialdruck durch die Pyrolyse­reaktion sogar sehr deutlich und rapide um das 1000-fache an.

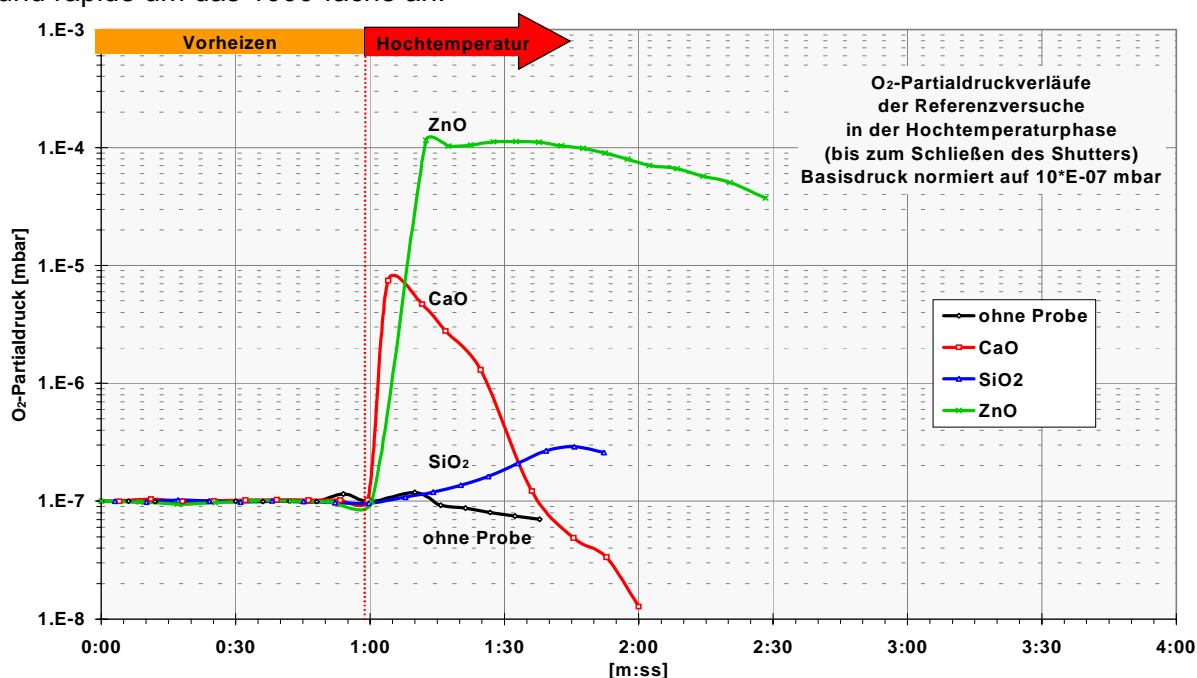


Abbildung 5.55: Verlauf der O₂-Partildrücke der Referenzversuche in der Hochtemperaturphase. Für den Vergleich wurde der Basisdruck aller Experimente auf 10⁻⁷ mbar normiert. Die Versuche ohne Probe und mit CaO weisen Ausheizverhalten mit unterschiedlich hohen Ausheiz-Peaks auf, während die Versuche mit SiO₂ und ZnO ein Freisetzen des Gases registrieren, das auf Pyrolyse­reaktionen zurückgeführt werden kann.

Die Höhe der Partialdrücke von N₂, Ar und O₂ hingen offensichtlich von der Gasmenge ab, die durch die zahlreichen Dichtungen in die Anlage gelangte. Zwar änderten sich diese Partialdrücke durch die Bestrahlung (Ausheizen, Gasreaktionen), doch nach Schließen des Shutters strebte ihre Druckkurve immer wieder in einem asymptotischen Verlauf das Niveau an, das vor Beginn der Bestrahlung herrschte.

Der beobachtete Zuwachs des CO₂-Anteils in beiden Bestrahlungsphasen, der bei allen Versuchen beobachtet wurde (vgl. z.B. Abbildung 5.12 oder Abbildung 5.20), beweist, dass CO₂ nicht nur ausgeheizt wurde, sondern auch durch Reaktionen entstanden sein musste. Durch die Hitze konnten dabei auf den bestrahlten Oberflächen z. B. die Reste von

Reinigungsmitteln (Ethanol, Aceton) oder die technischen Öle der Vakuumpumpen verbrannt sein (vgl. Kapitel 3.2.2), die auch im Massenspektrum des QMS als Anlagenbackground gefunden wurden. Die Veränderungen des CO₂-Partialdrucks korrelierte allerdings nicht mit der Verringerung des O₂. In welchen Mengen Sauerstoff innerhalb der Anlage verbraucht wurde bzw. reagierte, war nicht genau definierbar. Die Tatsache, dass O₂ verbraucht wurde, war allerdings offensichtlich. Welche Reaktionen dafür verantwortlich waren, ließ sich mit den gewonnenen Daten und den Rahmenbedingungen der Messung jedoch nicht klären. Genauer dazu wird noch in Kapitel 0 diskutiert. Eine Schwierigkeit bereitete hierbei vor allem der ermittelte O-Partialdruck. Seine Werte unterlagen auch bei niedrigen Temperaturen einer auffälligen Korrelation zu p_{H_2O} und p_{CO_2} . Da O selbst kein Restgas ist, scheinen die Werte nicht völlig von $p_{^{16}O(H_2O)}$ - und $p_{^{16}O(CO_2)}$ -Anteilen bereinigt zu sein. Dieses Problem wurde schon in Kapitel 4.3.2 besprochen und hängt mit dem größeren Fehler der Kalibrierungskurve zusammen.

Eine andere mögliche Erklärung für den Verbrauch von Sauerstoff in der Vakuumkammer wäre eine Oxidation der intensiv bestrahlten Aluminiumoberflächen. Damit diese gut reflektierten, wurden sie vor der Bestrahlung gründlich gereinigt, so dass O₂ beim Aufheizen mit dem freiliegenden Aluminium reagieren konnte. Schon bei den Vorversuchen wurde eine solche verstärkte oberflächliche Oxidation trotz Vakuum (ca. 1 mbar) unter anderem an den eigentlich passivierten Oberflächen der Probenträger aus Tantal und Molybdän beobachtet. Die Temperaturbeobachtungen und die Gasanalysen zeigten außerdem, wie auch in Abbildung 5.56 zu sehen ist, dass die Proben bei den Versuchen mit Mondstaub-Simulat zunächst i. d. R. bei Temperaturwerten um den theoretische definierten Wert von 1261 °C durchgehend schmolzen. Durch das schnelle Aufheizen konnte die lange Taktung der IR-Kamera den Temperaturverlauf und damit wichtige Temperaturmarken, wie die Schmelztemperatur, nicht genau festhalten. Auf den IR-Bildern erreichte die obere Schmelzschicht bei MS1 sogar Temperaturenwerte über 1300 °C. Wahrscheinlich kam es dort durch die Schmelzvorgänge in tieferen Bereichen der Probe zur lokalen Überhitzung. Der Verlauf der Partialdruckwerte bei MS5 ist dagegen auf Grund der großen Probenmenge und dem größeren Restgasanteil sehr komplex und lässt sich dadurch schlechter interpretieren.

Ab etwa 1425 °C setzte bei diesen Versuchen (vgl. einzelne Experimente und Abbildung 5.56) ein starker Anstieg des O₂-Partialdrucks ein, der gegen den asymptotisch absinkenden Trend der anderen beobachteten Gaspartialdrücke verlief und damit eine deutliche Freisetzung von O₂ anzeigte. Ein Vergleich mit den Referenzversuchen (Abbildung 5.55) (ohne Probe, CaO, SiO₂ und ZnO) zeigt, dass dieser Sauerstoff von dem bestrahlten, basaltischen Mondstaub-Simulat und nicht aus der Anlage oder dem Probenträger stammte.

Mit Beenden der Hochtemperaturphase bzw. mit Schließen des Shutters und Abkühlen der Probe sank als Folge des Abbruchs der Pyrolysereaktion der O₂-Partialdruck i. d. R. rapide um mehr als eine ganze Dekade. Der Partialdruck fiel bei den Versuchen mit Mondstaub-Simulat so schnell ab, dass von einem Sauerstoffverbrauch in der Anlage ausgegangen werden muss. Ursache dafür sind eventuell Rückreaktionen bzw. Oxidationsprozesse mit der noch heißen Probe. Dadurch wurde ein Sauerstoffpartialdruck erreicht, der unter dem Niveau vor der Bestrahlung lag. Danach folgte durch Eindringen von Leckagegas ein langsamer, asymptotischer Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks.

Dieses Absinken und das nachfolgende langsame Ansteigen des Sauerstoffpartialdrucks zeichnete sich zwar bei allen Versuchen ab, war allerdings bei den Proben aus Mondstaub-Simulat erheblich intensiver. Der Anstieg des O₂-Partialdruckes in der Abkühlphase lässt sich am einfachsten mit atmosphärischem Sauerstoff begründen, der auch noch durch die Dichtungen einströmte. Dafür spricht auch das ähnlich verlaufende Verhalten von N₂ und Ar, deren Partialdrücke nach dem Experiment stets wieder das gleiche Niveau anstrebten, wie es vor der Bestrahlung herrschte. Die Bestrahlung bewirkte bei diesen Gasen nur einen verhaltenen Anstieg der Partialdrücke, was sich durch das Aufwirbeln von Restgasen beim Ausheizen erklären lässt. Wasser dagegen, das aufgrund seiner Dipolwechselwirkung hauptsächlich von den Wänden der Anlage stammt, wurde durch die Bestrahlung effektiv ausgeheizt und hatte nach dem Experiment einen deutlich reduzierten Partialdruck.

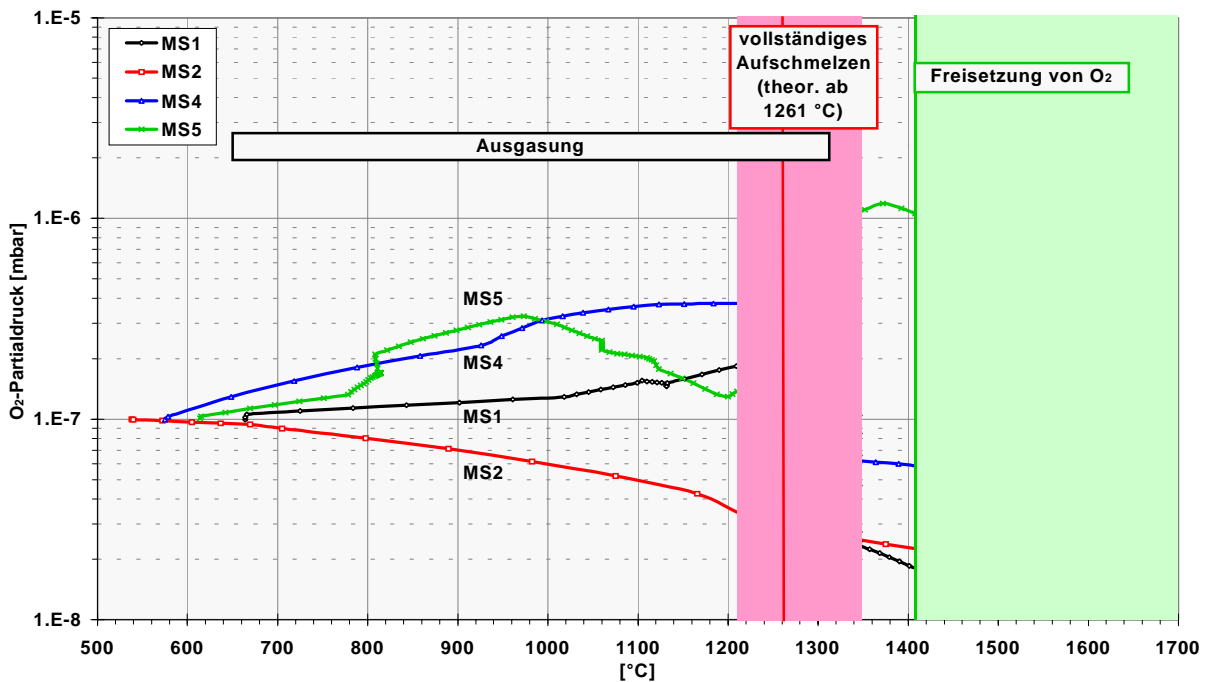


Abbildung 5.56: Verlauf des O_2 -Partildrucks in der Hochtemperaturphase in Abhängigkeit der Temperatur der Versuche mit Mondstaub-Simulat. Für den Vergleich wurde der Basisdruck aller Experimente auf 10^7 mbar normiert. Bis 1200 – 1300 °C sind die Ausgasungs-Peaks zu sehen. Um den rot markierten Bereich bzw. um den theoretischen Wert von 1261 °C stagniert der Temperaturanstieg (außer bei MS2) kurzzeitig, was auf das vollständige Aufschmelzen der Proben hinweist. Über 1400 °C steigen die O_2 -Partildrücke wieder deutlich an und zeigen die Freisetzung von O_2 an. (Um den zeitlichen Verlauf des Experimentes zu dokumentieren, haben die berechneten Datenpunkte aller Linien 1 s Abstand.)

Eine theoretisch ebenfalls denkbare Quelle für Sauerstoff stellen Gleichgewichtsreaktionen dar, die bei hohen Temperaturen O_2 binden und bei niedrigen entsprechend freisetzen. In Kapitel 3.2.2 wurde dazu das Verhalten von NO diskutiert, das entsprechende Reaktion aufweist. Auch wenn die geringe Reaktionswahrscheinlichkeit des Gases dagegen spricht, konnte sie vorab nicht ausgeschlossen werden. Bei einem Vorversuch wurde deshalb der Massenpartialdruck 30 u während der Bestrahlung gemessen. Es konnte jedoch keine Korrelation zwischen der Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks und einem Anstieg von NO festgestellt werden. Vielmehr zeigt der Verlauf der NO-Kurve das Ausheizverhalten anderer reaktionsträger Restgase wie z. B. Ar. Der Partialdruck von NO blieb dabei immer mindestens eine halbe Zehnerpotenz unter dem von Sauerstoff. Selbst wenn ein passendes Druckverhalten vorläge, würde dies auf keinen Fall relevante Verluste von O_2 ausreichend erklären.

Anzumerken ist, dass NO im QMS auch als Kreuzprodukt bei der Ionisierung von N_2 und O_2 entsteht, und daher immer bei der Detektion der beiden Gase mitregistriert wird.

5.2.2 Mineralogische Untersuchungen

Die bestrahlten Proben aus Mondstaub-Simulat und die Kühlfallenfolien wurden mit den erwähnten mineralogischen Analyseverfahren (REM, EDX, RFA, Elektronenstrahl-Mikrosonde) auf einen möglichen Sauerstoffverlust hin untersucht. Es zeigte sich, dass diese unübliche Aufgabenstellung nur begrenzt umgesetzt werden konnte. Trotzdem konnten mehrere plausible Indizien für Reduzierungen in der Probe und Freisetzung von Sauerstoff gefunden werden.

Alle Proben aus Mondstaub-Simulat waren hauptsächlich zu Basaltglas mit auffällig vielen Gasblasen erstarrt. Die durchgehend aufgeschmolzenen Proben MS1 und MS2 waren bis auf vereinzelte, kleine Kristalle (Plagioklase), ausschließlich zu Basaltglas erstarrt. Die Abkühlrate dieser Schmelzen (Tabelle 5.3) war offensichtlich zu hoch für Kristallisationen.

Durch ihre größere Gesamtmasse von Mondstaub-Simulat und Schmelztiegel speicherten die beiden Proben MS4 und MS5 entsprechend mehr Wärmeenergie. Um die keramischen Tiegel vor zu hohen Temperatursprüngen zu schützen, wurde außerdem die Strahlleistung gegenüber den beiden ersten Versuchen langsamer zurückgefahren. Die Abkühlraten am Ende der beiden letzten Versuche fielen deshalb insgesamt sichtlich geringer aus.

Der geschmolzene Anteil dieser beiden Proben bestand zwar ebenfalls hauptsächlich aus Basaltglas, enthielt aber an vereinzelt Stellen an den Rändern oben und unten Bereiche mit verschiedenen Mineralen. Die Auswertungen der Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde des Probenquerschnitts MS5c (vgl. Abbildung 5.50 und Tabelle 5.6) ergaben, dass sich in diesem Probenbereich wie in Basalt üblich große Mengen Olivine, Plagioklase und Pyroxen sowie in geringerer Anzahl Ilmenit und Chromit gebildet hatten. In den meisten Olivinen waren zudem kleine Spinellkristalle eingebettet. Der Fund von vielen, kleinen, Fe-reichen, O-verarmten und sehr wahrscheinlich metallischen Phasen im auskristallisierten Probenbereich, kann als ein weiteres Indiz für eine Pyrolyse gewertet werden, durch die ein Anteil des Eisens in der Schmelze vollständig reduziert wurde. Die zahlreichen Körner waren im oberen Zentrum und damit der heißesten Zone der Schmelze gefunden worden; einem Gebiet mit vollends ausgebildeten Mineralphasen.

Die Ergebnisse der RFA (Abbildung 5.31, Abbildung 5.32) wie auch die EDX-Untersuchungen (Abbildung 5.57) der verschiedenen Probenquerschnitte weisen vor allem eine Verringerung der volatilen Elemente Natrium, Kalium und Phosphor nach. Aluminium, Magnesium und Silizium sind dafür angereichert. An der Probenoberfläche erreichte die Reduzierung des Na-Anteils lokal Werte von bis zu 71 %, die des K-Anteils bis zu 68 % und die des P-Anteils noch bis zu 61 %.

Im Vergleich zum Ausgangsmaterial zeigten die EDX-Analysen außerdem eine lokale Verringerung des Sauerstoffanteils in den bestrahlten Proben (Abbildung 5.57 und Abbildung 5.58) um 1,4 bis 6,6 %. Als hinreichender Beweis für die Abgabe von reinem Sauerstoff kann dies jedoch nicht gewertet werden, da der Sauerstoffverlust der Proben mit einem Verlust an z. B. Kationen wie Na^+ und K^+ einherging, an die es gebunden sein könnte. Es ist sogar wahrscheinlich, dass ein Teil des Sauerstoffs so - also über Dämpfe einfacher Metalloxide bzw. Suboxide - die Probenschmelze verlassen hat.

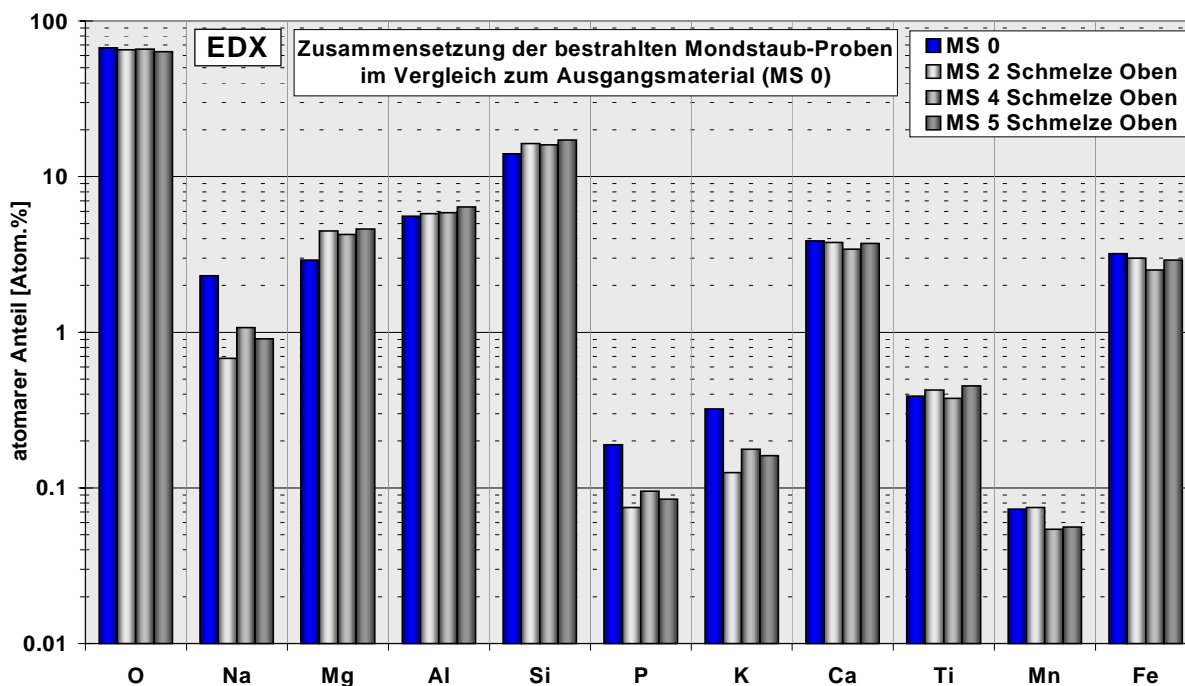


Abbildung 5.57: EDX-Analyse: Vergleich der elementaren Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (MS0) mit den am stärksten erhitzten Bereichen der Proben MS2, MS4 und MS5b.

Wie die EDX-Analysen und die Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde zeigen, gibt es innerhalb der Proben lokale Abweichungen in der Zusammensetzung, die auf

Temperaturunterschiede und Verdampfungsverluste zurückgeführt werden können. So ist die Änderung der Konzentration im oberen heißesten Bereich der Proben jeweils am stärksten.

Mit verschiedenen Analysemethoden wie EDX-Mapping und Punktlinienvermessung mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurde untersucht, ob die Gase oder Dämpfe, die die Blasen in den Schmelzen gebildet haben, Sauerstoff, Metalldämpfe von Natrium, Kalium und Phosphor oder Suboxidgase (z.B. SiO) enthalten haben könnten. An den Innenwänden der Glasblasen wurde dazu nach Beweisen für eine etwaige Verarmung der entsprechenden Elemente durch Ausdampfung oder Kondensierung beim Abkühlen gesucht. Störende Oberflächeneffekte bei den Wechselwirkungen mit dem Analysestrahl ließen jedoch kein eindeutiges Ergebnis zu (vgl. Abbildung 5.26 bzw. Abbildung 5.53). Analoge Punktlinienuntersuchungen von der Schmelzoberfläche in die Basaltglasprobe hinein mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde zeigen, dass die erstarrte Schmelze auch direkt an der Oberfläche zum Vakuum hin keine auffälligen Schwankungen in der Zusammensetzung aufweist.

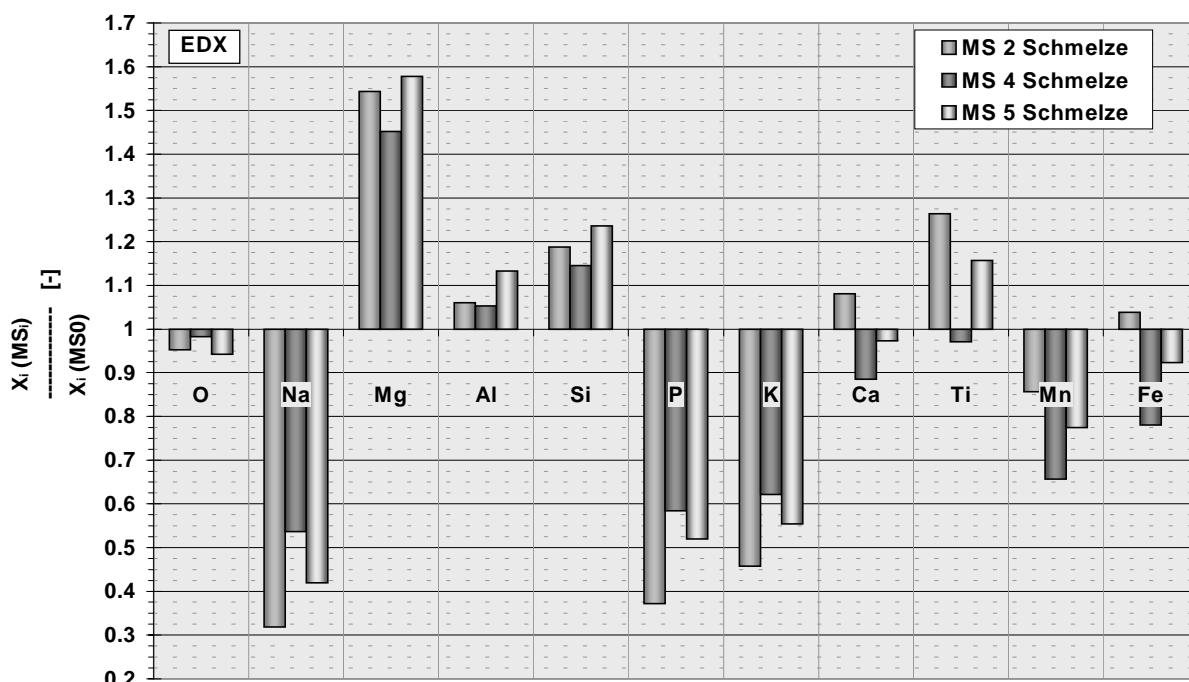


Abbildung 5.58: EDX-Analysen der Probe MS5: Veränderung der elementaren Zusammensetzung (in Atom.%) an verschiedenen Stellen im Verhältnis zum Ausgangsmaterial (MS0). (X_i = atomarer Anteil in Atom.%)

Trotz der geringen Konzentration der leicht flüchtigen Elemente (Na_2O : 2,7 Gew.%, K_2O : 0,82 Gew.%, P_2O_5 : 0,66 Gew.%) im Mondstaub-Simulat ließ sich, außer bei MS4, eine nachweisbare Bedampfung auf den Kühlfallenfolien feststellen (vgl. Tabelle 5.4 bzw. Tabelle 5.5). Neben der Bedampfung wurden außerdem kleine Schmelzspritzer auf den Folien gefunden, die offensichtlich von den heißen Proben stammten.

5.3 Verhalten verschiedener Komponenten der Anlage

Für eine mögliche spätere Anwendung eines solarthermischen Pyrolyseverfahrens waren neben den chemischen Prozessen und Produkten auch unterschiedliche verfahrenstechnische Aspekte von Interesse. Deshalb wurden neben den Proben auch verschiedene wichtige Komponenten des Aufbaus beobachtet. Vor allem die Glaskuppel, die verwendeten Probenhalter und die Kühlfalle wurden hierbei harten Bedingungen ausgesetzt, wie hohen Temperaturen, Bedampfung und chemischen Reaktionen.

5.3.1 Glaskuppel

Die verwendete Glaskuppel aus DURAN[®] war ein sensibles Bauteil des Versuchsaufbaus, das vor allem bei Vortests durch Überhitzung und Temperaturspannungen zersprang. Im Laufe der Experimente konnte das Glasbruchrisiko durch viele Verbesserungen gesenkt werden. Wesentliche Details hierzu sind schon ausführlich im Kapitel 3.5 über den Versuchsaufbau diskutiert worden.

Problematisch bei der kontaktlosen Temperaturmessung der Glaskuppel mit einem Pyrometer war, dass zur Oberflächenabstrahlung noch Emissionen aus dem Glasinneren kamen. So war bei einem Bestrahlungsexperiment das Glas sogar lokal geschmolzen, obwohl das Pyrometer nur 425°C anzeigte und damit unter der höchsten Anwendungstemperatur des Glases von 500 °C lag. Deshalb wurde unter diesen Versuchsbedingungen für die letzten Experimente eine Höchstgrenze von 250 °C festgesetzt. Bei höheren Spitzentemperaturen im Glas traten immer wieder zu hohe Temperaturunterschiede und damit entsprechende innere Verspannungen auf, durch die das Glas letztendlich sprang. Durch die hohe thermische Abstrahlung der heißen Probe und der Lichtabsorption des Glases sowie der fehlenden Konvektion im Vakuum wurde dabei offensichtlich die innere Seite des Glases stark aufgeheizt, während die Außenseite auf niedrigerem Temperaturniveau blieb. Eine Materialbelastung, die durch die geringe Wärmeleitfähigkeit von DURAN[®] sowie die erhebliche Glasdicke der Kuppel (11 – 12 mm) verstärkt wurde. Um die thermisch bedingten Spannungen im Glas zu verringern, wurde die Strahlverteilung angepasst und für die Abkühlung mehrere Minuten eingeplant. Zu Beginn der Abkühlphase heizte der Strahl außerdem bei ca. 10 % Shutter-Öffnung das Glas leicht nach.

Glasbruch beeinträchtigte die Experimente bzw. deren Auswertung nur zweimal. Obwohl fünf Glaskuppeln zerstört wurden, waren die anfallenden Gesamtkosten im Endeffekt deutlich niedriger als der Preis einer einzigen vergleichbaren Kuppel aus Quarzglas. Eine langandauernde Bestrahlung der Proben, die sicher interessant gewesen wäre, wurde allerdings vor allem wegen der Probleme mit der Borosilikatglaskuppel vermieden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die verwendete Glaskuppel aus DURAN[®] für Bestrahlungen im Sonnenofen auch mit kurzzeitig hohen Intensitäten (bis ca. 2 min) gut geeignet und kostengünstig ist. Es müssen aber entsprechende Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden. Bei einer erheblich teureren Kuppel aus Quarzglas wären allerdings die verschiedenen Einschränkungen der Versuchsbedingungen und eine strikte Temperaturüberwachung wie beim verwendeten DURAN[®] nicht nötig gewesen.

5.3.2 Probenhalter

Die zwei verwendeten hochtemperaturbeständigen Probenhaltertypen - metallische Drahtträger für Pelletproben und keramische Tiegel für Pulverproben (vgl. Kapitel 4.1) - hatten verschiedene Vor- und Nachteile, die hier nochmals erörtert werden.

Probenhalter aus Molybdän und Tantal

Die bei den Vorversuchen benutzten Probenhalter aus Molybdän und Tantal verhielten sich bei den Bestrahlungen zum Teil sehr unterschiedlich. Einige Proben (MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃), die nach der Bestrahlung nur leichte Sinterungserscheinungen aufwiesen, zeigten keine auffälligen Wechselwirkungen mit den beiden Metallträgern.

Ähnlich neutral verhielten sich die Tantaldrähte auch bei mineralischen Proben, die bei den Versuchen zur Chondren-Bildung bestrahlt wurden. Die Schmelze erstarrte bei den kurzen Flash-Heating-Experimenten an den Drähten (Abbildung 5.59) und griff die Träger unter Hochvakuum (< 10⁻³ mbar) nicht an. Die oberflächliche, passivierende Oxidschicht schützt die hochschmelzenden Metalle hier vor Reaktionen.

Bei einem identischen Versuch unter Grobvakuum (ca. 1 mbar) reagierte der vorhandene Sauerstoff in der Anlage allerdings stark mit dem aufgeheizten Tantal und führte bei einigen Trägern sogar zur vollständigen Zerstörung (Abbildung 5.60). Außerdem zeigten Untersuchungen, dass die Proben Kontaminationen mit zahlreichen, kleinen Tantaloxidkörnern aufwiesen (Abbildung 5.61).

Im Gegensatz zu den chondrischen Proben zeigte die basaltische Schmelze des Mondstaub-Simulats eine deutliche Wechselwirkung mit den verwendeten Tantalträgern. Je höher die

Temperatur (höchste Proben­temperatur dieser Vorversuche 1640 °C) der Probenschmelze wurde, desto stärker wurde das Metall angegriffen bzw. aufgelöst (Abbildung 5.62). Einige Proben zersetzten ihre Tantal­tiegel sogar fast vollständig. Da diese Auflösung und die damit verbundenen störenden Reaktionen schon ab Proben­temperaturen von über 1400 °C beobachtet wurde, waren diese Proben­träger für die weiteren Untersuchung zur Pyrolyse ungeeignet.

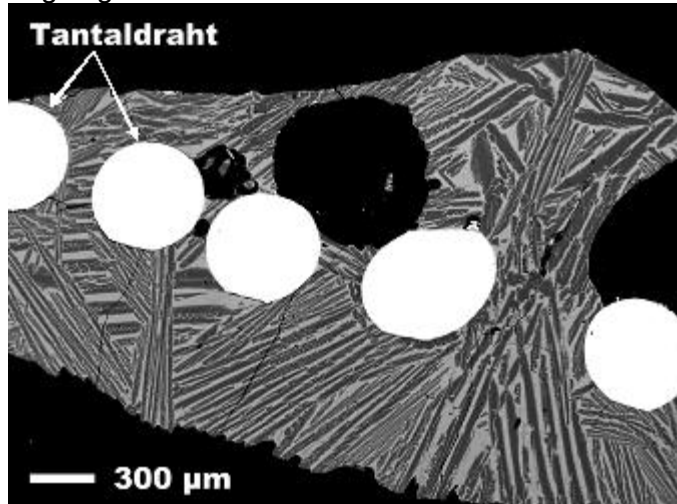


Abbildung 5.59: SE-Aufnahme einer bestrahlten mineralischen Probe der Vorversuche, die bei einem Vakuum von rund 10^{-3} mbar aufgeschmolzen wurde und um den Tantal­träger erstarrte. Dabei bildeten sich zahlreiche verschiedene Minerale (Olivine, Plagioklase, Pyroxene). Die weiß erscheinenden Querschnitte der Tantal­drähte weisen keine auffälligen Veränderungen oder gar Zerstörungen auf.



Abbildung 5.60: Oxidierte Tantal­proben­träger mit mineralischen Proben in der Vakuumkammer nach der Bestrahlung. (Versuche zur Chondren­Bildung bei einem Vakuum von rund 1 mbar) Während die weniger stark erhitzen Draht­ständer am Rand nur oberflächlich oxidierten, wurden mehrere Träger im Zentrum des Sonnenofen­strahls vollständig zerstört.

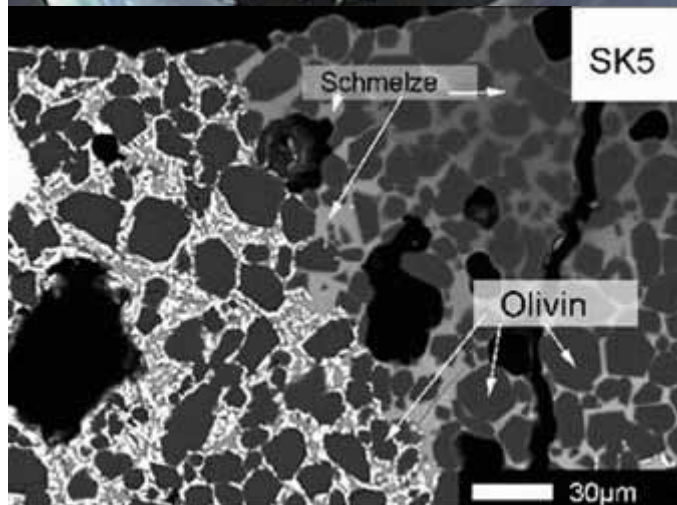


Abbildung 5.61: SE-Aufnahme einer bestrahlten mineralischen Probe der Vorversuche, die von einem Tantal­träger gehalten wurde bei einem Vakuum von rund 1 mbar. In der teilweise kristallisierten Probe auf der linken Seite des Bildes sind viele weiß erscheinende Einsprengelungen von Tantaloxid­körnern zu erkennen [KI 01].



Abbildung 5.62: Angegriffener Tantaliegel (Innendurchmesser: 0,5 mm) mit erstarrtem Basaltglas des Mondstaub-Simulats nach der Bestrahlung. Die beim Aufschäumen übergelaufene, schwarze Basaltschmelze umhüllt vollständig den Tantaldraht, der die Tantschale hält. Der vormals gerade Rand der Schale wurde durch die aggressive Schmelze fast überall aufgelöst.

Probenhalter aus Aluminiumoxid

Um Reaktionen zwischen Trägermaterial und der heißen Schmelze des Mondstaub-Simulats zu vermeiden, sollte in der letzten Versuchsreihe der vorliegenden Arbeit ein temperaturstabiler, chemisch resistenter Probenhalter verwendet werden. Bei einer möglichen späteren Anwendung wären diese Eigenschaften ausschlaggebend für die Konzeptionierung der Pyrolyseanlage. Es wurde deshalb eine kommerzielle, Hochtemperatur beständige Aluminiumoxidkeramik als Tiegelmateriale benutzt.

Gegenüber den Probenträgern aus Tantal hat die eingesetzte Keramik den Nachteil, dass sie erheblich weniger thermoschockstabil ist. Zwar wurde die Strahlleistung für die Aufheizrampen und Abkühlungsphasen deutlich langsamer hochgefahren bzw. verringert, dennoch kam es bei zwei von zwölf Bestrahlungen nach Schließen des Shutters zum Bruch der Trägerplatte (Abbildung 5.63).



Abbildung 5.63: Erstarrte Mondstaub-Simulat Probe auf keramischem Träger mit zerstörter Aluminium-oxidplatte. Die Platte sprang nach dem Schließen des Shutters durch einen Temperaturschock.

Ein weiteres Problem der Keramik wurde bei Linienanalysen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde der Uni Köln festgestellt. Senkrecht zur Tiegelfinnenfläche durchgeführte Punktanalysen (z. B. Abbildung 5.64) weisen in der Nähe der Keramik einen leichten Anstieg des Al_2O_3 -Anteils in der Schmelze auf, was ein Auflösen der Al_2O_3 -Keramik anzeigt. Obwohl dieser Werkstoff erheblich stabiler gegenüber der aggressiven Schmelze ist als das zuvor eingesetzte Tantal, wurde er in den kurzen Hochtemperaturphasen trotzdem angegriffen. Für eine Pyrolyseanlage mit solchen Tiegeln, in denen über erheblich längere Zeiträume Basaltschmelzen verarbeitet werden sollen, ist dies noch ein zu lösendes Problem. Da es

allerdings an akzeptablen, alternativen Werkstoffen mangelt, müssten grundsätzlich auch andere Möglichkeiten diskutiert werden.

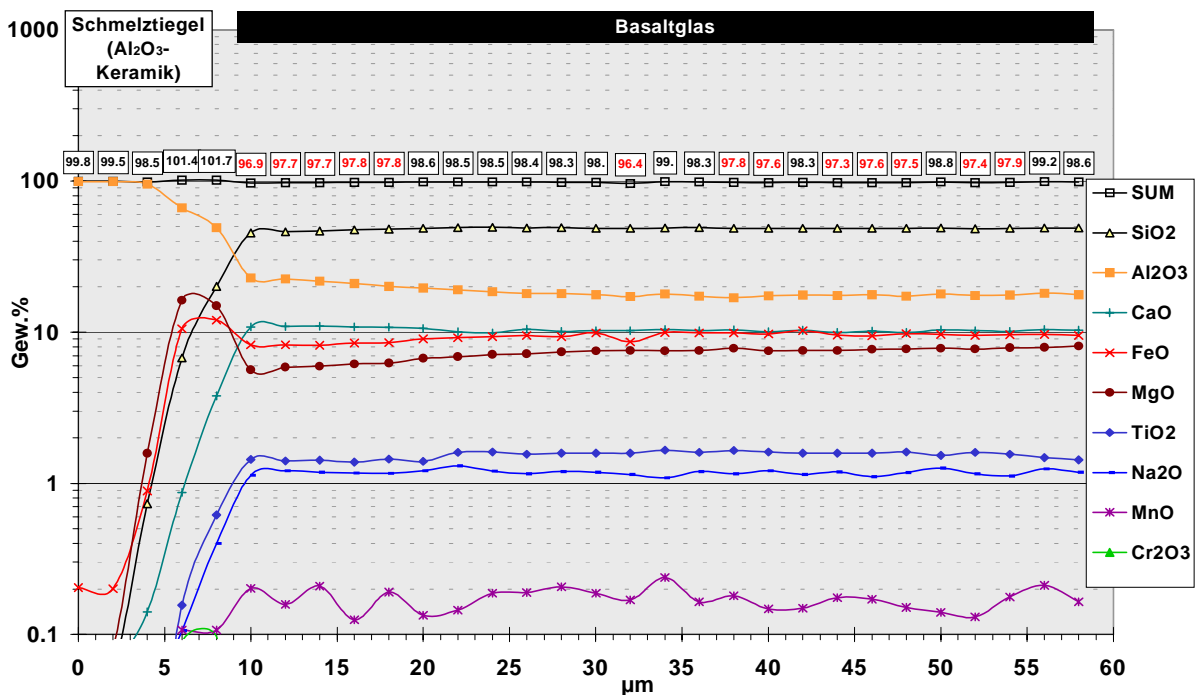


Abbildung 5.64: Linienanalyse (Elektronenstrahl-Mikrosonde) des Übergangs zwischen Schmelztiegel und Basaltglas. Ein leichter Anstieg des Al_2O_3 -Anteils in der Schmelze in der Nähe der Keramik zeigt die Auflösung der Keramik an. An der Tiegelwand sammelt sich offensichtlich MgO und FeO , was in der angrenzenden Schmelze zu einer entsprechenden leichten Verarmung führte.

5.3.3 Kühlfalle

Zahlreiche Details zur Kühlfalle wurden schon in Kapitel 3.2.4 und 5.1 dargestellt und näher diskutiert. So musste nach zu hoher Bestrahlung aufgrund der zu hohen Temperatur (Werte bis zu $855\text{ }^\circ\text{C}$) die erste Kühlfallenvariante ausgetauscht werden. Zum einen war dadurch eine Lötstelle der Wasserleitung undicht geworden und zum anderen führte dies auf der verwendeten Kupferfolie zu Oxidationen. Außerdem verschlechtern hohe Temperaturen grundsätzlich die Bedampfungsraten. Da die Kühlfalle bautechnisch bedingt nicht weiter außerhalb des Fokus montiert werden konnte, musste eine neue Kühlfalle eingebaut werden. Die neue Variante war einfacher konzipiert und blieb mit maximal $406\text{ }^\circ\text{C}$ weit unter den Temperaturen des Vorläufermodells zurück.

Um einer weiteren störenden Oxidation der Kühlfallenfolie zu entgehen, wurde nach dem ersten Versuch Tantalfolie eingesetzt. Bei der EDX-Untersuchung zeigte sich jedoch, dass die möglichen Abdampfungen von SiO_2 , SiO oder sogar Si nicht nachweisbar waren. Während die EDX-Spektren der Cu-Folie unproblematisch waren, weil die einzelnen Röntgenlinien eindeutig zugeordnet werden konnten, wurden die Analysen der Tantalfolien schwieriger, da eine Hauptlinie des Tantals ($M\alpha_1 / 1,732\text{ keV}$) direkt neben der Hauptlinie des Siliziums ($K\alpha / 1,760\text{ keV}$) liegt. Bei einem starken Ta-Signal wird die Differenzierung eines schwachen Si-Signals damit fast unmöglich. Weitere Tantallinien heben außerdem den Untergrund an verschiedenen Stellen störend an.

Durch den Einsatz der Kühlfalle konnte vor allem die Abdampfung von Na aus der Schmelze bestätigt werden. Hier wurden Werte bis zu 3,5 Atom.% auf der Folie gefunden. Es wurden außerdem Spritzer mit Ca , P , Mg , Al , Na , Si und Fe sowie leichte Spuren von K und Ti entdeckt, die ebenfalls aus der Basaltschmelze stammten.

Auch auf der Tantalfolie des Versuches mit CaO wurde eine leichte Ca -Bedeckung (~ 2 Atom.%) sowie ein überhöhter O -Wert gefunden, was auf eine Schicht aus CaO hinweist.

6 Resümee und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden zum ersten Mal silikatische Mineralproben und verschiedene Oxide mit konzentrierter Solarstrahlung im Sonnenofen des DLR in Köln bestrahlt, um unter Hochvakuum mittels Hochtemperaturpyrolyse Metalle bzw. Suboxide und Sauerstoff voneinander zu trennen. Vorrangig wurde hierbei experimentell erforscht, ob die solarthermische Gewinnung von Sauerstoff aus Mondgestein generell möglich ist und welche Anforderungen sich hieraus für entsprechende solarbetriebene Pyrolyseanlagen ergeben. Konkret wurde untersucht, ob sich, wie in theoretischen Studien und ersten Experimenten angedeutet [Sen 93], bei Temperaturen zwischen 1200 °C bis 1700 °C durch thermische Zersetzung elementarer Sauerstoff aus Mondstaub gewinnen lässt.

Die Arbeit gehört zur Grundlagenforschung und ist als ein erster experimenteller Schritt des DLR auf dem Weg zu einer potentiellen Schlüsseltechnologie der bemannten Raumfahrt zu bewerten, die innovative Solartechnik nutzt. Mit diesem Projekt wurde eine Brücke zwischen den Forschungsbereichen Erneuerbare Energien und Raumfahrt geschlagen, da eine solche Prozesstechnik auch beispielsweise im Bereich Metallrecycling bzw. -gewinnung oder Müllbehandlung zum Einsatz kommen kann.

Für den Sonnenofen des DLR in Köln waren Experimente unter Vakuumbedingungen mit Hochtemperaturschmelzen eine Herausforderung, da auf diesem Gebiet weder Erfahrungen noch Infrastruktur vorlagen. Deshalb war die Entwicklung einer Versuchsapparatur und ihre Implementierung am Sonnenofen, so dass Proben der konzentrierten Solarstrahlung ausgesetzt werden können, ein wichtiger Teilbereich der Arbeit.

Als Probenmaterial wurde für die Pyrolyseexperimente das Mondstaub-Simulat JSC-1 der NASA verwendet. Dieses basaltische, körnige Pulver hat bezüglich seiner chemischen Komponenten und Mineralogie recht große Übereinstimmung mit Mare-Regolith, dem Mondstaub von den Ebenen des Mondes. Zum Vergleich und zum Verständnis des Anlagenverhaltens wurden außerdem einige einfache Metalloxide wie Siliziumoxid, Kalziumoxid und Zinkoxid bestrahlt und die Ergebnisse analysiert.

Der Extraktionsprozess des Sauerstoffs wurde während der Bestrahlungsversuche mit verschiedenen Messgeräten verfolgt. Die Temperaturen der zumeist geschmolzenen Proben konnten - ohne dabei durch die Messung Einfluss zu nehmen - nur mittels Thermographie festgestellt werden. Hierzu wurde eine hochtemperaturtaugliche IR-Kamera eingesetzt. Um die Produktion des Sauerstoffs direkt nachzuweisen bzw. die Gaschemie in der Anlage zu beobachten, wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer in den Aufbau integriert. Die aufgenommenen Messwerte eines in Vorversuchen eingesetzten Zirkonoxid-Sauerstoffpartialdrucksensors ließen keine Rückschlüsse auf den Prozess zu. Das Prozess- und Anlageverhalten war zu komplex, um nur durch die Messung einer einzelnen Gas-Komponente vernünftig gedeutet zu werden.

Mit Hilfe einer wassergekühlten Kühlfalle, die in der Nähe der ausdampfenden Probe angebracht war, wurden außerdem metallische Dämpfe und Suboxiddämpfe aus der Probe für spätere Analysen aufgefangen.

Die Temperaturbeobachtungen zeigten mit einem deutlichen Sattelpunkt im Temperaturanstieg während der Hochtemperaturphase, dass das Mondstaub-Simulat etwa bei Werten zwischen 1200 °C und 1300 °C aufschmilzt. Die stark aufgeschäumte Basaltschmelze enthielt beim Erstarren selbst nach kurzen Bestrahlungszeiten sehr viele eingeschlossene Gasblasen. Das erst in der letzten Versuchsreihe eingesetzte QMS entdeckte im Verlauf der Bestrahlung während der Hochtemperaturphase einen deutlichen Anstieg des Sauerstoffpartialdruckes im Rezipienten. Die Temperatur der Schmelzen lag dabei etwa bei 1425 °C. Ein Vergleich mit Versuchen mit unterschiedlichen Referenzproben zeigte, dass dieser Sauerstoff von dem bestrahlten, basaltischen Mondstaub-Simulat stammte.

Um weitere Daten und Einzelheiten über die Prozesse zu erhalten, wurden insbesondere die Proben der Experimente mit Mondstaub-Simulat, die größtenteils oder sogar vollständig zu Basaltglas erstarrt waren, umfangreichen mineralogischen Analysen unterzogen. Anhand der Untersuchungen mit

- Rasterelektronenmikroskop,
- Energiedispersive-Röntgenanalyse,

- Elektronenstrahl-Mikrosonde,
- Röntgen-Fluoreszenz-Analyse und
- Röntgen-Pulver-Diffraktometrie

wurde vor allem nach Anzeichen für eine Reduktion bzw. Verlust von Sauerstoff gesucht. Dabei wurde zunächst festgestellt, dass sich der Anteil der volatilen Elemente in den Proben erheblich verringert hatte, insbesondere in den oberen heißesten Bereichen. Lokal nahm Na um bis zu 71 %, K bis zu 68 % und P bis zu 61 % ab. Dies bestätigt auch die auf den Kühlfallenfolien gefundene aufgedampfte, dünne Schicht, die hauptsächlich aus Natriumoxid bestand. Die EDX-Untersuchungen ergaben außerdem, dass der Sauerstoffanteil in allen erhitzten Proben im Vergleich zur unbestrahlten Probe um 1,4 bis 6,6 % abgenommen hat. Es konnte jedoch damit nicht sicher nachgewiesen werden, dass dieser Sauerstoff wirklich als freies Gas ausgetreten war. Theoretisch konnte der Sauerstoff auch als Bestandteil von Suboxiddämpfen die Probe verlassen haben. In einer lokal aus-kristallisierten Probe wurden bei Mikrosonden-Untersuchungen andererseits Indizien für Ausscheidungen von metallischem Eisen gefunden. Auch dies stellt einen Nachweis für eine Reduzierung der Basaltschmelze dar.

Die übereinstimmenden Ergebnisse der Gasanalyse und der mineralogischen Untersuchungen zeigen letztendlich, dass sich Sauerstoff über eine solarthermische Vakuumpyrolyse aus lunarem Regolith gewinnen lässt. Vorangegangene Untersuchungen konnten somit prinzipiell verifiziert werden.

Die Einführung jedes neuen technischen Verfahrens auch im Bereich des Energietechnik läuft über zahlreiche Entwicklungsstufen ab. Auch in der Kernenergie beispielsweise konnten anfangs nur die theoretischen Bedingungen für eine kontrollierbare stationäre Kettenreaktion experimentell bestätigt werden. Bis zum ersten wirtschaftlich rentablen Kernkraftwerk mussten jedoch noch zahlreiche technische Probleme durch intensive langjährige Forschung gelöst werden. Analog dazu sind von der hier vorgestellten Arbeit noch viele Entwicklungsschritte nötig bis zur ersten funktionstüchtigen Pyrolyseanlage, in der extraterrestrischer Sauerstoff gewonnen werden kann. In weiteren Untersuchungen und Experimenten müssen noch verschiedene offenen Fragen analysiert werden.

So war z. B. unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine fundierte Aussage zur Quantität der Sauerstoffgewinnung möglich. Bedingt durch die wenigen Experimente und die damit verbundene eingeschränkte Möglichkeit die wesentlichen Prozessparameter zu variieren, konnte der ideale Temperaturbereich für eine Pyrolyse mit maximaler Sauerstoffausbeutung nicht näher bestimmt werden. Eine intensive Untersuchung solcher Kenndaten hätte allerdings auch den Rahmen der Arbeit gesprengt. Darüber hinaus ist die Erzielung gleichbleibender Start- bzw. Rahmenbedingungen wie die Sonneneinstrahlung oder das Vakuum in der Anlage bei solchen Sonnenofenexperimenten grundsätzlich nur schwierig zu erreichen.

Um mehr über diese Eigenschaften der Basaltschmelze des Mondstaub-Simulats unter Vakuum zu erfahren, wären mineralogische Untersuchungen unter anderem mit einer Knudsen-Zelle oder einem ähnlichen Aufbau sehr nützlich. Dadurch könnte im Laborversuch die Temperaturabhängigkeit der Gaspartialdruckverhältnisse bestimmt werden, die bisher nur grob in den Prozesssimulationen ermittelt wurden. Um Daten über die Pyrolyserate in einer realen Anlage zu erhalten, müssten die auftretenden Gase und Dämpfe in solch einer Versuchsanordnung allerdings abgepumpt bzw. mit Kühlfallen aufgefangen werden. Dabei sollte die produzierte Gasmenge in Abhängigkeit von der Ausgangsmasse und der Prozesstemperatur, also die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen werden.

In weiteren Studien im Sonnenofen sollte auf der anderen Seite untersucht werden, ob schrittweises Aufheizen oder Zonenschmelzen des Regoliths zur gezielten Differenzierung z. B. von Metallen vorteilhaft wäre. Hier käme die Besonderheit des Sonnenofenstrahls zum Tragen, lokale Hochtemperaturen mit sehr hohen Temperaturgradienten erzeugen zu können. Dabei könnten die Dämpfe entsprechend der angefahrenen Temperatur selektiv aufgefangen werden. Mit analoger solarthermischer Verfahrenstechnik könnte so auf der Erde beispielsweise auch der Reinheitsgrad von Metallen erhöht werden [Atk 93].

Wie die Untersuchung der bestrahlten Probenträger zeigte, wurden die verwendeten Werkstoffe (Tantal, Molybdän, Aluminiumoxid) von der Schmelze zum Teil stark angegriffen. Bei

einem Dauereinsatz in einer supportschwachen Region wie dem Mond sind Schwierigkeiten, die aus solchen Werkstoffproblemen resultieren, aber grundsätzlich zu vermeiden. Die verwendeten Tiegel müssten gegen die aggressive Basaltschmelze beständig oder immanent geschützt sein, idealerweise indem es z. B. gar nicht erst zum Kontakt zwischen Tiegel und Schmelze kommt. Eine mögliche Methode wäre hier die Eigeneinbettung, bei der eine größere Menge des Staubes durch zentrale oberflächliche Erhitzung und durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des Eduktes nur lokal aufgeschmolzen wird. Bei dieser Verfahrensvariante würde das Granulat um die Schmelze herum bestehen bleiben, so dass die Wände des Behälters geschützt wären. Auch die oberflächliche Aufschmelzung auf einem Fließband oder in durchlaufenden Tiegelreihen wäre unter ähnlichen Bedingungen bei geeigneter Geschwindigkeit des Pyrolyseprozesses eine weitere Möglichkeit.

Mit den Ergebnissen der Gasanalysen und den mineralogischen Untersuchungen der Proben aus den Sonnenofen-Versuchen konnte gezeigt werden, dass die solarthermische Vakuumpyrolyse eine mögliche Verfahrenstechnik darstellt, die für die Sauerstoffgewinnung auf dem Mond einsetzbar ist.

Auch wenn der Einsatz dieser Technik auf dem Mond noch 20, 30 oder 50 Jahre dauern kann, so ist die Wahrscheinlichkeit dagegen sehr gering, dass der Bedarf an extraterrestrisch gewonnenen Sauerstoff nicht doch irgendwann gedeckt werden muss. Der Fortschritts- und Forschungsdrang wird die Menschheit früher oder später wieder auf den Weg zum Mond bringen. Bis es soweit ist lässt sich ein wesentlicher Bonus dieser Forschung auf der Erde gewinnbringend umsetzen. Durch die Nutzung der Solarenergie könnten konventionelle Energiequellen wie Erdöl oder Erdgas eingespart werden und somit die CO₂-Emissionen verringert werden. Sonnenöfen in denen z. B Rohmetall gewonnen werden kann, könnten bei geeignetem Erzvorkommen in Wüstenregionen eingesetzt werden, die heute zumeist noch wirtschaftlich schwach sind. Solche solartechnischen Anlagen wären gegenüber konventionellen durch die absehbare Steigerung der Energiekosten in zunehmenden Maße konkurrenzfähig. Die Forschung auf diesem Bereich und das Interesse an einer Fortführung dieser Arbeit hat somit viele verschiedene Triebfedern.

7 Anhang

7.1 Geo- und Mineralogie des Mondgesteins

In diesem Abschnitt wird zunächst auf die Genese der Mondgesteine eingegangen. Dies beginnt mit der Herkunftsgeschichte und dem inneren Aufbau des Mondes, die beide eng mit denen der Erde verknüpft sind. Die erforderlichen Kenntnisse in Vulkanismus werden kurz erläutert und es wird auf die Rahmenbedingungen bei der Entstehung des Mondstaubes eingegangen. Im dritten Abschnitt sind zur Übersicht die für diese Arbeit wesentlichen, magmatischen Minerale aufgelistet. Abschließend wird das Verhalten von Basaltschmelzen und den in ihnen beim Abkühlen gebildeten Minerale diskutiert.

7.1.1 Evolution des Mondes

Verglichen mit den anderen Planeten in unserem Sonnensystem hat die Erde einen auffällig großen massereichen Mond ($7,35 \cdot 10^{22}$ kg), was etwa einem Achtzigstel der Erdmasse entspricht. Der Durchmesser des Erdtrabanten beträgt 1738 km. Auf Grund des verhältnismäßig geringen Größenunterschieds zwischen Erde und Mond wird teils von einem Doppelplanetensystem gesprochen [Mat 96].

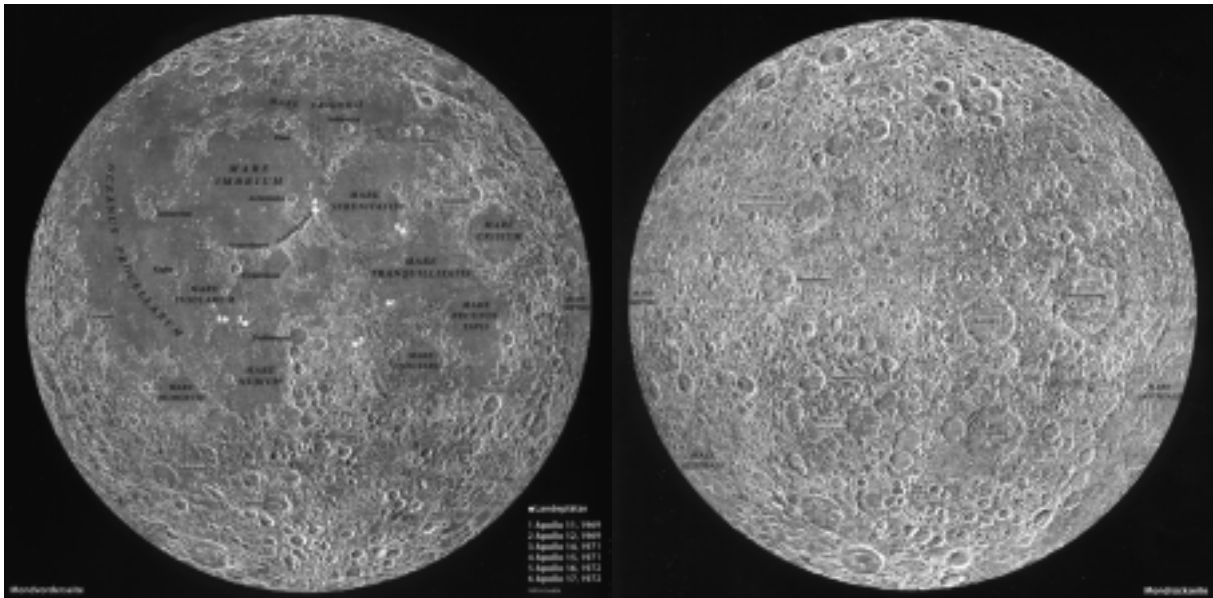


Abbildung 7.1: Der Mond [Geo 03]

Links: Die Vorderseite bzw. erdzugewandte Seite weist zahlreiche große flache Mariabecken und gebirgige Hochlandregionen auf.

Rechte: Auf der Rückseite bzw. erdabgewandte Seite sind nur gebirgige Hochlandregionen zu erkennen.

Es gibt zahlreiche Indizien, die auf eine gemeinsame Herkunft von Erde und Mond hinweisen. So zeigt die Zusammensetzung der Mondkruste auffällige Übereinstimmungen mit der der Erdkruste. Auch das Sauerstoffisotopenverhältnis der beiden Himmelskörper ist sehr ähnlich und deutet auf eine enge Verwandtschaft hin [Str 95].

Die Entstehung des Erdtrabanten wurde mit unterschiedlichen Modellen zu erklären versucht, die sich an den bis dahin bekannten Daten zum Mond und insbesondere an der Mineralogie des Mondgesteins orientierten. Ältere Thesen gingen vom Einfang eines größeren Asteroiden aus, oder ließen Erde und Mond aus derselben Urwolke entstehen. Diese Modelle konnten jedoch viele der ermittelten Fakten nicht erklären [Str 95].

Das heute weitgehend anerkannte Entstehungsmodell beginnt dagegen mit einer Kollision der ursprünglichen Proto-Erde vor rund 4,5 Milliarden Jahren mit einem riesigen Objekt von etwa der Größe des Mars. Durch das tiefe Eindringen des Planetoiden vermischten sich die beiden Massen kurzzeitig beim Aufprall, wurden jedoch wegen der Impulserhaltung

augenblicklich wieder auseinander gerissen. Der größte Teil der Masse des Kollisionskörpers wurde von der Erde aufgenommen. Ein deutlich kleinerer Anteil sammelte sich dagegen in einer Erdumlaufbahn und bildete dort relativ schnell einen neuen Körper, den Erdmond. Die beiden unterschiedlich großen Massen kreisen seither um ihren gemeinsamen Schwerpunkt. Aus den anfangs aufgewühlten, heißen Körpern bildeten sich im Laufe der Zeit innerlich radialdifferenzierte Kugeln.

Auf der Erde erstarrte die Oberfläche zu einer in Platten aufgeteilten Kruste - den untereinander driftenden Kontinentalplatten. Diese Kruste ist unterschiedlich dick. Die angegebenen Werte variieren zwischen 5 km unter den Ozeanen und 40 - 120 km unter den Kontinenten.

Der äußere Kern (2900 - 5100 km Tiefe) und die darüber befindlichen radial unterteilten Mantelschichten (40 - 2900 km Tiefe) sind plastisch verformbar. Die flüssigen Phasen des Mantels und der unteren Kruste bestehen primär aus Magma, einer heißen silikatischen Flüssigkeit. Im Zentrum der Erde hat sich dagegen ein fester Eisen/Nickel-Kern gebildet.

Das Erdinnere wird vor allem mit thermischer Energie aus dem Zerfall radioaktiver Isotope wie Kalium, Thorium und Uran versorgt ($\frac{3}{4}$ der ins All abgestrahlten Erdwärme). Die Wärmeabgabe durch die Erdkruste beträgt deshalb heute immer noch $4,2 \cdot 10^{13}$ W [Bar 99].

Bis vor 3,9 Milliarden Jahren schlugen zahlreiche Meteoriten und Asteroiden auf der Erde und dem Mond ein. Die Anzahl der Einschläge danach blieb demgegenüber gering. Auf der Erdoberfläche sind aus verschiedenen Gründen kaum noch Spuren aus dieser Zeit vorhanden. Zum einen wurde die Erdkruste erheblich durch die noch heute starke Plattentektonik fortwährend umgewälzt. Einem geologischen Phänomen, das bisher auf keinem anderen Planeten beobachtet wurde. Außerdem hatten atmosphärische und hydrosphärische Verwitterungseinflüsse, die auf dem Erdtrabanten gar nicht vorkommen, auf der Erde Erosionen und Sedimentbildungen zur Folge. Aber auch die biologischen Einwirkungen und deren Rückstände haben die geologische und mineralogische Vielfalt der Erdoberfläche nachhaltig mitgestaltet. Auf dem Mond wurden dagegen die prägnanten geologischen Spuren aus der Anfangszeit mangels all dieser Umwelteinflüsse quasi konserviert. Deshalb gibt es auf dem Mond Spuren der Frühgeschichte des Sonnensystems, die so auf der Erde nicht mehr präsent sind.

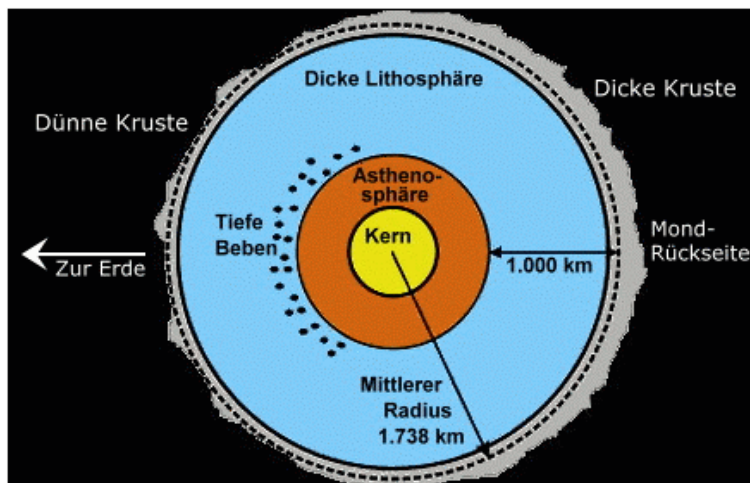


Abbildung 7.2: Der Mond im Querschnitt: Die Mondkruste (grau) ist unterschiedlich dick. Der darunter liegende Mondmantel kann in eine feste Lithosphäre (blau) und eine plastisch verformbare Asthenosphäre (rot) eingeteilt werden. Im Innern des Mondes befindet sich vermutlich ein Eisen/ Schwefel-Kern (gelb) mit weniger als 350 km Radius.

Im Gegensatz zur Erde ist bis heute nicht eindeutig klar ob der Mond einen Kern besitzt und wenn, wie groß dieser ist. Nach der Kollisionstheorie wurde der größte Teil der schweren Kernmasse des ursprünglichen Kollisionskörpers nach dem Zusammenstoß von der Erde aufgefangen. Für den Mond blieb dadurch erheblich weniger übrig. Seine Gesamtdichte ($3,34 \text{ g/cm}^3$) fällt deshalb merklich kleiner aus als die der Erde ($5,52 \text{ g/cm}^3$). Während die Kernmasse der Erde 32,4 % ihrer Gesamtmasse einnimmt, wird einem Eisen-Schwefel-Kern des Mondes nur ein Massenanteil von rund 2 % zugerechnet [Mat 96].

Es gibt unterschiedliche Ansichten darüber, ob der Mond im Gegensatz zur Erde heute völlig ausgekühlt ist oder sein unterer Mantelbereich noch in flüssiger Phase vorliegt [Str 95] [Mat 96].

Die Mondkruste hat eine mittlere Dicke von 60 - 75 km (vgl. Abbildung 7.2). Sie ist auf der Mondrückseite deutlich dicker (etwa 100 km) als auf der uns zugewandten Seite. Die Mondoberfläche wurde seit ihrer Erstarrung vor allem durch große Meteoriteneinschläge und Vulkanismus geprägt, durch die hauptsächlich zwei verschiedene Landschaftstypen entstanden. Der größte Bereich der oberen Mondkruste besteht aus den älteren, stark mit Kratern durchsetzten Hochlandregionen. Der übrige Teil wird von den relativ flachen und jüngeren Maria bedeckt [HeVa 91].

Die Hochlandregionen sind helle, gebirgige Bereiche des Mondes, die große Teile der Vorderseite und fast die gesamte Rückseite des Himmelskörpers ausmachen (vgl. Abbildung 7.1). Sie wurden im Wesentlichen in der Anfangsphase des Erdtrabanten geformt. Gesteinsproben datierungen zufolge geschah dies in der Zeitspanne vor ca. 4,6 bis 4,2 Milliarden Jahren. Damals war die Anzahl und Größe der Meteoriten im Sonnensystem noch sehr hoch. Im Vergleich dazu schlugen auf dem Mond in den nachfolgenden fast 4 Milliarden Jahren nur noch wenige neue große Meteoriten ein. Durch die Einschläge entstanden zum Teil mehrere Kilometer hohe Krater, die Gebirgsformationen bildeten. Das ursprüngliche Gestein dieser aufgeworfenen Berge besteht aus verschiedenen, magmatischen Gesteinen, die bei der Abkühlung des Mondes durch die radiale Differenzierung entstanden. Durch diese gravitative Selektion hat diese Gestein einen höheren Anteil an leichten Metallen wie Aluminium.

Die kinetische Energie der aufgeprallten Meteoriten wurde in Form von Stoßwellen freigesetzt. Dadurch wurden kurzfristig hohe Drücke und Temperaturen (schätzungsweise bis 1000 kbar und bis 5000 °C oder mehr) im Nachbargestein erzeugt, die Impaktgesteine¹² entstehen ließen. Diese breccienartigen¹³ Gesteine sind zusammengesetzt aus teilweise aufgeschmolzenem und verglastem Urgestein, das mit Staub verbacken wurde [HeVa 91] [Mat 96].

Die noch sichtbaren Spuren des Mondvulkanismus, dessen letzten Aktivitäten im Wesentlichen vor 3,8 bis 3,2 Milliarden Jahren stattfanden, formten deutlich das Erscheinungsbild der erdzugewandten Seite (vgl. Abbildung 7.1). Damals überfluteten gewaltige Mengen Lava riesige Einschlagskrater, die von verschiedenen Meteoriten stammten. Diese großen, flachen Areale, nehmen ungefähr 16 % der Mondoberfläche ein und werden als Maria bezeichnet. Von der Erde aus gesehen, sind es die rundlichen dunkelgrauen Flächen. Das dort vorherrschende Ergussgestein besteht in der Masse hauptsächlich aus verschiedenen glasreichen Basalten [Bar 99] [Mat 96].

Neben den massiven Einschlägen auf dem Mond, die große Mengen Meteoritengestein auf der Mondoberfläche hinterließen, hatten auch kleine bis kleinste, aufschlagende Partikel prägende Auswirkungen auf die Mondgeologie. Das über 4 Milliarden Jahre andauernde Bombardement von ungebremsten Staubteilchen hat dabei die Oberfläche des Mondes quasi pulverisiert. Der entstandene, basaltige Staub, der als Regolith bezeichnet wird, bedeckt den gesamten Mond mit einer in der Regel mehrere Meter dicken Schicht, die zum Teil sogar bis zu 10 km tief sein kann.

Die Einschlagsenergie der Meteoriten setzte dabei genügend Wärmeenergie frei, um einen Teil des umgebenen Mondstaubes zu schmelzen. Diese Schmelze erstarrte direkt wieder zu Glasfragmenten, die dabei mit benachbarten Staubpartikeln verklebten. Der verbackene Anteil im Regolith wird analog zum Schmelzgestein großer Meteoriteneinschlägen ebenfalls als Impakt bezeichnet. Teilweise bildeten sich aber auch aus den lokal begrenzten Aufschmelzungen kleine Glaskügelchen (vgl. Abbildung 7.3) [Mat 96].

Die heutige Einschlagsrate für Mikrometeoriten mit rund 1 mg Masse auf Einrichtungen und Equipment wird grob mit einem Einschlag pro Jahr abgeschätzt. Größere Partikel treffen seltener und kleinere entsprechend öfter auf. Untersuchungen zur Partikelgeschwindigkeit ergaben Werte zwischen 13 und 18 km/s. Um entsprechenden Einschlagsschäden an Raumfahrzeugen und anderen Ausrüstungsgegenständen entgegenzuwirken, wird für

¹² Impakt: Gestein, das durch Stoßwellenmetamorphose entstand.

¹³ Breccien: Zumeist Vulkangestein, das aus miteinander verbackenem Schmelz- und Umgebungsgestein besteht.

robuste Materialien deshalb eine Verstärkung von 2 bis 3 mm vorgeschlagen [HeVa 91] [HaLe 88].

Da der Mondzyklus 27,32 Erden-Tage dauert, scheint die Sonne 14 Erden-Tage am Stück und ist genauso lange hinterm Horizont verborgen. Die Temperaturwerte auf der Mondoberfläche steigen dementsprechend während des Mond-Tages bis auf rund 120 °C an und sinken in der Mond-Nacht bis auf rund -180 °C herab. Obwohl die lunaren Oberflächengesteine diesen stark variierenden Tages- und Nachttemperaturen ausgesetzt sind, hat dies keine mit irdischen Verhältnissen vergleichbare Auswirkung. Auf dem Mond fehlt hierfür das Wasser, das auf der Erde unter solch schwankenden Bedingungen durch die Ausdehnungskraft beim Gefrieren Gesteine und Minerale brechen lässt.

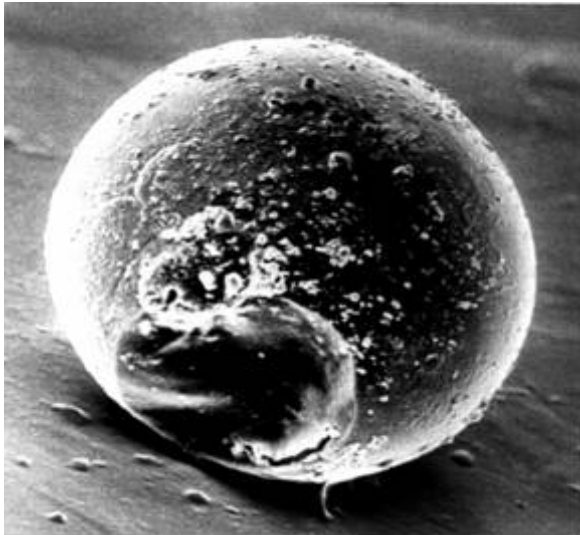


Abbildung 7.3: Impakt-Glaskügelchen im Mondstaub

7.1.2 Vulkanismus, Magma und Vulkangestein

Auf dem Mond sind, wie im vorherigen Abschnitt schon erklärt wurde, die vulkanischen Aktivitäten vor über 3,2 Milliarden Jahre zum Erliegen gekommen, nachdem die Maria entstanden waren.

Um die Eigenschaften des Mondgesteins zu verstehen, wird in diesem Abschnitt allgemein auf magmatische Gesteine und speziell auf Basalte eingegangen. Der irdische Vulkanismus ist sehr gut erforscht und kann als Vergleich für die vulkanischen Aktivitäten des Mondes herangezogen werden.

Allgemein sind vulkanische Aktivitäten als Entgasungsvorgänge des Planeteninneren zu verstehen. Gase wie H₂O, CO und CO₂ verursachen dabei ein Aufsteigen von Magma. Dieses durchdringt auf dem Weg nach oben die Tiefen des teilweise geschmolzenen, oberen Mantels und der unteren Kruste. Dort steigt es zumeist durch lange gerade Spalten oder Brüche, weniger häufig durch Schlotvulkane, auf. Es erreicht so die Oberfläche oder zumindest die obere Kruste und bildet hier beim Erstarren Gesteine. Magma stellt auf diese Weise das Ausgangsmaterial für die Maria auf dem Mond sowie für viele Gesteinsarten auf der Erde dar [TtDi 99] [Mat 96].

Magma ist eine silikatische Schmelze mit Temperaturen zwischen 700 °C bis 1500 °C. Es besteht in variablen Anteilen aus den Hauptelementen O, Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ti, P, Cr, Ni sowie weiteren Spurenelementen. Auf der Erde können in Mineralen noch C, H, S und F enthalten sein, die wegen ihrer Flüchtigkeit auf dem Mond in deutlich geringerer Konzentration zu finden sind. Erstarrt Magma, so entsteht ein magmatisches Gestein, das allgemein als Magmatit oder Eruptivgestein bezeichnet wird [TtDi 99].

Das an der Oberfläche austretende Magma bildet unterschiedliche Gesteine aus, die als Vulkanite (Ergussgestein) klassifiziert werden. Basalt ist dabei das verbreitetste magmatische Ergussgestein. Magma, das in tiefen Bereich der Erdkruste erstarrt, wird Plutonit (Tiefengestein) genannt. Ein wichtiger Vertreter ist hier der Granit. Zwischen den Plutoniten und den Vulkaniten liegt die Klasse der Ganggesteine. Sie entstehen, wenn Magma, das z. T. Beimengungen des Umgebungsgesteins enthält, in Erdrissen erkaltet [TtDi 99] [Mat 96].

Große Mengen Magma treten durch Erdspalte und Vulkane aus dem Erdinnern aus und bilden heiß fließende Lavaströme, die als Basalte erstarren. Das jeweilige Magma und der daraus entstehende Basalt wiederum lässt sich u. a. nach seinem SiO_2 -Gehalt differenzieren. Ist der Anteil hoch, so spricht man von saurem Magma, dessen Schmelztemperatur zwischen $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Wird der SiO_2 -Anteil jedoch verringert, nennt man es basisch und sein Erstarrungspunkt liegt mit Werten zwischen $750\text{ }^\circ\text{C}$ und $950\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich niedriger. Basisches Magma hat außerdem eine geringere Viskosität als saures, wodurch es dünnflüssiger wird und schneller fließt. Analoges Verhalten zeigt Magma beim Anstieg des Wassergehalts. Auch hierdurch wird es dünnflüssiger und die Schmelztemperatur kann auf Werte bis fast $500\text{ }^\circ\text{C}$ absinken [Mat 96].

Magma kann sich schon frühzeitig im Erdinnern bei beginnender Abkühlung entmischen. Dieser Prozess wird magmatische Differentiation oder auch Kristallisationsreihenfolge genannt (vgl. Abbildung 7.4). Durch Frühkristallisation entstandene, schwere Kristalle wie Olivin, Pyroxen oder Spinell sinken in der silikatischen Restschmelze nach unten („magmatische Sedimentation“). Abgeschiedene Kristalle mit geringer Dichte steigen dagegen auf. Durch eine solche Differenzierung beim Abkühlen von großflächigen Schmelzen über einen längeren Zeitraum hin kann es zur Bildung relativ großer Erzanreicherungen kommen. Beispiele solcher schmelzflüssigen Entmischungen sind die Eisenerzlagerstätten Skandinaviens sowie angereicherte Ilmenitlagerstellen auf dem Mond [Mat 96].

An Hand der Reaktionsreihen in Abbildung 7.4 lässt sich die allgemeine Kristallisationsreihenfolge von Magmaschmelzen übersichtlich darstellen. Da die Ausgangsschmelzen sehr unterschiedlich sein können und es zahlreiche, zusätzliche individuelle Einflüsse gibt, können in diesem vereinfachten Reaktionsschema keine Temperaturwerte für Kristallisationsbeginn o. ä. angegeben werden. Dabei haben jedoch Druck und Abkühlrate entscheidenden Einfluss auf die Mineralbildung. Einen Eindruck wie komplex die Kristallisation eines Magmas ist zeigt das Dreiphasendiagramm in Abbildung 7.5. Als Ausgangsphasen sind hier nur drei der vielen anderen möglichen Minerale einer silikatischen Schmelze eingetragen.

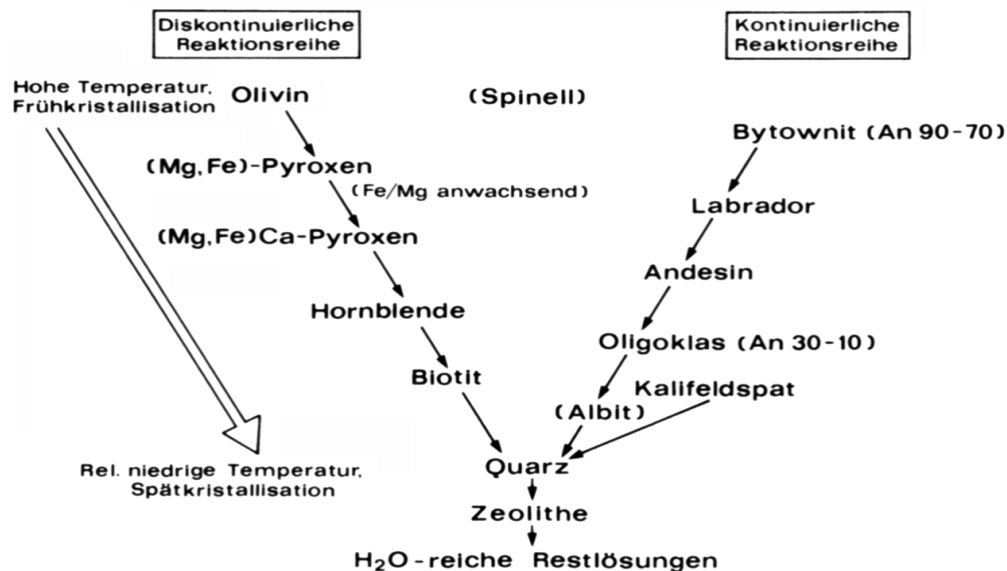


Abbildung 7.4: Kristallisationsreihen des Magma (auch bekannt als magmatische Differentiation oder Reaktionsreihe nach Bowen) [Mat 96].

Bei sinkender Temperatur kristallisiert zunächst magnesiumreicher Olivin und kalziumreicher Plagioklas. Bei entsprechender Anreicherung können auch Spinelle (z.B. Chromit) und Ilmenit entstehen. Durch diese wachsenden Kristalle verringert sich in der Restschmelze der MgO- und CaO-Anteil. In diesem in der Zusammensetzung veränderten Magma endet bei weiter sinkender Temperatur das Wachstum der zum Schluss Fe-reichen Olivine sowie des Ilmenit. Mittlerweile beginnen nun die ersten Pyroxene zu kristallisieren. Auch diese Minerale verbrauchen MgO und FeO, später bei tiefen Temperaturen auch CaO. In der Zwischenzeit haben sich die Alkalielemente (Na, K) in der Restschmelze zunehmend angereichert und die

Temperatur ist so niedrig, dass sich auch Kalifeldspate bilden. Zum Schluss, wenn alle Alkali- und Erdalkalimetalle verbraucht sind, besteht eventuell noch eine Restschmelze mit einem sehr hohen SiO₂-Anteil, und es bilden sich z. B. Quarze [Mat 96].

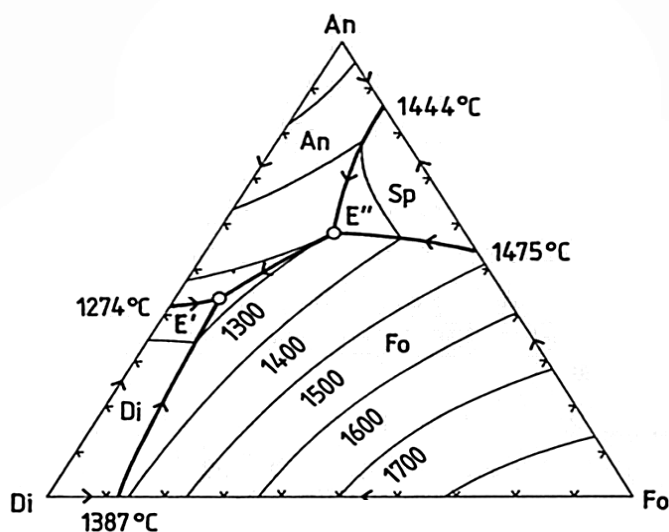


Abbildung 7.5: Dreiecksphasendiagramm einer silikatischen Schmelze aus den Mineralen: Plagioklas (An = Anorthit / CaAl₂Si₂O₈), Olivin (Fo = Forsterit / Mg₂SiO₄) und Pyroxen (Di = Diopsid / CaMgSi₂O₆).

Die Minerale Hornblende und Biotit in der Kristallisationsreihe enthalten OH-Gruppen, die unter Vakuum flüchtig sind, weshalb sie nicht im Mondgestein oder in den bestrahlten Proben der Versuchsreihe zu finden sind.

Weitere Informationen über die Entstehung und globale Verbreitung von Vulkangestein und insbesondere von Basalt werden von zahlreichen Autoren behandelt [Mat 96] [TtDi 99] [Bar 99] [HeVa 91].

7.1.3 Wichtige Minerale des Mondgesteines

Pyroxene

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der Pyroxene und deren Einteilung in Reihen. Es gibt verschiedene ausgeprägte Reihen mit End- und Zwischengliedern sowie einzelne Minerale, die zu keiner Reihe gehören.

Mineral (Pyroxen)	Pyroxen-Reihe	Chem. Summenformel
Enstatit	Enstatit-Orthoferrosilit	Mg ₂ Si ₂ O ₆
Bronzit	Enstatit-Orthoferrosilit	Fe _{0,1} Mg _{0,9} [Si ₂ O ₆] bis Fe _{0,3} Mg _{0,7} [Si ₂ O ₆] oder En ₉₀ Fs ₁₀ bis En ₇₀ Fs ₃₀
Hypersthen	Enstatit-Orthoferrosilit	Fe _{0,3} Mg _{0,7} [Si ₂ O ₆] bis Fe _{0,5} Mg _{0,5} [Si ₂ O ₆] oder En ₇₀ Fs ₃₀ bis En ₅₀ Fs ₅₀
Ferrohypersthen	Enstatit-Orthoferrosilit	Fe _{0,5} Mg _{0,5} [Si ₂ O ₆] bis Fe _{0,7} Mg _{0,3} [Si ₂ O ₆] oder En ₅₀ Fs ₅₀ bis En ₃₀ Fs ₇₀
Ferrosilit	Enstatit-Orthoferrosilit	Fe ₂ Si ₂ O ₆
Diopsid	Diopsid-Hedenbergit	CaMgSi ₂ O ₆
Diopsid-Hedenbergit	Diopsid-Hedenbergit	Ca(Mg,Fe) Si ₂ O ₆
Hedenbergit	Diopsid-Hedenbergit	CaFe Si ₂ O ₆
Pigeonit		Etwa Ca _{0,25} (Mg,Fe) _{1,75} [Si ₂ O ₆]
Augit		(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)[(Si,Al)O ₆]
Alumino-Buffonit		Ca(Ti,Mg)[Al SiO ₆]
Buffonit		Ca(Ti,Fe)[Al SiO ₆]
Esseneit		CaFe[Al SiO ₆]
Jadeit	Natronpyroxen	NaAl[Si ₂ O ₆]
Ägirin (Acmit)	Natronpyroxen	NaFe[Si ₂ O ₆]

Ein Pyroxen besteht aus unendlichen Ketten von [SiO₄]-Tetraedern, die durch zweiwertige Kationen wie Fe, Ca, Mg, zu dreidimensionalen Gebilden verbunden werden (CaMgSi₂O₆, CaFeSi₂O₆, Mg₂Si₂O₆, Fe₂Si₂O₆). Die dem monoklinen Kristallsystem zuzurechnenden Pyroxene (vorwiegend Augit und Pigeonit) sind die Hauptminerale des Mare-Regoliths und

haben eine Dichte zwischen 3,1 – 3,6 g/cm³. Sie sind oft Mischkristalle der in Tabelle 7.1 aufgeführten verschiedenen kontinuierlichen Reihen [DeHo 92].

Plagioklase

Sie bilden mit den Alkalifeldspäten das umfassende Mischkristallsystem (Abbildung 7.6) der Feldspäte mit den Endgliedern Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) und Kalifeldspat (KAlSi_3O_8). Ihre Mischbarkeit ist temperaturabhängig. Bei hohen Temperaturen bilden sich anorthitreiche Mischkristalle, während mit sinkender Temperatur der Albit-Anteil zunimmt. Die Kristalle sind je nach Zusammensetzung farblos, weiß, matt, graugrün, grün oder rot und haben eine Dichte von 2,6 – 2,8 g/cm³. Sie machen etwa 20 bis 40 % der irdischen Gesteine aus [DeHo 92].

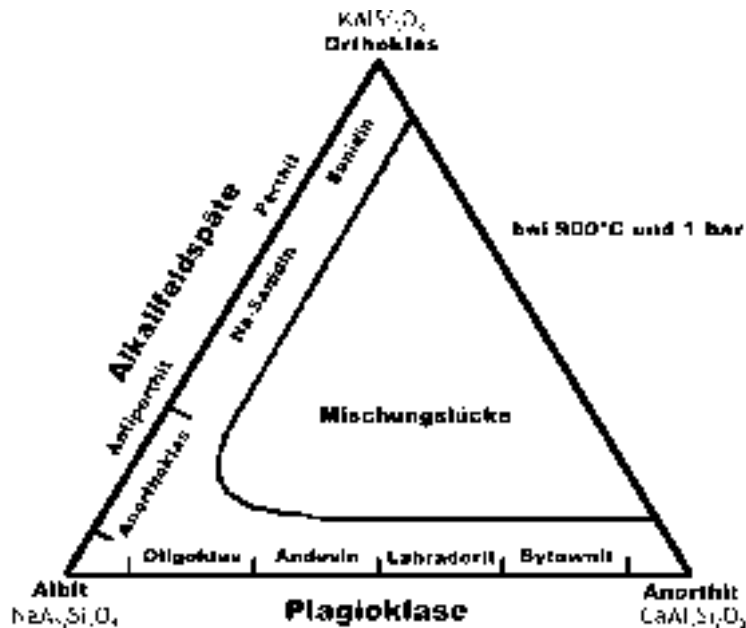


Abbildung 7.6: Dreiecksphasendiagramm der Feldspäte (Plagioklase und Alkalifeldspäte) mit End- und Zwischengliedern bei 900 °C unter 1 bar.

Olivine

Die Olivine bilden eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen den Endgliedern Forsterit (Mg_2SiO_4) und Fayalit (Fe_2SiO_4), die in der Natur nicht chemisch rein vorkommen. Es sind einfach gebaute Silikate, die in verschiedenen Farben auftreten: ölgrün, flaschengrün, gelblich, braun, rotbraun. Die Dichte der Minerale liegt je nach Eisengehalt zwischen 3,2 - 4,2 g/cm³. Unter Wassereinfluss verwittert das Mineral im Laufe der Zeit. Es ist ein Frühkristallit in basischen Magmen und sinkt in der Schmelze wegen seiner hohen Dichte ab, weshalb es eines der wesentlichen Tiefengesteinminerale ist. Olivine sind nicht in allen Gesteinen der Mondoberfläche vorhanden oder dort gar häufig vertreten [DeHo 92].

Ilmenit

Ilmenit ist im Gegensatz zu den anderen Mineralen ein schwarzes, opakes (d.h. nicht durchsichtiges oder durchscheinendes) Oxid mit einer Dichte von 4,5 - 5,0 g/cm³. Dieses Eisen-Titan-Mineral (FeTiO_3) ist mit dem Pyroxen zusammen für die mehr oder weniger dunkle Färbung der Mondgesteine verantwortlich. Ilmenit wird zusammen mit Magnetit magmatisch gebildet [DeHo 92] [ScTr 94].

Magnetit

Magnetit (Fe_3O_4 bzw. FeFe_2O_4) ist ein schwarzes, metallisch glänzendes, magnetisches Mineral und wertvolles Eisenerz mit einer Dichte von 5,2 g/cm³. Das Mineral ist ein Glied der Spinellfamilie, einer Oxidgruppe des Formeltypus AB_2O_4 (A zweiwertiges Metall, B dreiwertiges Metall). In feinsten Verteilung ist Magnetit Bestandteil fast aller magmatischen Gesteine, wie der Basalte. Durch Wasser verwittert es langsam.

Chromit

Chromit (FeCr_2O_4) ist pechschwarz oder tiefbraun mit einer Dichte von 4,5 - 4,8 g/cm³. Es ist ein Glied der Spinellfamilie (siehe auch Magnetit) und bildet sich ausschließlich aus

basischen Magmen als eine der ersten Ausscheidungen bei hohen Temperaturen. Wegen ihres hohen Gewichts sinken die Kristalle ab und bilden meist zusammen mit Olivin dunkle Tiefengesteine. Es ist das einzige wichtige Chromerz.

7.1.4 Mineralogische Untersuchung von magmatischen Gesteinen

In der Regel sind magmatische Minerale Mischkristalle einer kontinuierlichen Reihe. Bestimmte Positionen in einem Kristallgitter können durch verschiedene Elemente besetzt werden, ohne die Kristallstruktur im Wesentlichen zu beeinträchtigen. Die Analyse der Elementverteilung zeigt dann ein Mischverhältnis, das irgendwo zwischen den Endgliedern der Reihe liegt.

Beispielsweise sind die Pyroxene (vgl. Tabelle 7.1) Ferrosilit ($\text{Fe}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$) und Enstatit ($\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$) die Endglieder der Enstatit-Orthoferrosilit-Reihe ($(\text{FeMg})[\text{Si}_2\text{O}_6]$). (In der Natur tritt das Reihenendglied Ferrosilit als Mineral jedoch selbst nicht auf.) Das Mischkristall Bronzit (En 80 – Fs 20) hat demnach ein atomares Anteilsverhältnis von Fe:Mg wie 1:4 ($(\text{Fe}_{0,2}\text{Mg}_{0,8})[\text{Si}_2\text{O}_6]$).

Auch beim Olivin gibt es analoge Reihenbildung. Forsterit ($\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$) und Fayalit ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$) stellen die Endglieder der Forsterit-Fayalit-Reihe ($(\text{FeMg})[\text{SiO}_4]$) dar. Diese Reihe ist jedoch auch die einzige des Olivins. Ein Mischkristall Fo 20 – Fy 80 hat hier ebenfalls ein atomares Anteilsverhältnis von Fe:Mg wie 1:4 ($(\text{Fe}_{0,2}\text{Mg}_{0,8})[\text{SiO}_4]$).

Wegen der vielen auftretenden Mischreihen kann eine Untersuchung von magmatischen Mineralen etwas komplexer werden. In einem solchen Fall ist es erst nach einer zusätzlichen rechnerischen Betrachtung der Kationenverteilung möglich, ein analysiertes Mineral seiner Mineralgruppe und Position in der Mischreihe eindeutig zuzuordnen. Diese Zuordnung ist dann jedoch stimmig, auch wenn geringe Einlagerungen von Fremdatomen das Ergebnis zunächst zu stören scheinen.

Die Häufigkeit von Fremdatomen in Mineralen ist etwas geringer, wenn die Kristallisationsphase länger dauert, d. h. je länger die Abkühlphase ist. Da bei den Pyrolyseversuchen die Abkühlzeit für die Proben sehr kurz war, enthielten die entstandenen Minerale etwas mehr eingelagerte Fremdatome. Größeren Einfluss hat die Abkühlrate aber auch auf die Homogenität der erstarrten Minerale. So zeigt sich bei schneller Abkühlrate innerhalb der Minerale eine Zonierung.

Bei einer mineralogische Untersuchung mit EDX oder Elektronenstrahl-Mikrosonde spricht man von einer Mischanalyse, wenn der Anregungsbereich des Elektronenstrahls in der Probe gleichzeitig zwei oder mehr Phasen umfasst (vgl. 7.4.4.3). Dieses Problem kann an Phasenübergängen wie auch bei sehr kleinen Phasen ($> 1 \mu\text{m}$) auftreten. Da die Elemente dieser verschiedenen Phasen zusammen detektiert werden, wird eine korrekte, eindeutige Mineralzuordnung erschwert. Insbesondere Mischanalysen komplexer magmatischer Minerale mit Glasphasen sind deshalb bloß bedingt oder gar nicht auswertbar. Für die mineralogische Zusammensetzung solcher Mischanalysen erhält man somit nur Indizien.

7.2 Grundlagen der Vakuumtechnik für die Pyrolyseexperimente

In diesem Kapitel werden einige Vakuumbegriffe erläutert, die entscheidenden Einfluss auf Pyrolysereaktionen oder die Aussagekraft der Gasanalyse haben. Als erstes wird auf den Begriff der mittleren freien Weglänge eingegangen, der die Häufigkeit von Gas-Gas-Wechselwirkungen beschreibt.

Bei dem Pyrolyseprozess gibt es verschiedene, zusätzliche Gasquellen und Senken, die eine Nachbearbeitung der mit dem Massenspektrometer gemessenen Daten notwendig machen. Die Frage, wie z. B. Restgase ins Vakuum kommen und wie ihr störender Einfluss auf das Experiment verringert werden kann, soll im Abschnitt zur Sorption und Desorption erläutert werden. Anschließend wird auf die Leckgase eingegangen.

7.2.1 Mittlere freie Weglänge

Die *mittlere freie Weglänge* \bar{l} der Gasteilchen im Rezipienten definiert die statistische Strecke, die zwischen zwei Gas-Gas-Teilchenstößen liegt. Die Wahrscheinlichkeit ohne Stoß diese Entfernung zu durchlaufen ist $1/e$. Der Wert der mittleren freien Weglänge ist

umgekehrt proportional zur Teilchenanzahldichte, d. h. je höher der Druck im Rezipienten ist, desto kürzer wird die Strecke zwischen den Zusammenstößen der Gase (Abbildung 7.7).

Bei der Berechnung der mittleren freien Weglänge für alle Teilchen N eines Gases muss zunächst für alle Teilchenarten mit beliebiger Geschwindigkeit v die mittlere Wegstrecke bestimmt werden. Letztendlich wird dann noch über die verschiedenen Mengen von Teilchen gemittelt. Nach Maxwell (1860) wird dazu der gesamte Weg aller Teilchen in einem Zeitintervall Δt durch die Anzahl aller Teilchenstöße in dieser Zeit dividiert:

$$\bar{\ell} = \frac{\int N \cdot f(v) \cdot v \cdot \Delta t \cdot dv}{\int N \cdot f(v) \cdot v \cdot (\Delta t / \ell(v)) \cdot dv} = \frac{\int f(v) \cdot v \cdot dv}{\int f(v) \cdot (v / \ell(v)) \cdot dv} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\pi \cdot d^2 \cdot n}$$

Gleichung 7.1

v ist dabei die Teilchengeschwindigkeit und $f(v)$ eine Dichtefunktion, die zur Beschreibung der Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung eingeführt wird und als $f(v) \cdot dv$ eine Wahrscheinlichkeit der Geschwindigkeit definiert. Außerdem ist d der Teilchendurchmesser und n die Anzahldichte, d.h. mit V als Gasvolumen gilt $n = N/V$ [Jit 99].

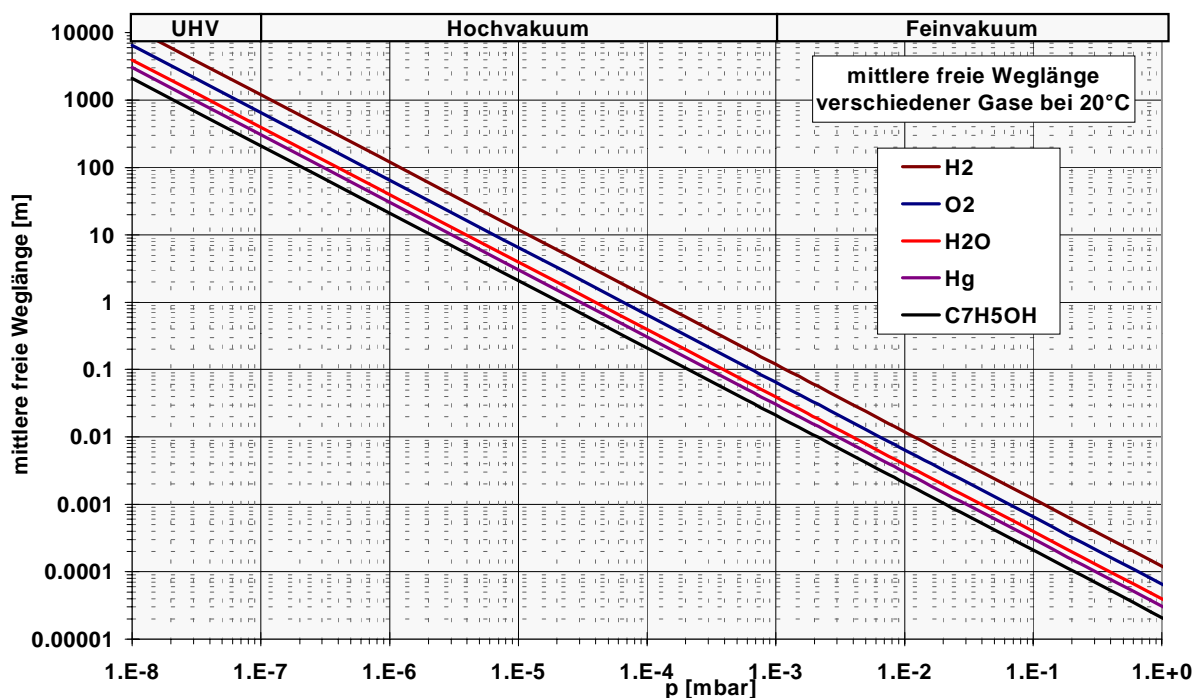


Abbildung 7.7: Mittlere freie Weglänge verschiedener Gase nach Maxwell bei 20 °C in Abhängigkeit vom Druck. Die Werte von Stickstoff entsprechen in etwa denen von Sauerstoff.

Bei den Pyrolyseexperimenten war $\bar{\ell}$ eine Variable mit großem Einfluss. Da der Druckwert in der Kammer zwischen dem minimalen Anfangswert von $9,1 \cdot 10^{-5}$ mbar und kurzen Spitzenwerten von maximal $8,2 \cdot 10^{-3}$ mbar lag, schwankte damit die theoretische mittlere freie Weglänge von 20 °C warmen Sauerstoffmolekülen entsprechend zwischen 710 und 4,8 mm. Dieser Wert hatte Auswirkungen auf den Pyrolyseprozess sowie deren Produkte. Er beeinflusste außerdem die Qualität der Gasanalyse, die zur Detektion der Prozessgase während der Experimente durchgeführt wurde. Eine kleine mittlere Weglänge verschlechtert dabei in jedem Fall das Ergebnis. Zum einen kann es bei Gas-Gas-Wechselwirkungen zu Reaktionen kommen, die die Gaszusammensetzung verändern. So wird die Detektion von aggressiveren Gasen bei höherem Druck erheblich gestört, da diese, bevor sie im Gasetektor ankommen, schon mit anderen Gasen reagieren. Auch schnell freigesetzte Gase werden durch viele Stöße in der Kammer daran gehindert direkt ins Messsystem zu gelangen. Das Messsignal eines solchen spontanen Druckanstiegs wird dadurch weniger diskret und kann sogar zeitlich versetzt auftreten, d. h. man erhält bei höherem Druck ein breiteres Signal mit geringerem Maximalwert. Der erzeugte bzw. freigesetzte Sauerstoff, der

in diesem Experiment nachzuweisen war, sollte deshalb so schnell wie möglich, d.h. ohne große Umwege ins Messsystem gelangen [Jit 99].

Die Gasreaktionen beeinflussten auch den Nachweis von metallischen oder suboxiden Dampfabscheidungen auf der Kühlfallenfolie, die in der Nähe der bestrahlten Proben befestigt war. Das schnelle Abkühlen auf der Folie sollte dazu dienen, diese Dämpfe für Rückreaktionen zu passivieren, damit sie in Untersuchungen nachgewiesen werden konnten. Bei einer zu geringen mittleren freien Weglänge können diese jedoch schon vor dem Auftreffen auf der Kühlfalle mit Sauerstoff reagieren. Auch aus diesem Grunde sollte $\bar{\ell}$ möglichst groß sein.

Da die Abstände zwischen den Wänden im Rezipienten ähnlich dimensioniert waren wie die mittlere freie Weglänge, war die Häufigkeit der Gas-Oberflächen-Wechselwirkungen ähnlich hoch wie die der Gas-Gas-Wechselwirkungen. Der Einfluss der Wände wird deshalb im nachfolgenden Kapitel genauer betrachtet.

7.2.2 Desorption, Sorption

Man nennt allgemein die Freisetzung von Gasteilchen von einer Oberfläche in den Vakuumraum *Desorption* [Jit 94]. Die Ablösung dieser Teilchen kann sowohl durch Anregung von innen (z. B. thermische Energie) erfolgen als auch durch äußere Einwirkungen wie Teilchenbeschuss (Elektronen, Ionen, Photonen) induziert werden. Die benötigte Energie wird als Verdampfungswärme bezeichnet. Der umgekehrte Vorgang, die Aufnahme von Gasen durch eine Oberfläche wird *Sorption* genannt. Dieser Bindungsvorgang setzt Energie frei, bei Dämpfen z. B. die Kondensationswärme. Gasteilchen, die in gelöster Form im Materialinneren gelagert sind, können durch *Diffusion*, also thermische Wanderbewegung, an die Oberfläche gelangen, wo auch sie desorbieren können [Jit 94].

Je niedriger der Druck innerhalb eines Rezipienten ist, umso größer ist das Verhältnis zwischen den an den Wänden adsorbierten Teilchen (N_O) zu denen im freien Raum (N_V). So liegt z. B. nach [Ley 97] in einer Kugel mit 1 l Volumen bei einer monomolekularen adsorbierten Schicht dieses Verhältnis N_O / N_V bei einem Druck von 1 mbar bei 0,01. Es erhöht sich aber bei 10^{-6} mbar auf einen Faktor von 10000. In HV- und UHV-Anlagen haben deshalb die an den Oberflächen haftenden Gase zunehmend Einfluss auf den erreichten Vakuumdruck.

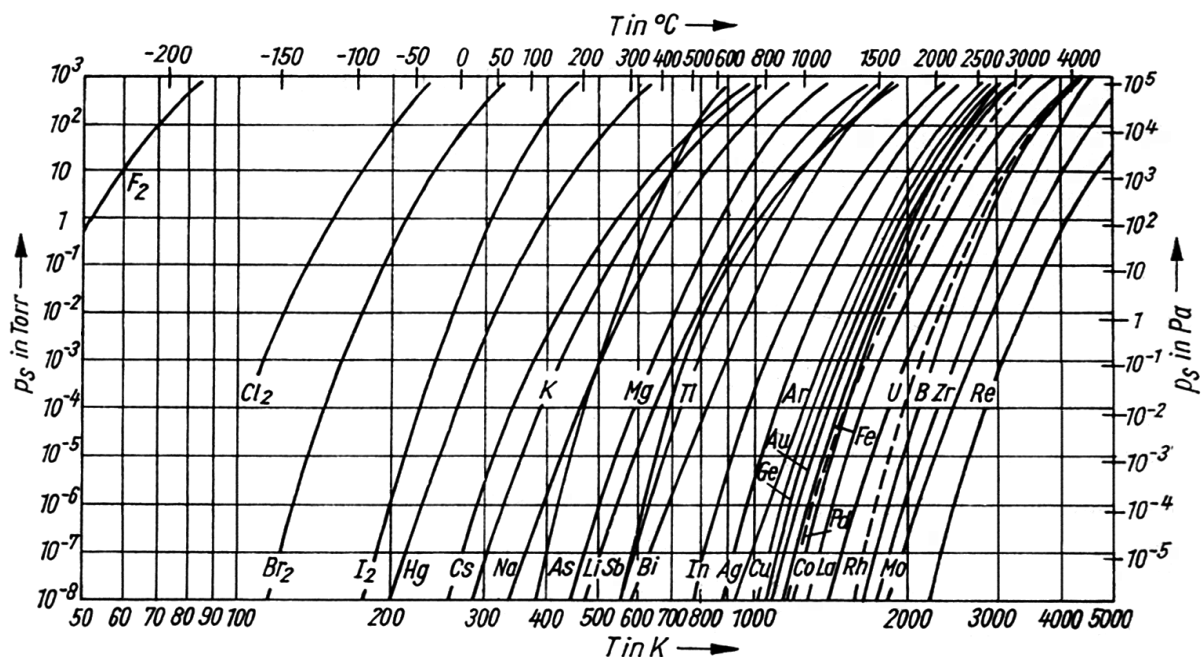


Abbildung 7.8: Dampfdruckkurven einiger Elemente [Ede 86].

Um diesem Problem entgegenzuwirken, muss die Innenoberfläche so klein wie möglich gehalten werden, was u. a. schon die Auswahl der benutzten Werkstoffe beeinflusst. Unter Vakuum wird die Gasabgabe aller festen Materialien und Flüssigkeiten mit abnehmendem

Gesamtdruck erhöht (Abbildung 7.8). Dadurch sind zahlreiche Werkstoffe, die unter Normaldruck problemlos verwendet werden können, für den Vakuumeinsatz ungeeignet. Da die Oberflächenstruktur die Größe der Oberfläche definiert, sollte sie möglichst glatt sein. Pulvrige oder poröse Werkstoffe wirken dabei wie ein Schwamm und geben nur sehr langsam die innen haftenden Gase frei.

Um die Teilchenzahl an den Wänden zu verringern, wird in experimentellen und in industriellen Vakuumanlagen auf verschiedene Effekte zurückgegriffen. Oft werden dazu die Wände von außen mit elektrischen Heizungen ausgeheizt. Die maximale Ausheiztemperatur hängt dabei von den verwendeten Materialien und hier insbesondere von den Dichtungen der Flansche ab. Beim Einsatz von z. B. Viton-Dichtungen für HV-Anlagen sind Werte bis 150 °C erlaubt, während spezielle Metall-Dichtungen für UHV-Anlagen bis auf Temperaturen von 800 °C erhitzt werden können.

Auch bei Gasanalysen haben Restgase, die sich auf den Oberflächen im Rezipienten befinden, einen großen Einfluss. Treten neben den zu untersuchenden Gasen auch ausgeheizte Gase in großen Mengen auf, so stört das Kammerrauschen das Messsignal erheblich. Die Auswertung der Gasanalyse wird dadurch erheblich erschwert. Dieses Problem wird durch das zusätzliche „Aufwirbeln“ von weiteren Restgasen (Desorption durch Teilchenbeschuss) von kühlen Oberflächen in der Kammer verschlimmert.

7.2.3 Leckrate eines Vakuumaufbaus

Zu den wichtigsten störenden Gasquellen in Vakuumaufbauten gehören die Lecks. Dies stellt ein Problem jeder Vakuumanlage dar, da keine Apparatur absolut vakuumdicht sein kann. Die Leckrate¹⁴ Q_L (in mbar·l/s) ist das Maß für den Gasmengeneintritt von außen in den Rezipienten. Um einen niedrigen Enddruck zu erreichen, dürfen die eindringenden atmosphärischen Gase die effektive Saugleistung S_{eff} der Pumpen nicht zu sehr belasten. Für den Enddruck p_{end} gilt hierbei:

$$p_{end} = \frac{Q_L}{S_{eff}} \quad \text{Gleichung 7.2}$$

Es gibt verschiedene Arten von Lecks. Durchdringt Gas z. B. eine Viton-Dichtung wird streng genommen nicht von einem Leck gesprochen, sondern von Permeation, einer natürlichen, gasartabhängigen Durchlässigkeit der Werkstoffe. So kann z. B. Wasserstoff selbst Stahl oder Quarzglas durchdringen [HeGö 94]. Eine Eigenschaft, die jedoch erst auf UHV-Anlagen relevante Auswirkungen hat.

7.3 Hochtemperaturwerkstoffe

In diesem Kapitel soll auf die Materialauswahl eingegangen werden, die durch die extremen Prozessbedingungen bei diesen Versuchen sehr eingeschränkt war. In den Abschnitten über Metall und Keramik werden vor allem die Werkstoffe beschrieben, die sich wegen ihrer guten Hochtemperatureigenschaften als Probenhalter und Schmelztiegel nutzen lassen. Die wichtigsten Anforderungskriterien waren hier:

- Maximale Betriebstemperaturen bis eventuell über 2000 °C, mindestens aber 1800 °C
- Gute Thermoschockbeständigkeit
- Hochvakuumbeständigkeit bis 10^{-5} mbar
- Beständigkeit gegenüber Silikat- und verschiedenen Metalloxidschmelzen.

Nur wenige Werkstoffe sind bei den angestrebten Prozesstemperaturen von 1800 °C und höher noch einsetzbar. Die Schmelztemperaturen der in Abbildung 7.9a aufgeführten Werkstoffe sind nicht mit den maximalen Anwendungstemperaturen gleichzusetzen. Vorher treten mit zunehmender Temperatur oft zerstörende chemische Reaktionen oder Phasenumwandlungen, Spannungen durch zu hohe Wärmeausdehnungskoeffizienten oder insbesondere bei Metallen und Glas Verformungen durch Plastizität auf. Dadurch kann die Einsatzfähigkeit der

¹⁴ Eine Leckrate Q_L von 1 mbar·l/s ist definiert durch den Anstieg des Drucks um 1mbar pro Sekunde in einem Volumen von 1 Liter.

Materialien stark beschränkt oder ganz verloren gehen. Der Bedarf an Hochtemperaturtauglichen Werkstoffen für industrielle Anwendungen ist jedoch groß. So hängt z. B. der Wirkungsgrad von Wärmekraftwerken unter anderem von der maximalen Einsatztemperatur des verwendeten Hochtemperaturstahls der Brennkammer ab. Je höher das Temperaturniveau bei der Verbrennung liegt, desto höher ist die Energieausbeute und desto günstiger die ökonomische und ökologische Bilanz [Hor 94] [GöZi 96] [Mee 91].

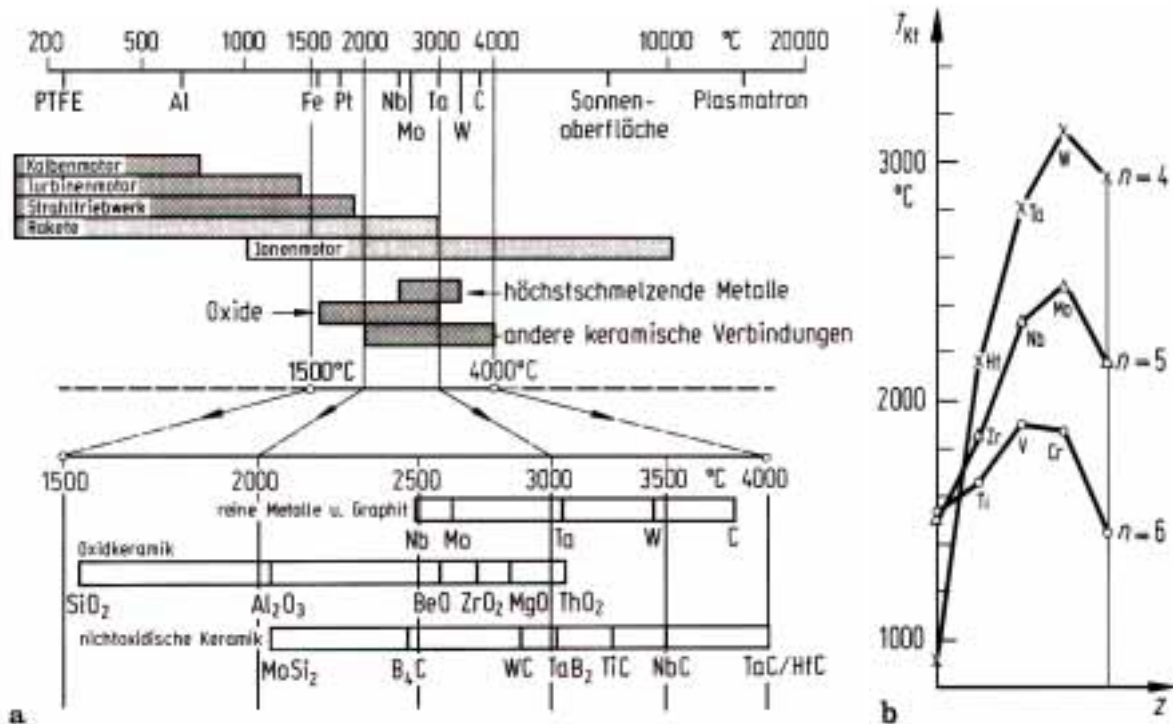


Abbildung 7.9: a) Hochtemperaturwerkstoff, b) Schmelztemperaturen einiger hochschmelzender Metalle ($n = \text{Nebengruppenzahl}$) [Hor 94]

Im Abschnitt über Glas werden die Eigenschaften von Kieselglas und Borosilikatglas besprochen.

7.3.1 Metalle

Unter atmosphärischen Bedingungen werden bei sehr hohen Temperaturen viele Materialien stark durch Sauerstoff oxidiert und damit zerstört. Um diese Werkstoffe trotzdem nutzen zu können bzw. diese Oxidation zu vermeiden, gibt es zwei Methoden. Das umgebende Gas muss entweder ein reaktionsträges Schutzgas (N_2 , Ar) sein, oder die Aufheizung ist im Vakuum durchzuführen [Bri 95].

Dieses Oxidationsproblem haben auch die hochschmelzenden Metalle. Ein Einsatz in einer Umgebung, die Sauerstoff enthält, lässt viele von diesen schon bei wenigen hundert Grad so sehr oxidieren, dass sie zerstört werden (Verlust der mechanischen Eigenschaften: z.B. Rost) oder ganz verbrennen. Viele Metallpulver neigen sogar bei erhöhter Temperatur oder sauerstoffangereicherter Atmosphäre zur Selbstentzündung [Got 98].

Zu den häufig genutzten hochschmelzenden metallischen Werkstoffen gehören einzelne Elemente (Abbildung 7.9 b) sowie Legierungen [Hor 94] [Bar 94]. In Tabelle 7.2 sind einige häufig verwendete metallische Werkstoffe aufgeführt und ihre Standfestigkeit gegenüber verschiedenen Gasen und Chemikalien wird erläutert.

Einige dieser metallischen Werkstoffe lassen sich zur Temperaturmessung nutzen (vgl. auch Kap 7.4.1.1). Die obere Anwendungsgrenze von Widerstandsthermometern aus Platin liegt bei etwa 850 °C. Dahingegen lässt sich der Effekt der Kontaktspannung in Form von Thermoelementen noch bei Temperaturen bis etwa 2350 °C mit Wolfram/Rhenium-Thermoelementen ausnutzen. Auch hier ergibt sich bei hohen Temperaturen eine Einsatzbeschränkung durch die Reaktivität der vorherrschenden Atmosphäre. Kommerzielle

Thermoelemente sind deshalb in der Regel mit hochtemperaturbeständigen Schutzhüllen aus Metall oder Keramik versehen [ESMG 99].

Tabelle 7.2: Einsatzfähigkeit und -grenzen von Hochtemperaturmetallen und Legierungen unter verschiedenen Atmosphären [ENGE 97].

	Solidus	max. Betriebs-temp.	Atmosphäre							
			Sauerstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Ammoniak	Kohlenstoff	Chlor	Schwefel	
Inconel 600	1425 °C	1150 °C	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut	Bis 600 °C
Platin	1769 °C	1500 °C	gut	Vorsicht	gut	Oberflächenschäden	schlecht	schlecht	schlecht	
Platin / Rhodium 80/20	1900 °C	1700 °C	gut	Vorsicht	gut	Oberflächenschäden	schlecht	schlecht	schlecht	
Tantal	2996 °C	2400 °C	Ver-sprödung 300 °C	Ver-sprödung 340 °C	Ver-sprödung 700 °C	Versprödung 700 °C	800 °C	-	-	
Molybdän	2622 °C	2200 °C	Oxidation 300 °C	stabil	stabil	Nitrierung 700-1100 °C	Aufkohlung 1000 °C	Aufkohlung 1400 °C	Oxidation 1200 °C	
Wolfram	3410 °C	2700 °C	Oxidation 400 °C	stabil	stabil	Nitrierung 1000-1100 °C	Aufkohlung 900 °C	Aufkohlung 1400 °C	Oxidation 1200 °C	

In der Schmelztechnik und der Mineralogie werden verschiedene Materialien für Tiegel und Probenhalter zum Aufschmelzen von Mineralen eingesetzt. Bei den Werkstoffen aus Edelmetall zeigen vor allem die Gefäße aus Iridium oder aus einer Platin-Legierung mit Gold, Iridium oder Rhodium hervorragende Eigenschaften. Diese Edelmetalle sind sogar bei extrem hohen Temperaturen gegenüber verschiedenen aggressiven Schmelzen sehr widerstandsfähig. Gerätschaften aus diesen Materialien sind allerdings auch teuer. Zum einen sind die Rohmetallpreise sehr hoch [ENGE 99]. Und zum anderen ist auch die Verarbeitung der Metalle wegen der sehr hohen Temperaturen aufwendig, zumal diese nur mit speziellen Werkzeugmaterialien bearbeitet werden können.

Platin ist ein silberweiß glänzendes, verhältnismäßig zähes Edelmetall. Um die geringe Härte, insbesondere bei hohen Temperaturen auszugleichen, wird es mit Iridium, Gold und Rhenium mit einem Mischanteil bis 30 % legiert. Es wird für Thermoelemente, Widerstandsheizdrähte in Hochtemperaturöfen, hochwertige chemische Geräte und chirurgische Instrumente eingesetzt [Bri 95] [HERA 98].

Iridium, ein silberweißes, äußerst hartes und sprödes Edelmetall besitzt die höchste Massendichte (22,6 g/cm³) überhaupt. Es ist äußerst reaktionsträge und wird deshalb insbesondere für Schmelztiegel im Hochtemperaturbereich zur Züchtung von sehr reinen und fehlerfreien Einkristallen verwendet [Bri 95] [HERA 98].

Neben den Edelmetallen werden auch andere günstigere Metalle wie Wolfram, Tantal oder Molybdän bei hohen Temperaturen benutzt. Da sie unedler sind, sind sie nicht völlig beständig gegen Oxidation. Allerdings passiviert wie bei Aluminium eine an der Oberfläche entstehende dünne Oxidschicht das darunter liegende Metall, so dass es nicht weiter angegriffen werden kann [HeGö 94].

Wolfram ist ein weißglänzendes, sehr festes und sprödes Schwermetall mit sehr hohem Schmelzpunkt (3410 °C). Seine maximale Einsatztemperatur liegt bei 2700 °C, wodurch es besonders für Hochtemperaturanwendungen wie Glühlampenfäden, Schweißspitzen, Anodenmaterial für Röntgenröhren, Heizleiter in Hochtemperaturöfen und Raketendüsen geeignet ist. Wolfram oxidiert in sauerstoffhaltiger Atmosphäre schon ab 400 °C (vgl. Tabelle 7.2). Dabei bildet sich aber eine passivierende Oxidschicht auf der Metalloberfläche. Über 1000 °C setzt zunehmend Lochfraßkorrosion ein, weshalb es bei hohen Temperaturen nur unter Inertgas oder Vakuum verwendet werden kann [Bri 95].

Tantal ist ein hellgrau glänzendes, sehr hartes und dehnbares, in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommendes Metall mit sehr hohem Schmelzpunkt (vgl. Tabelle 7.2). Da es gegen viele auch sehr reaktive Chemikalien (u. a. Königswasser) sehr beständig ist, wird es häufig anstelle von Platin für zahnärztliche und chirurgische Instrumente, Röntgenröhrenkathoden

und säurebeständige Apparaturen verwendet. Ursache der außerordentlichen Reaktionsträgheit ist eine besonders kompakte Oxidschicht. Wenn der an sich günstigere Graphit für spezielle Wärmetauscher zu unbeständig ist, kann auch Tantal eingesetzt werden. In so genannten Superlegierungen erhöht Tantal die Verschleiß-, Hitze- und Korrosionsbeständigkeit. [Bri 95]

Das bläulichgrau glänzende Molybdän ist ein recht hartes und sprödes Metall mit mehreren Wertigkeitsstufen und sehr guter elektrischer Leitfähigkeit. Es wird hauptsächlich als wichtiger Legierungsbestandteil in Werkzeugstählen, Federstählen und korrosionsbeständigen Edelmetallen verwendet. Molybdän ist etwas teurer als Tantal. Auch dieses Metall wird durch eine passivierende Oxidschicht vor weiterer Oxidation durch Luft auch bei höheren Temperaturen oder durch Wasser, nichtoxidierende Säuren und Alkalilaugen geschützt [Bri 95].

Da die maximale Anwendungstemperatur selbst der temperaturbeständigsten Hochleistungsedelstähle deutlich unter der maximalen Prozesstemperatur der verwendeten Pyrolyse liegt, kamen sie nicht als Probenträger- bzw. Schmelzriegelmaterial in Betracht.

7.3.2 Keramik

Bei technischen Keramiken handelt es sich zum Teil um recht kompliziert aufgebaute Materialien, die aus mehr oder weniger statistisch orientierten, kristallinen Körnern, sog. Kristallite, und amorphen Einschlüssen und Rissen bestehen (Abbildung 7.10). Zur genauen Beschreibung der Struktur von Keramiken benötigt man deshalb eine Vielzahl von Parametern. Dazu gehören:

- Phasendiagramm der beteiligten Substanzen
- Chemische Beschaffenheit
- Grenzflächenspannungen
- Rauigkeiten
- Viele andere Parameter, die mit hoher lokaler Auflösung an den Kornoberflächen bzw. in den Korngrenzen bestimmt werden müssen [GöZi 96].

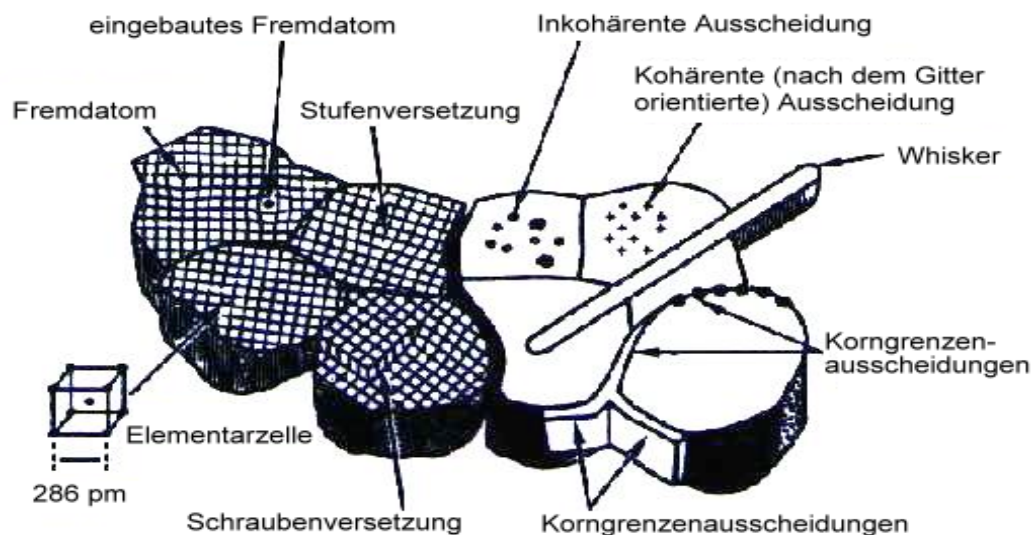


Abbildung 7.10: Schematische Darstellung eines polykristallinen keramischen Werkstoffes [GöZi 96].

Keramische Werkstoffe sind anorganisch und nichtmetallisch. Es gibt viele verschiedene Verfahren zur Aufbereitung und Produktion von Keramiken. Zum Teil sind es komplexe Verfahren, deren einzelne Schritte am Ende über die Einsatzfähigkeit des Werkstoffes entscheiden. Viele Produkte werden in deutlich einfacheren Verfahren z. B. bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse (normalerweise Pulver) geformt bzw. gepresst und erhalten ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch Sintern bei hohen Temperaturen zwischen 800 °C und 2000 °C. Der Sinterprozess kann eventuell noch unter Druck verstärkt werden. Andere häufig verwendete Verfahren sind die unterschiedlichen thermischen

Plasmaspritzverfahren, bei denen die Keramik in der Regel schichtweise mit einem Plasmastrahl (Lichtbogenverfahren) aufgebracht wird [Hor 94].

Im Gegensatz zu Metallen lassen sich Keramiken eher bei sehr hohen Arbeitstemperaturen wegen ihrer Formbeständigkeit verwenden. Ihr Nachteil ist die teilweise sehr schlechte Temperaturwechselbeständigkeit. Dieses Problem versucht man jedoch durch Zugabe von Mischkristallen zu umgehen, die Spannungen auffangen, die durch Phasenumwandlungen oder Wärmeausdehnungen entstehen. Es ist kennzeichnend für keramische Stoffe, dass sie erst kurz unterhalb ihrer Schmelztemperatur geringfügig plastisch verformbar sind.

Da die Schmelztemperatur mit der Festigkeit der Bindung zusammenhängt, gehören besondere Oxide, Boride, Karbide und Nitride mehrwertiger Metalle zu den hochschmelzenden Keramiken [Hor 94].

Die Werkstoffe der Oxidkeramikgruppe bestehen im Wesentlichen (> 90 %) aus einphasigen und einkomponentigen Metalloxiden. Innerhalb der Oxidkeramiken werden verschiedene Zusatzstoffe eingesetzt, um die Eigenschaften zu verbessern. Durch solche Zusätze kann z. B. die Erhaltung der Formstabilität erreicht, die Härte gesteigert, die elektrische Leitfähigkeit geändert oder die maximale Anwendungstemperatur angehoben werden. Dafür eignen sich verschiedene Oxidkeramiken aus einkomponentigen Metalloxiden, die ebenfalls sehr hohe Schmelztemperaturen haben, z. B.: ZrO_2 , HfO_2 , CaO , MgO , Y_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 etc [Hor 94] [LWKP 98] [SCHP 98].

Die Eigenschaften einiger Keramiken verschlechtern sich im Vakuum merklich. So sind Hochtemperaturiegel aus Magnesiumoxid in sauerstoffhaltiger Umgebung bis zu Temperaturen von 2400 °C beständig. Die maximale Einsatztemperatur sinkt in reduzierender Umgebung allerdings auf 1700 °C und im Vakuum sogar auf 1600 °C [SCHP 98].

Keramiken aus Aluminiumoxid mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 80 % bis 99 % sind die technisch wichtigsten oxidkeramischen Werkstoffe. Sie zeichnen sich durch hohe Festigkeit und Härte, hohe Verschleißfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit, hohe Wärmeleitfähigkeit bei dichtem Feststoff, hervorragende thermische Isoliereigenschaft als Faserdämmstoff, sehr hohes elektrisches Isolationsvermögen, hohe Zähigkeit und Hochtemperaturfestigkeit aus. Wegen seiner vielseitigen Eigenschaften und seines guten Preis-Leistungs-Verhältnisses wird der Werkstoff praktisch in allen Anwendungsgebieten für Keramik eingesetzt [kev 99].

7.3.3 Glas

Um die konzentrierte Solarstrahlung im Experiment auf die Proben zu lenken, musste sie durch eine Glasscheibe in eine Vakuumkammer strahlen. In Abhängigkeit vom Absorptionsvermögen der Glasscheibe für Licht wird es entsprechend stark erhitzt. Da alle Glasarten schlecht Wärme leiten, wird das Glas zunächst nur lokal aufgeheizt. Die hohe Strahlleistung und -dichte des konzentrierten Sonnenstrahls verursachen deshalb hohe Temperaturgradienten und daraus resultierend Spannungen im Material. Gläser sind allerdings auch spröde, was unter Belastung schnell zu Sprüngen führen kann. Für diese Anwendung sollte das Glas also verschiedene Eigenschaften besitzen, die voneinander abhängen können:

- hohe optische Transparenz
- hohe Wärmeleitfähigkeit
- hohe Temperaturbeständigkeit
- hohe Thermoschockbeständigkeit.

Diese Bedingungen werden hervorragend von Kieselglas, das unter der Bezeichnung Quarzglas bekannt ist, erfüllt [Bri 95]. Dieses Glas besteht zu 99,5 % aus SiO_2 und wurde früher hauptsächlich aus reinstem Quarzsand oder Bergkristallen hergestellt, was zu der nicht ganz korrekten Bezeichnung der Quarzgläser führte. Im Quarzglas ist die kleinste Struktureinheit ein SiO_4 -Tetraeder, bei dem um ein zentrales Si^{4+} -Ion vier O^{2-} -Ionen in den Eckpunkten eines Tetraeders angeordnet sind. Beim Quarzkristall sind diese Tetraeder regelmäßig in gesetzmäßiger Weise angeordnet. Im Kieselglas führt dies zu einer hohen Stabilität des Materials. Der Glaserweichungspunkt liegt deshalb bei 1500 °C und der Schmelzpunkt bei 1700 °C. Es hat einen sehr niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{20-1000^\circ C} = 5,4 \cdot 10^{-7} K^{-1}$), was das Glas extrem temperaturwechselbeständig

macht. Weißglühendes Kieselglas kann so beispielsweise direkt in flüssige Luft gebracht werden, ohne dass es Schaden erleidet. Auf Grund seiner UV-Durchlässigkeit wird es nicht nur für hitze- und temperaturwechselbeständige Glasgeräte eingesetzt, sondern auch in der Optik verwendet. Die hohe Schmelztemperatur des Kieselglases führt allerdings zu hohen Herstellungskosten, was sich auch auf die Auswahl von standardisiertem Halbzeug und Glasbauteilen auswirkt. Quarzglasscheiben werden deshalb oft nur in geringer Stückzahl produziert oder sind sogar teure Einzelanfertigungen.

Für die Versuche wurde ein deutlich günstigeres Glas verwendet. Eingesetzt wurde eine Standard-Glaskuppel aus Duran®, einem Borosilikatglas. Borosilikatgläser sind eine Gruppe von Spezialgläsern, die 80 % SiO₂, 4 - 8 % Na₂O und K₂O, 7 - 13 % B₂O₃, 2 - 7 % Al₂O₃ sowie bis zu 5 % Erdalkalioxide enthalten [SCHO 02]. Die basischen Oxide funktionieren als Glaswandler, die eine Herabsetzung der Glasumwandlungstemperatur bewirken. Die Zugabe des Boroxids erhöht dagegen die chemische Resistenz und verringert den thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), was die Temperaturwechselbeständigkeit verbessert. Der Aluminiumoxidanteil verringert die Korrosivität und die Sprödigkeit. Auf die Transmissionseigenschaften der Gläser wird ausführlich in Kapitel 3.5 eingegangen.

7.4 Messinstrumente

In den Aufbau wurden unterschiedliche Messinstrumente integriert. Im folgenden Kapitel werden deshalb die Messgeräte im notwendigen Umfang vorgestellt. Außerdem werden die verwendeten Analysemethoden diskutiert.

7.4.1 Temperaturmessung

Wesentliche Informationen zu den Pyrolyseexperimenten wurden bei den Versuchen von den Temperatursensoren geliefert. Für die Temperaturbestimmung wurden drei verschiedene Messmethoden ausgenutzt:

- Temperaturabhängigkeit elektrischer Widerstände (Widerstandsthermometer)
- Seebeck-Effekt (Thermospannung: Thermoelement)
- Emission von Wärmestrahlung (IR-Kamera und Pyrometer).

Die beiden ersten Techniken sind darauf angewiesen, die gewünschte Messstelle zu berühren, weshalb sie zur Kontaktthermetrie zählen. Dahingegen wird bei der Strahlungsthermetrie die Wärmestrahlung des Messobjekts berührungslos über einen infrarotempfindlichen Sensor gemessen. Wo die jeweilige Messmethode zur Anwendung kam, ergab sich aus den Leistungsmerkmalen der Sensoren, den experimentellen Anforderungen und Rahmenbedingungen [Glü 92].

Um die Temperaturen der Proben und verschiedene Komponenten des Versuchsaufbaus zu beobachten, wurden Kontaktsensoren wie auch Wärmestrahlungssensoren eingesetzt. Die mineralischen Pulverproben (Probenmasse um 1 g, Durchmesser ca. 20 mm), die in dieser Arbeit verwendet wurden, wurden von der hochkonzentrierten thermischen Strahlung des Sonnenofens aufgeheizt und teilweise geschmolzen. Ihre Temperatur wurde über die Wärmeabstrahlung mit einer IR-Kamera verfolgt. Die Temperaturmessung am Aufbau sollte vor allem das Risiko einer Überhitzung ausschließen. Hierzu wurden hauptsächlich Thermoelemente eingesetzt. Nur die Glaskuppel wurde kontaktlos mit einem Pyrometer überwacht.

7.4.1.1 Kontaktsensoren

Für Kontaktmessung werden Thermoelemente oder Widerstandsthermometer benutzt, die sehr exakte Werte ($\Delta T \ll 1 \%$) ermitteln können. Die Kontaktspitze oder -fläche der Sensoren wird dazu an der Messstelle angebracht. Die Messdaten können mit hoher Taktrate aufgenommen und mit Kennlinien ausgewertet werden. Da die Sensoren standardmäßig mit korrosionsfester metallischer oder keramischer Schutzhülle versehen sind, werden sie auch zur Temperaturmessung von Flüssigkeiten benutzt. Dazu gehören auch Metall-, Mineral- und Glasschmelzen. Durch kleine Bohrungen können diese Sensoren auch die Innentemperaturen von Festkörpern bestimmen [THE 97].

Bei anderen geschlossenen Hochtemperaturöfen wird die Temperatur oft, ohne die Probe zu berühren, über Kreuzmessung von verschiedenen positionierten Kontaktsensoren im Proben-

bereich vermessen. Diese Methode setzt jedoch einfache, monoton steigende Temperaturgradienten voraus und lässt sich im sehr inhomogenen Sonnenofenstrahl schlecht realisieren. Direkte Kontaktmessungen zur Temperaturbestimmung von bestrahlten Proben oder Bereichen des Aufbaus im Sonnenofen bringen jedoch Probleme mit sich [Rei 01]. So kann eine Kontaktmessung die Temperatur der Messstelle verändern, zum einen weil über den Temperaturfühler, der in der Regel gut wärmeleitend ist (Metall), Wärmeenergie abfließt. Zum anderen verdeckt ein Temperatursensor, der auf der bestrahlten Frontseite der Probe, die im Sonnenofenstrahl steht, befestigt ist, die Kontaktstelle. Die Probe wird also vom Sensor lokal abgeschattet, so dass dort nicht die Messstelle, sondern der Sensor vom Strahl erhitzt wird. Eine Bohrung von hinten in eine feste Probe, durch die ein Messfühler nach vorne durchgeführt wird, verändert dagegen die inneren thermischen Eigenschaften. Insbesondere bei schlecht wärmeleitenden Materialien ist diese Methode deshalb weniger sicher für die Bestimmung der realen Oberflächentemperatur. Die Temperaturmessung der Probe wird also bei beiden Sensorpositionen deutlich beeinflusst und mit schlecht kalkulierbaren Fehlern belastet [TCMR 98].

Wegen dieser Einflüsse der Kontaktsensoren auf die Messung werden im Sonnenofen die Temperaturen von bestrahlten Proben und Materialien oft berührungslos mit IR-Kamera oder Pyrometer gemessen. Weitergehende Informationen zu Widerstandsthermometern und Thermoelementen sind unter [GeKn 86], [TCMR 98] und [ESMP 99] zu finden.

7.4.1.2 Wärmestrahlungssensoren

Um die Prozesschemie der bestrahlten Pulverproben bzw. Schmelzen beobachten zu können, wurde die Temperaturverteilung während der Experimente aufgenommen. Der Einsatz einer IR-Kamera hatte für diese Messung gegenüber der Verwendung von Thermoelementen vorteilhaft, da sie mehrere Ansprüche erfüllte. So war es für diese Experimente wichtig, dass die verwendete Messmethode die Temperatur der zum Teil recht kleinen Proben nicht beeinflusste. Ein Problem der Kontaktmessung, das schon im Abschnitt 7.4.1.1 beschrieben wurde.

Da die erreichten Temperaturwerte in Abhängigkeit von der Strahldichte des Sonnenofenstrahls örtlich beträchtlich schwanken, hat eine Punktmessung an der Probe bzw. in der Schmelze nur eine sehr eingeschränkte Aussagekraft. Insbesondere die Bestimmung der aktuell höchsten Probenoberflächentemperatur bei größeren Probenmengen mit schlechter Wärmeleitfähigkeit wäre mit Kontaktmessung nicht realisierbar gewesen.

Die Messung mit einer IR-Kamera hat dagegen den Vorteil, dass sie die Temperatur eines ausgedehnten Bildbereiches bestimmt und nicht nur die eines einzelnen Punktes auf der Oberfläche der Probe.

Problematisch war außerdem, dass mit hohen Probenoberflächentemperaturen gearbeitet wurde und Werte von über 1800 °C erreicht werden konnten. Werte, die für Standard-Thermoelemente und deren Hüllenmaterial schon sehr kritisch sind. Eine weitere Einschränkung für den Einsatz von Thermoelementen bei solchen Höchstwerten brachte außerdem das verwendete Mondstaub-Simulat mit sich. Denn seine basaltische Schmelze verhält sich bei diesen Temperaturen aggressiv, so dass auch der Einsatz von Wolfram/Wolfram-Rhenium-Thermoelementen problematisch gewesen wäre.

7.4.1.3 Pyrometer und IR-Kamera

In Kapitel 2.3.1 wurde das Plancksche Strahlungsgesetz erläutert, das die Strahlenemission formal beschreibt. Dabei wurde auch der Emissivitätsfaktor und sein Einfluss auf reale Strahler angesprochen. Dies sind die Grundlagen für das Verständnis einer Temperaturbestimmung durch Abstrahlungsmessung. Die Strahlungsintensität muss nun von einem Detektor empfangen und mit Hilfe eines Datenverarbeitungssystems zu Temperaturwerten umgewandelt werden.

IR-Kameras wie auch Pyrometer messen Oberflächentemperaturen. Ein Pyrometer liefert einen lokalen Temperaturwert, der bedingt durch die optische Auflösung eine Mittelung über einen Messfleck ist. Eine IR-Kamera ist dagegen ein Wärmebildgerät, das Wärmestrahlung eines ganzen Bildbereiches bzw. einer Oberfläche erfasst, sie pixelweise auflöst und so eine flächenhafte Temperaturverteilung liefert.

Die zentrale Komponente eines Pyrometers bzw. einer IR-Kamera ist i. d. R. ein Quantendetektor, der IR-Strahlung registriert. Er wandelt die einfallende Strahlung in ein der Leistung proportionales Signal um, das über Kalibrierfunktionen und der Festlegung des Emissionsfaktors Temperaturwerte definiert.

Als optische Temperatursensoren für die Sonnenofenversuche wurden zwei verschiedene Geräte mit CdHgTe-Detektoren (Quantendetektoren) eingesetzt. Dieser Strahlungsempfänger hat zwei Wellenlängenbereiche, in denen er eingesetzt werden kann. Der Sensor reagiert auf Strahlung zwischen 3 und 5 μm (mittleres Infrarot) und 8 und 13 μm (fernes Infrarot). Dieser Halbleiterdetektor wurde ausgewählt, da im Bereich seiner spektralen Empfindlichkeit die Transmissionsverluste von Luft verhältnismäßig gering sind. Wie in Abbildung 7.11 zu erkennen ist, sind für diese Verluste verschiedene Gase (H_2O , O_3 , und CO_2) verantwortlich. Das Pyrometer wie auch die IR-Kamera messen im letztgenannten Spektralbereich - ein günstiger Bereich für den Sonnenofen, da das Spektrum des konzentrierten Sonnenlichtes hier quasi keine Leistung mehr aufweist, die die IR-Messung über Reflexion beeinflussen könnte. Ansonsten würde aufgrund der so erhöhten Strahlintensität eine entsprechend überhöhte Temperatur angezeigt werden.

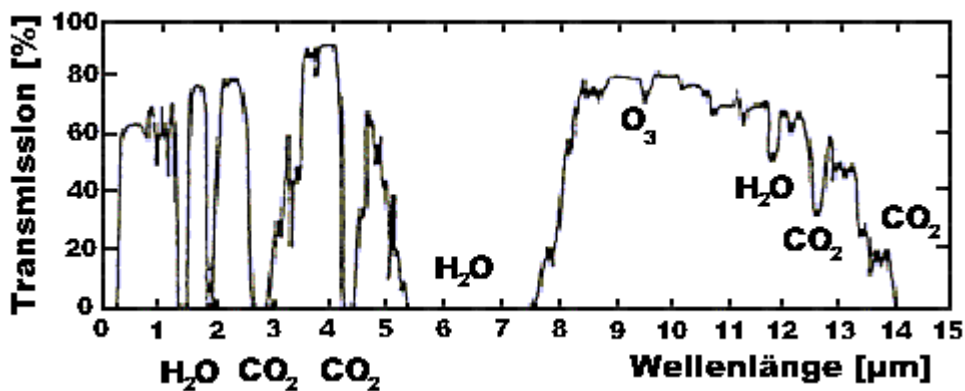


Abbildung 7.11: Transmissionsspektrum von Luft mit den Absorptionsbereichen von H_2O , O_3 , und CO_2 [ebs 98].

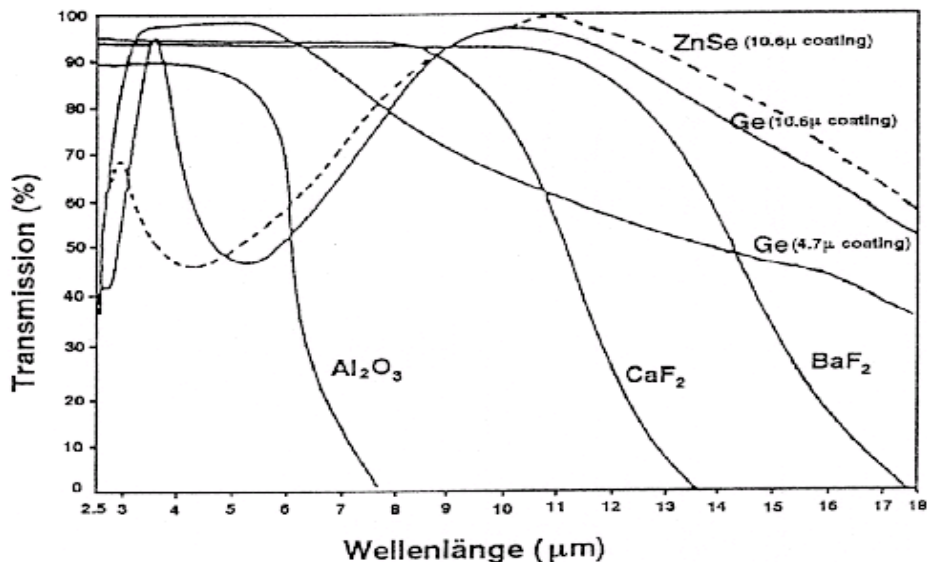


Abbildung 7.12: Transmission verschiedener optischer Gläser, die für einen CdHgTe-Detektoren geeignet sind [ebs 98].

Um die Intensität der zu messenden Wellenlänge nicht durch die optischen Komponenten (Objektiv, Prisma, etc.) zu sehr zu schwächen, müssen die Bauteile für diese gut durchlässig sein. Deshalb bestehen bei der IR-Kamera beispielsweise optische Bauteile aus Germanium. In Abbildung 7.12 sind die Transmissionsspektren weiterer optischer Gläser zu sehen, die für einen CdHgTe-Detektoren geeignet sind.

IR-Detektoren für niedrige Temperaturen werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um das thermische Untergrundrauschen zu verringern und damit die Empfindlichkeit zu steigern. Bei zu niedrigen Temperaturen nimmt allerdings die Beweglichkeit der Ladungsträger in den Halbleitern ebenfalls deutlich ab, was die photoelektrische Empfindlichkeit verschlechtert. Es muss daher eine optimale Betriebstemperatur für den Detektor eingestellt werden [Glü 92] [ebs 98].

Ein Problem bei der Temperaturbestimmung mit einem Strahlungssensor ist, dass hierzu der genaue Wert des Emissivitätsfaktors ϵ des abstrahlenden Körpers benötigt wird. Hat ϵ beispielsweise einen Fehler von nur 5 % und der beobachtete Körper eine Temperatur von 2200 K, so beträgt der daraus resultierende Fehler der Temperaturangabe eines Sensors, der bei 12 μm arbeitet, schon alleine ca. 23 K [Roh 02]. Da die Bestimmung des Emissivitätsfaktors kompliziert und aufwendig ist, werden in der Regel Literaturwerte verwendet.

7.4.2 Drucksensoren

In der Vakuumtechnik werden oft verschiedene Sensortypen gleichzeitig verwendet, da es kein Messverfahren gibt, das den gesamten Druckbereich abdeckt. Von allen Herstellern werden inzwischen Kompakt- bzw. Full-Range-Gauges angeboten, die aus einer Messeinheit mit zwei unterschiedlichen, kombinierten Detektoren bestehen. Sie können durch automatisches Umschalten zwischen den Sensoren von Normaldruck bis ins Ultrahochvakuum messen.

Tabelle 7.3: Druckmessröhren des Experiments

***Genauigkeit und Reproduzierbarkeit beziehen sich auf den Messbereich. Im übrigen Anzeigebereich ist die Genauigkeit in der Regel erheblich schlechter.**

Druckmessröhre		Anzeigebereich* [mbar]	Messbereich* [mbar]	Genauigkeit* [%]	Reproduzierbarkeit* [%]
Bauart (Prinzip)					
Pirani (Wärmeleitungs-Vakuummeter)		$10^{13} - 1 \cdot 10^{-4}$	$1 - 1 \cdot 10^{-3}$	10	2
Kombinations-Vakuumröhren (Wärmeleitungs-Vakuummeter mit Ionisations-Vakuummeter)	Pirani mit Penning (Kaltkathoden-Messröhre)	$10^{13} - 5 \cdot 10^{-9}$	$100 - 1 \cdot 10^{-8}$	30	5
	Pirani mit Bayard-Alpert (Glühkathoden-Messröhre)	$10^{13} - 1 \cdot 10^{-6}$	$100 - 2 \cdot 10^{-6}$	15	2

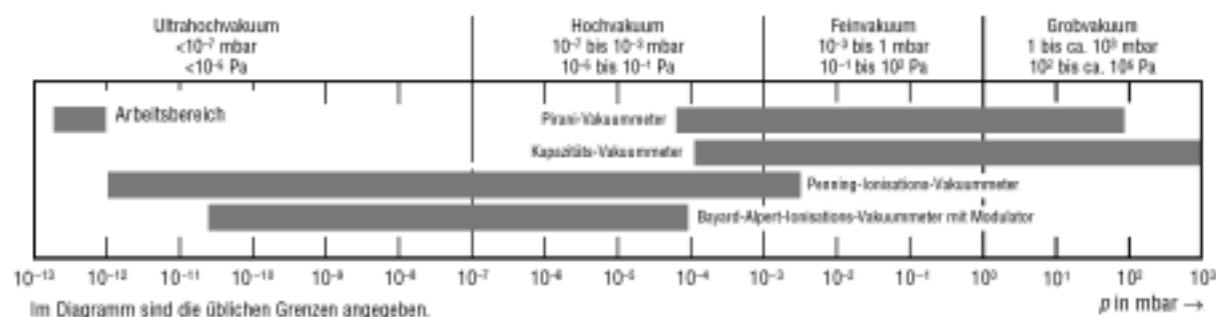


Abbildung 7.13: Messbereiche der Vakuumdrucksensoren (Auszug aus [Ley 02])

Die Drucksensoren gehören bei diesen Experimenten zu den wichtigsten Messgeräten. Deshalb wird in diesem Abschnitt auf die verschiedenen Druckmessmethoden bzw. Sensortypen, die benutzt wurden, eingegangen. Dies ist insbesondere nötig, weil die Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der Systeme recht unterschiedlich ausfallen. Daher werden zur Gewichtung ihrer Messwerte einige zusätzliche Informationen benötigt. Ein weiteres Problem ist, dass einige Messröhren zur Druckmessung Ionen erzeugen, die die Messwerte des Massenspektrometers (QMS) beeinflussen können. Wie groß dieser Einfluss ist und wie auftretende Probleme zu umgehen sind, wird in den folgenden Abschnitten kurz erläutert. In Tabelle 7.3 sind die benutzten Druckmesser und wesentliche Informationen über sie zusammengefasst.

mengefasst. Abbildung 7.13 zeigt einen graphischen Überblick über den Arbeitsbereich der Vakuummanometer.

7.4.2.1 Wärmeleitungs-Vakuummeter nach Pirani

Das Wärmeleitungs-Vakuummeter nutzt die Druckabhängigkeit der Wärmeleitung von Gasen im Grob- bis Feinvakuum aus. Die Messröhre nach Pirani ist dabei das meistverbreitete Messgerät dieser Sensorart. In ihr wird der kühlende Einfluss der Gaskonvektion auf einen mit Strom beheizten (100 - 150 °C), dünnen Draht zur Druckmessung herangezogen. Im Messbereich liegt die Genauigkeit bei 10 % [Rec 84], [Ley 02].

Mit einem Einfluss dieses Sensors auf andere Messwerte (QMS-Daten, Temperaturwerte Proben, Kammer etc.) ist nicht zu rechnen, da die Heizleistung des dünnen, kurzen Drahtes nicht einmal ausreicht, um das Sensorgehäuse auffallend zu erhitzen.

7.4.2.2 Kaltkathoden-Messröhre nach Penning

Im Ionisations-Vakuummeter nach Penning, einer Kaltkathoden-Messröhre, wird zwischen einer unbeheizten Anode und Kathode eine sogenannte kalte Entladung gezündet. Diese Entladung, die noch bei sehr niedrigen Drücken (bis 10^{-10} mbar) stationär brennt, wird von einer hohen Gleichspannung von etwa 2 kV aufrecht gehalten. Um genügend Ladungsträger für die Entladung zu erhalten, wird der Weg der Elektronen mit Hilfe eines Magnetfeldes schraubenförmig verlängert, was die Stoßrate mit Gasmolekülen deutlich anhebt. Die gebildeten Ionen erzeugen an den Elektroden einen druckabhängigen Entladungsstrom, der zur Druckanzeige genutzt wird. Über 10^{-2} mbar entsteht eine Glimmentladung, die nur noch wenig vom Druck beeinflusst wird und somit für die Druckmessung nicht verwendbar ist. Da Gase sich recht unterschiedlich gut ionisieren lassen, sind Ionisations-Vakuummeter gasartabhängig.

Diese Kaltkathoden-Vakuurmöhre ist einfach in der Handhabung, das preisgünstigste Hochvakuum-Messgerät und unempfindlich gegenüber Luftleinbrüchen und Erschütterungen. Nachteilig ist allerdings die hohe Ungenauigkeit ($\Delta p/p \approx 30\%$) [Rec 84].

Die ionisierten Gase, aber auch entstandene neutrale Gasmolekülbruchstücke aus einer Penning-Röhre, können Einfluss auf die Messdaten eines am Rezipienten angebrachten QMS haben, wenn diese in die Ionenquelle des Massenspektrometers gelangen. Die Gase werden hier abhängig von ihrer Ionisierbarkeit und Reichweite ihrer Ionen mit veränderter Wahrscheinlichkeit im SEV des QMS detektiert. Moleküle, insbesondere von komplexerer Art, können schon in der Penning-Röhre aufgespalten werden, und so die Aufspaltungsverteilung dieses Gases verändern. Wenn diese Ionen unterwegs zum QMS neue Bindungen eingehen, können Moleküle entstehen, die im zu analysierenden Ausgangsgas gar nicht vorhanden sind. Aus diesem Grund werden ionisierende Vakuumdruckmessröhren unter einem 90°-Winkel zum QMS montiert, um ihre Ionen vom QMS fernzuhalten. Der Einfluss einer Penning-Röhre auf ein QMS ist etwas geringer als der einer Glühkathoden-Messröhre (vgl. nächsten Unterabschnitt) [Jit 94].

Die Pumpleistung einer Penning-Messröhre ist zwar für den Versuchsaufbau nicht von wesentlicher Bedeutung, verschmutzt aber zunehmend die Röhre. So verrostet die Röhre im Laufe der Zeit durch Gase die z. B. Kohlendioxid oder Kohlenwasserstoffe enthalten. Durch die umherirrenden Elektronen und Ionen in der Röhre können sich Teile dieser Verschmutzung von der Wand lösen und werden als schwacher Druckanstieg registriert. Der angezeigte Druck kann hierdurch zunehmend von einem zitternden Untergrund gestört werden [Ede 85].

7.4.2.3 Glühkathoden-Messröhre nach Bayard-Alpert

In diesem Vakuumdruckmesssystem nach Bayard-Alpert treten aus einer ergiebigen, gegenüber Erde positivgeladenen Glühkathode bei niedriger Spannung Elektronen aus, die die Gase aus dem angeschlossenen Rezipienten ionisieren. Die Elektronen werden von der Anode eingefangen, während die erzeugten, positiven Ionen zu einem geerdeten Ionenfänger driften, der relativ zur Kathode negativ geladen ist. Der am Ionenfänger erzeugte Strom gibt mit Hilfe einer linearen Funktion den entsprechenden Vakuumdruck an. Der maximale messtechnisch nachweisbare Druck ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar) wird vor allem durch

unerwünschte Streuprozesse beschränkt. Mit der Bayard-Alpert-Anordnung lassen sich Drücke bis in den UHV-Bereich nachweisen.

Der Glühfaden einer Glühkathoden-Vakuurröhre brennt unter atmosphärischem Druck schnell durch, weshalb er vor Lufteinbrüchen geschützt werden muss. Dieser Drucksensor ist i. d. R. etwas teurer als eine Penning-Röhre, hat aber eine höhere Messgenauigkeit ($\Delta p/p = 10-15\%$) und eine bessere Reproduzierbarkeit.

Die Ionen der Glühkathoden-Messröhre werden im Gegensatz zur Kaltkathoden-Messröhre nur durch ein schwaches elektrisches Feld am Austritt aus der Röhre gehindert. Die Pumpwirkung der Glühkathoden-Messröhre ist daher auch entsprechend geringer [Ede 85].

7.4.3 Quadrupol-Massenspektrometer

Mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) können unter Hochvakuumbedingungen Massenpartialdrücke bzw. ein Massenspektrum der aufgetretenen Gase gemessen werden. Aus den ermittelten Daten können die entsprechenden Gaspartialdrücke bestimmt werden [HeGö 94]. Ein QMS wird in einfacherer Dimensionierung für die Prozessgasanalyse auch als Restgasanalysator (RGA) bezeichnet. Das RGA wird dabei für die Messung der Partialdruckverteilung eingesetzt, da es die absoluten Partialdrücke weniger genau bestimmen kann. In der letzten Versuchsreihe wurde ein solcher RGA in den Aufbau integriert, der die Veränderung der Gaszusammensetzung während der Bestrahlung beobachtete. Bei der Versuchsauswertung dieser Pyrolyseexperimente interessierte hauptsächlich die Frage, ob eine Erzeugung von Sauerstoff nachgewiesen werden kann.

Im folgenden Abschnitt wird der Aufbau eines QMS mit seiner Funktionsweise vorgestellt und es wird auf die Messergebnisse eingegangen. Außerdem wird auf die Methodik der nötigen Datenanalyse eingegangen.

7.4.3.1 Aufbau eines QMS

Es gibt unterschiedliche Massenspektrometertypen, die Gasteilchen in einem Versuchsvolumen in situ detektieren und einen zeitlichen Verlauf online anzeigen können. Die bekanntesten sind das Flugzeitspektrometer, das Quadrupol-Massenspektrometer und das Magnetfeld-Massenspektrometer. Sie haben prinzipiell einen ähnlichen Aufbau, der aus drei Baugruppen besteht:

- Ionenquelle, in der Teile des zu untersuchenden Gasgemisches ionisiert werden
- Analysatorsystem zur Trennung der verschiedenen Gasionen nach ihrem Massen-Ladungsverhältnis: m/N_e ¹⁵
- Ionennachweissystem zur Messung der Ionenströme oder Zählung der Ionen für alle m/N_e -Werte

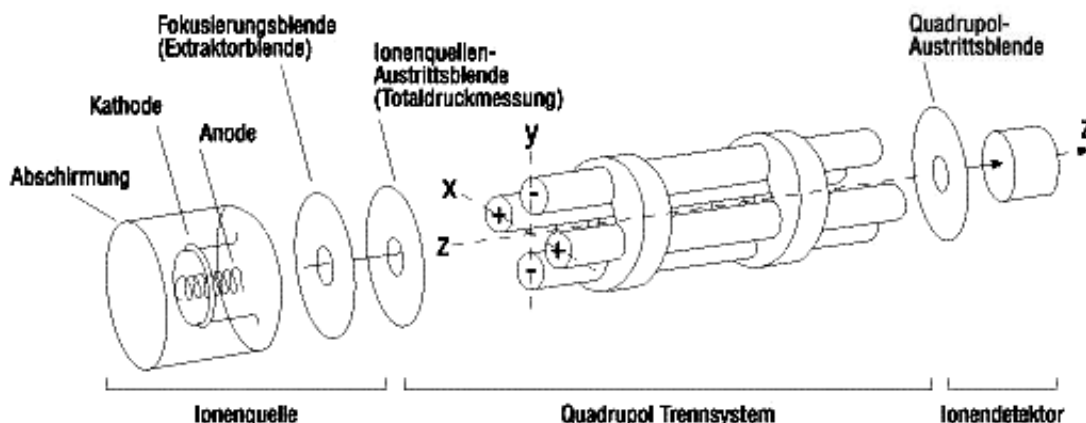


Abbildung 7.14: Aufbauschema eines QMS [LEY 01]

In Abbildung 7.14 ist die Anordnung dieser Bauteile für ein QMS dargestellt. In der Ionenquelle werden Gasmoleküle mit Elektronen beschossen, wodurch sie einfach oder seltener mehrfach ionisiert werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass Kationen dabei entstehen,

¹⁵ m = Masse des Gasteilchens, N_e = Vielfache der Elementarladung e

ist rund 1000-mal höher als die Erzeugung von Anionen. Die Ionisierungsrate hängt vom Wechselwirkungsquerschnitt der Moleküle und von der Stärke des Elektronenstroms ab. Statistisch gesehen wird bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar durch den üblichen Emissionsstrom von 1 mA von 50000 Molekülen (Luft) jedoch nur eins ionisiert. Bei der Ionisierung werden immer wieder Moleküle aufgespalten, so dass neben den untersuchten Gasen auch verschiedene Gasfragmente und sogar Mischmoleküle verschiedener Ausgangsgase im Massenspektrum vorkommen (vgl. Abbildung 7.15). Je nach Qualität des QMS können in deutlich geringerer Stärke außerdem Molekülvarianten mit selteneren Isotopen detektiert werden. Die erzeugten Ionen werden durch ein elektrisches Feld zur Quadrupol-Einheit hin gebündelt. Damit der Anodenfaden nicht durchbrennt, muss das umgebene Vakuum unter $1 \cdot 10^{-5}$ mbar liegen [Sch 91] [Pre 90].

Im Hochvakuum ist die Flugbahn der ionisierten Gasmoleküle innerhalb der Trennstrecke statistisch gesehen frei von anderen Gasteilchen (vgl. auch Kapitel 7.2.1), so dass diese beim Durchqueren der Quadrupol-Einheit nur von dem erzeugten elektrischen Wechselfeld beeinflusst werden. Dieses an die vier Stäbe angelegte Feld ist so moduliert, dass Partikel mit einem definierten e/m-Verhältnis auf wellenförmigen Sollbahnen zum Detektor durchgeführt werden. Alle anderen ionisierten Atome oder Moleküle werden aus der Sollbahn geworfen. Diese Massenselektion muss für verschiedene Massen einzeln nacheinander durchgeführt werden. Beim Durchmessen eines Massenspektrums wird das elektromagnetische Wechselfeld für alle e/m-Verhältnisse durchgestimmt, wobei jedem einzelnen Massenbereich eine kurze Zählzeit zugeordnet wird [PFEI 02].

Die Aufgabe des Detektors ist es, die selektierten Moleküle zu zählen bzw. den Ionenstrom zu messen und diese Messgröße verstärkt an den Analysator weiterzuleiten. In einem QMS werden als Detektor in der Regel zwei unterschiedliche Systeme verwendet, die oft nebeneinander eingebaut sind. Über das Messprogramm wird hierbei ein Ablenkfeld angesteuert, das den Ionenstrahl dem ausgewählten Messdetektor zuführt.

Der einfachste Detektor ist der Faradaycup. Hier wird der Ionenstrahl in einem Fangkäfig erfasst, wobei die aufschlagenden Ionen ein Stromsignal erzeugen. Das Massenauf Lösungsvermögen ist wegen des stärkeren Untergrundrauschens (minimaler Partialdruck um 10^{-11} mbar) etwas schlechter. Dafür kann der Detektor jedoch auch noch bei Drücken von 10^{-5} mbar arbeiten [LEY 01].

In einem deutlich komplexeren Sekundär Elektronen Vervielfältiger (SEV bzw. SEM) erzeugt der auftreffende Ionenstrahl ein Elektronensignal, das über Dynoden-Kaskaden (10 bis 16 Stück) millionenfach verstärkt wird. Dieses Detektorsystem ist erheblich empfindlicher als der Faradaycup, weshalb es Gaspartialdrücke bis in Bereiche von $5 \cdot 10^{-16}$ mbar vom Untergrund trennen und sogar Zählraten von einzelnen Molekülen aufnehmen kann. Das Arbeitsvakuum muss für den Detektorbetrieb allerdings unter 10^{-6} mbar liegen [PFEI 02] [LEY 01].

Die Totzeit zwischen zwei Messungen eines Massenbereiches wird dadurch verringert, dass nur kurze Massenabschnitte (z. B. 0 - 50 u) oder nur einzelne interessante Massen ausgewählt werden, die dann separat vom EM-Wechselfeld angefahren werden. Dadurch verkürzt sich die Datenaufnahmezeit und damit auch die Dauer des Messintervalls deutlich. Während ein Scan beim verwendeten RGA von MKS Instruments von Masse 1 - 200 u über eine Minuten dauerte, vergehen für die Messung von bis zu zwölf einzelnen Massen 5 -10 Sekunden [HeGö 94].

Eine langsame Registriergeschwindigkeit kann bei sich schnell ändernden Druckverhältnissen zu Ungenauigkeiten führen. Da die einzelnen Massen nacheinander vermessen werden, enthält die ermittelte Gaszusammensetzung für einen definierten Zeitpunkt Werte, die in Wirklichkeit zeitlich leicht zueinander verschoben sind. Dieses Synchronisationsproblem muss bei der Betrachtung der Analysewerte immer mit berücksichtigt werden. Ein QMS mit einer hohen Güte, das außerdem zur Bestimmung eines Massenpartialdruckes wenig Zeit benötigt, ist für solche Aufgaben deutlich besser geeignet.

Zu den wichtigen Eigenschaften bzw. technischen Auslegungen eines Massenspektrometers gehören: scanbarer Massenbereich, Auflösungsvermögen von benachbarten Massenzahlen, Empfindlichkeit für verschiedene Gaskomponenten, kleinster nachweisbarer Partialdruck, Druckbereich (Arbeitsdruck), Partialdruckempfindlichkeit bezüglich der Beeinflussung der

Empfindlichkeit durch die Anwesenheit anderer Gase und Registriereschwindigkeit [Ede 85].

7.4.3.2 Kalibrierung des QMS

Es gibt verschiedene Gründe, warum ein QMS zur genauen Auswertung der Daten kalibriert werden muss. Zunächst muss zur Überprüfung eines Gases oder Gasgemisches die zugehörige Verteilung der auftretenden Massenpartialdrücke empirisch bestimmt werden. Die Ursache dafür, dass es nicht ausreicht einem Gas einfach die entsprechende Gasmasse zuzuordnen, ist die Molekülfragmentierung durch die Ionisierung in der Ionenquelle. Wegen der Aufspaltung der Gasmoleküle treten in den QMS-Daten auf vielen Masseplätzen Messsignale auf, obwohl das zu diesem Masseplatz zugehörige Atom oft nicht im Messgas enthalten ist (vgl. Abbildung 7.15). Wenn in einer Anlage z. B. H_2O detektiert wird, werden neben dem Massenpartialdruck 18u auch Signale auf 16u und 17u für die Fragmente O und OH gefunden. Auch können sich die Ionen verschiedener Gase auf einem Masseplatz überlagern. So wird bei 28u z. B. nicht nur N_2 sondern auch das Fragment CO , das von einem aufgespalteten CO_2 -Molekül stammt, detektiert. Als Ergebnis einer Gasuntersuchung mit dem QMS erhält man also ein komplexes Spektrum von Massenpartialdrücken, die bei der Analyse den vorherrschenden Gaspartialdrücken zuzuordnen sind.

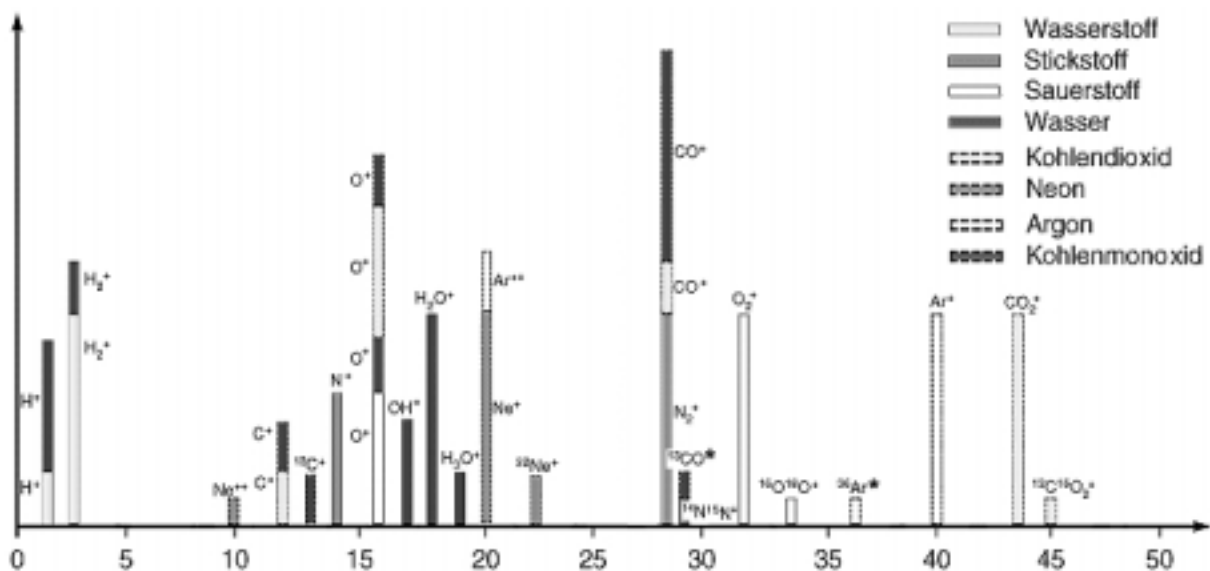


Abbildung 7.15: Beispielhaftes QMS-Massenspektrum eines Gasgemisches aufgeteilt nach Gasfragmenten. Es wird ersichtlich, dass die Überlagerung der Gasfragmente die Auswertung erschwert. Beispielsweise kann der Peak bei Masse 16u aus Sauerstoff-Fragmenten von O_2 , H_2O , CO_2 und CO stammen; der Peak bei Masse 28u von Beiträgen aus N_2 sowie CO und CO_2 . Der Peak bei Masse 20u kann von einfach ionisiertem Ne und zweifach ionisiertem Ar stammen. [LEY 97]

Bei den Kalibrierungsverfahren wird das druckabhängige Fragmentierungsverhältnis der untersuchten Gase ermittelt. So ist zum Beispiel für die Ermittlung der Sauerstoffproduktion sehr wichtig, das Verhältnis der detektierten Massen 32u (O_2) zu 16u (O von O_2) zu kennen, um den Gesamtanteil des Gases zu ermitteln. Bestandteile des Wassers werden auf der anderen Seite neben der Masse 18 u auch bei den Massen 17u und 16u gefunden. Da in normalen Hochvakuumanlagen Wasserdampf zu den Hauptrestgasen gehört, stört dessen 16u-Massenanteil die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes. Durch Kalibrieren muss deshalb zuerst festgestellt werden, welcher Teil der Masse 16u zum Wasser und welcher zum Sauerstoff gehört, um die Gasanteile im Versuch entsprechend zuordnen zu können [PFEI 02] [LEY 01].

Eine Kalibrierung muss auch deshalb durchgeführt werden, weil das Verhalten der Detektoren immer einer leichten Alterung unterlegen ist, die zu einer Drift führt. Außerdem sind die Ionisierung und die Detektion in einem QMS zum Teil auch von der Umgebung und der Lage des Gerätes zum Prüfgasfluss abhängig. Ebenso können ionisierende Drucksensoren Einfluss auf die Messungen haben, was schon im Kapitel 0 erläutert wurde. Da das

Messgerät in ein selbstkonstruiertes Messkreuz integriert worden war, wurden durch die Kalibrierungstests erste grundsätzliche Vergleichsdaten ermittelt.

Es gibt zwei Methoden, ein QMS zu kalibrieren. Bei beiden Verfahren müssen die Kalibriergase über den ganzen zu detektierenden Druckbereich vermessen werden, da die Massenverhältnissfunktionen druckabhängig sein können.

Die Kalibrierung kann dabei zum Einen mit einem Gasgemisch durchgeführt werden, das eine sehr ähnliche Zusammenstellung hat wie das zu messende Gas. Damit könnte die Gasmischung des Versuches bei guter Übereinstimmung direkt bestätigt werden. Während der Versuche schwankte jedoch die Gaszusammensetzung bei der Bestrahlung so stark, dass ein solches, speziell gemischtes und recht teures Kalibriergas nur für einen kleinen Bereich des Experimentes die gewünschte Übereinstimmung erfüllt hätte. Bei einer aufwendigeren Kalibrierung dieser Art mit verschiedenen Testgasgemischen, die passend für die einzelnen Bereiche zusammengestellt worden wären, wäre vor allem die Einarbeitung der Übergangsbereiche schwierig geworden.

Bei der zweiten Kalibrieremethode werden einzelne Gase und einfache Gaskombinationen (z. B. synthetische Luft) benutzt, so dass den Gasen Massenverhältnisse zugeordnet werden können, die die Aufspaltung der Gase durch die Ionisierung in verschiedene separate Komponenten widerspiegelt. Aus den Daten der Kalibrierung lässt sich theoretisch die Gaszusammensetzung anderer Gasgemische berechnen, die analysiert werden sollen. Bei dieser Methode wird jedoch das Ergebnis umso ungenauer je komplexer die untersuchte Gasmischung ist. Es gibt zwei Ursachen für diese Ungenauigkeit. Zum einen ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gase bedingt durch ihren Wechselwirkungsquerschnitt unterschiedlich, was eine genaue quantitative Zuordnung schon von sehr einfachen Gasgemischen erschwert. Zum anderen werden die erzeugten Ionen unterschiedlich gut detektiert, weshalb die gemessenen Aufspaltungsverhältnisse bzw. die Verhältnisse der Massenpartialdrücke nicht genau den tatsächlichen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen.

Diese Methode hat allerdings ihre Grenzen. Gaswechselwirkungen wie Kreuzprodukte von Ionen verschiedener Gase führen bei Gasgemischen im Massenspektrum des QMS zu Veränderungen gegenüber der einfachen Aufsummierung der Massenpartialdrücke der enthaltenen einzelnen Gase. So führen beispielsweise einzelne Kalibrierungen mit O₂ und N₂ nicht zu Molekülen wie NO. Im Gasmassenspektrum von synthetischer Luft lässt sich aber bei 30 u ein kleiner Massen-Peak finden.

7.4.4 Mineralogische Analysen

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen mineralogischen Analyseverfahren vorgestellt, die für die Untersuchung der Proben benutzt wurden. Es sind alles nichtchemische Untersuchungsmethoden, welche die Proben mit physikalischer Technik auswerten.

Neben den aufgeführten mineralogischen Analysen gibt es noch einige andere Verfahren, sowie zahlreiche Unterarten, die sich dennoch deutlich voneinander unterscheiden. Zu diesem Thema gibt es etliche weiterführende Literatur: [Jon 97], [Pot 87] und [Rös 91].

7.4.4.1 Röntgen-Pulver-Diffraktometrie

Eine Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (XRD) gibt Aufschluss über die kristalline Zusammensetzung einer untersuchten Probe. Zur Analyse wird bei diesem Verfahren genutzt, dass Kristalle ein charakteristisches Röntgenspektrum mit typischen Ausschlägen (Peaks) zeigen. Gläser weisen dagegen kontinuierliche Spektren auf, die nicht spezifizierbar sind. Als Ergebnis erhält man eine qualitative und grob quantitative Zusammensetzung nach Mineralen.

Für die Untersuchung wird die Probe fein gemahlen (Korngröße < 50 µm) und in zylindrische Form gepresst. Diese Pulverprobe wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung λ_R bestrahlt (Abbildung 7.16). Um alle möglichen Beugungsebenen zu erfassen, rotieren Probe und Detektor, so dass die Bragg-Gleichung

$$n_N \cdot \lambda_R = 2d_N \cdot \sin\vartheta$$

Gleichung 7.3

für die Beugungswinkel ϑ bei möglichst vielen Kristalliten und Netzebenen der Kristallgitter erfüllt bleibt. d_N ist dabei der Netzebenenabstand und n_N eine ganze Zahl für die Anzahl der Netzebenen. Die Beugung der Röntgenstrahlung an den Kristallgittern ergibt auf diese Weise um die Probe herum typische richtungsabhängige Beugungslinien, die von einem Detektor registriert werden [Lie 79]. Abbildung 7.17 zeigt ein solches Pulverbeugungsdiagramm für Hämatit.

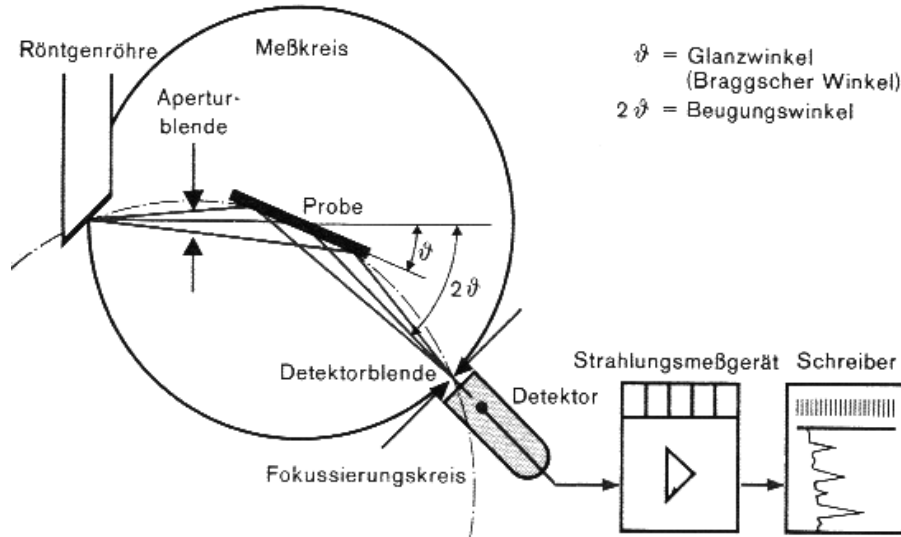


Abbildung 7.16: Schematischer Aufbau einer Röntgen-Pulver-Diffraktometrie [Lie 79].

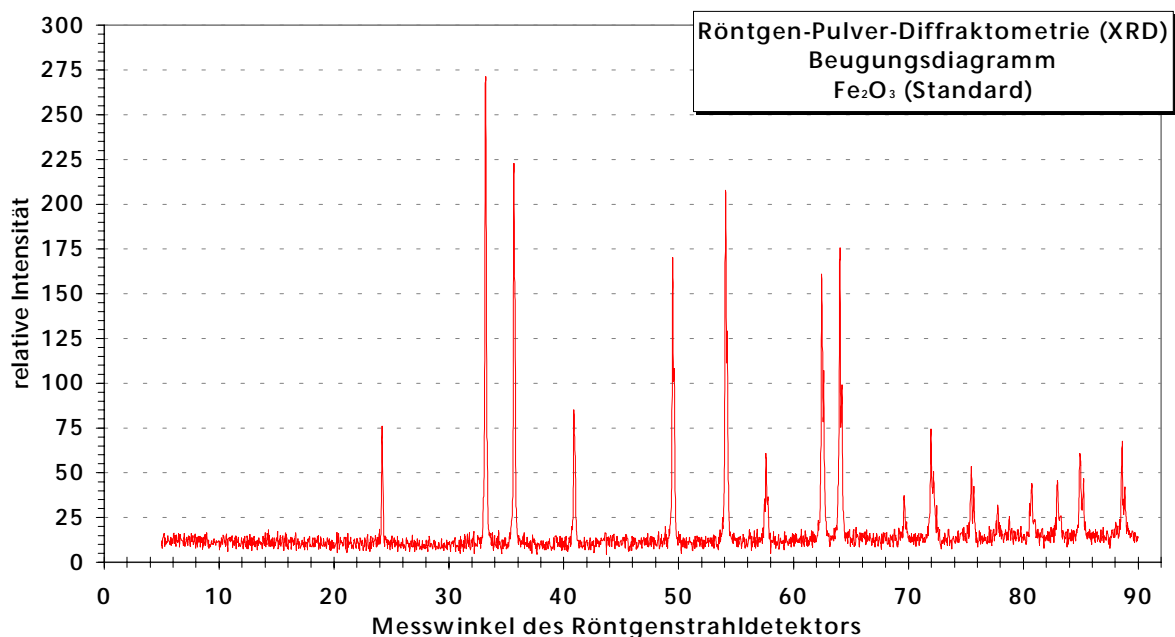


Abbildung 7.17: Pulverbeugungsdiagramm einer reinen Hämatit-Probe (Fe_2O_3) [UAW 02].

Aus den einzelnen Beugungswinkeln θ des charakteristischen Linienspektrums lassen sich die verschiedenen Netzebenenabstände d berechnen, die entsprechenden Mineralen zugeordnet werden können. Zur Identifizierung ist ein Mengenanteil von mindestens 5 % des Minerals in der Probe nötig. Die Intensitäten der Linien können hierbei grob die anteilmäßige Mineralzusammensetzung wiedergeben. In der Regel wird dazu eine Standardprobe sorgfältig präpariert, so dass deren Zusammensetzung deutliche Ähnlichkeit mit der Probe hat. Für Systeme mit mehreren Mineralen wird die Bestimmung durch das variierende Absorptionsverhalten der verschiedenen Komponenten zunehmend schwieriger bis unmöglich [Jon 97].

7.4.4.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird die Zusammensetzung einer Pulverprobe (ideal 600 mg, mindestens 120 mg) nach Elementen untersucht. Als Ergebnis erhält man, wie es in der Mineralogie üblich ist, die Zusammensetzung nach einfachen Metalloxiden (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , etc.) in Gew. %.

Bei einer RFA wird die Probe mit Röntgenlicht (Abbildung 7.18) mit einem kontinuierlichen Spektrum bestrahlt. In der Probe wird dadurch in Abhängigkeit von den enthaltenen Elementen eine charakteristische Fluoreszenzstrahlung angeregt. Die Strahlung trifft auf den Analysatorkristall, dessen Netzebenenabstand bekannt ist. Über die Bragg-Gleichung (Gleichung 2.20) lässt sich die Wellenlänge der Strahlung und damit die elementare Zusammensetzung bestimmen. Mit der Intensität der Wellenlängen können die quantitativen Verhältnisse in den Proben ermittelt werden. Der Fehler liegt bei guten Analysen unter 1 %.

Für die Untersuchung wurden die Proben im Institut für Mineralogie und Geochemie in Köln mit einem Flussmittel unter Atmosphäre bei ca. 1000 °C eingebettet. Dabei wurden die Proben jedoch vollständig oxidiert, so dass eine Untersuchung auf Sauerstoff keine reduzierten Anteile mehr aufspürten konnte.

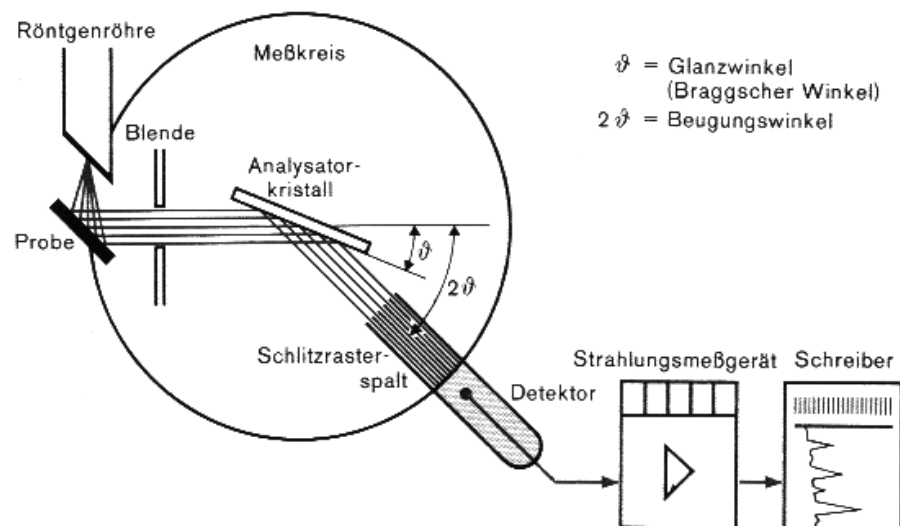


Abbildung 7.18: Schematischer Aufbau einer Röntgenfluoreszenzanalyse [Lie 79].

Die RFA kann nicht zwischen metallischen oder oxidierten Elementen und auch nicht zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} unterscheiden. Für eine eindeutige Mineralbestimmung oder die Bestimmung des Sauerstoffanteils eines komplexen Systems wie das des Basaltglases stellt dies ein gravierendes Problem dar.

7.4.4.3 Raster-Elektronenmikroskop

Mit einem Raster-Elektronenmikroskop (REM) (Abbildung 7.19) können beliebig geformte Probenoberflächen mit einem Vergrößerungsfaktor zwischen 10- und 300.000-fach photographisch dokumentiert werden. Dazu wird im REM unter Vakuum ein fein gebündelter Elektronenstrahl mit Hilfe von elektromagnetischen Linsen zeilenweise über die Oberfläche gelenkt. In der Probe (Abbildung 7.20) wird ein Teil der Elektronen (RE = Rückstahl-elektronen) zurückgestreut. Außerdem werden innerhalb eines Wirkungsbereiches Sekundärelektronen (SE) erzeugt. Diese beiden Elektronensignale liegen auf unterschiedlichen Energieniveaus und enthalten verschiedene Informationen über die abgetastete Oberfläche. Alle emittierten Elektronen werden von einem Detektor aufgefangen und in ein elektrisches Bildsignal (RE- bzw. SE-Bild) umgewandelt. Das Signal steuert die Helligkeit eines Monitors und generiert ein Graustufenbild [Lie 71] [Sch 94] [BeHe 82].

Die Sekundärelektronen erzeugen ein formgetreues, plastisches Bild (SE-Bild) mit hoher Tiefenschärfe. Das Bild der Rückstreuerelektronen (RE-Bild) enthält dagegen Informationen über die Zusammensetzung der Probenoberfläche (vgl. REM-Aufnahmen im Kapitel 4). Phasen, deren mittlere Kernladungszahl Z hoch ist, erscheinen hierbei durch die stärkere Rückstreuungsquote heller als Phasen mit niedrigerer Kernladungszahl. So ist zum Beispiel

das mittlere Z in den chemischen Formeln der Minerale Magnetit (Fe_3O_4) 15,2, Hämatit (Fe_2O_3) 15,7 und Wüstit (FeO) 17. Mit Hilfe des Bildkontrastes können diese verschiedenen Phasen deutlich voneinander getrennt werden.

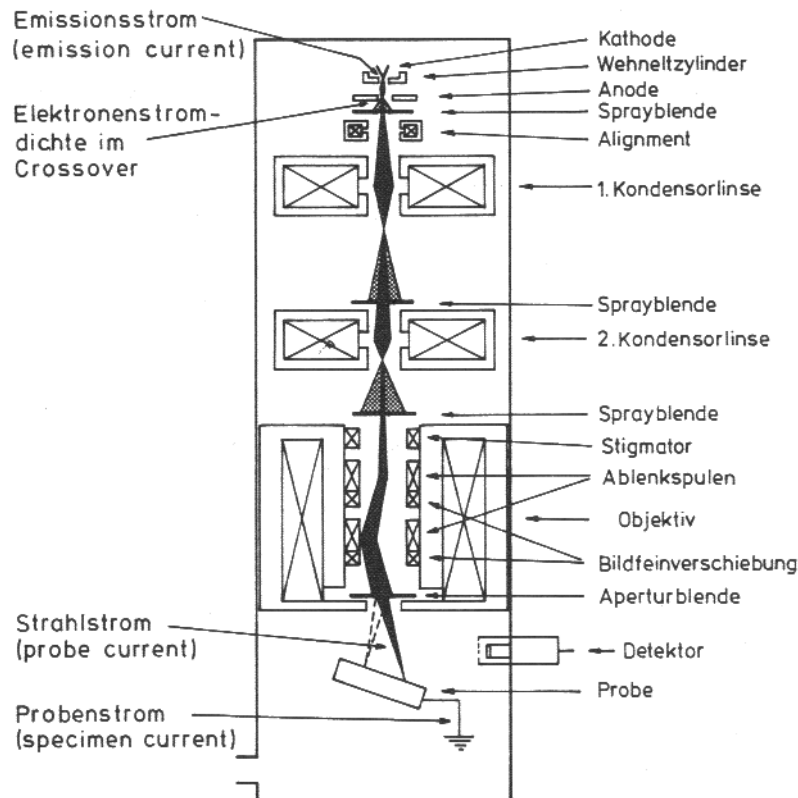


Abbildung 7.19: Aufbau eines Raster-Elektronenmikroskops: Im oberen Bereich der Anlage wird in einer Elektronenkanone der Elektronenstrahl erzeugt. Auf dem Weg nach unten durchfliegt er verschiedene elektromagnetische Felder, die ihn fein bündeln und zeilenweise über den zu untersuchenden Probenbereich steuern. Ein Elektronendetektor nimmt die von der Probe erzeugten Signale auf und wandelt sie zu einem Bild (RE- bzw. SE-Bild) um [Sch 94].

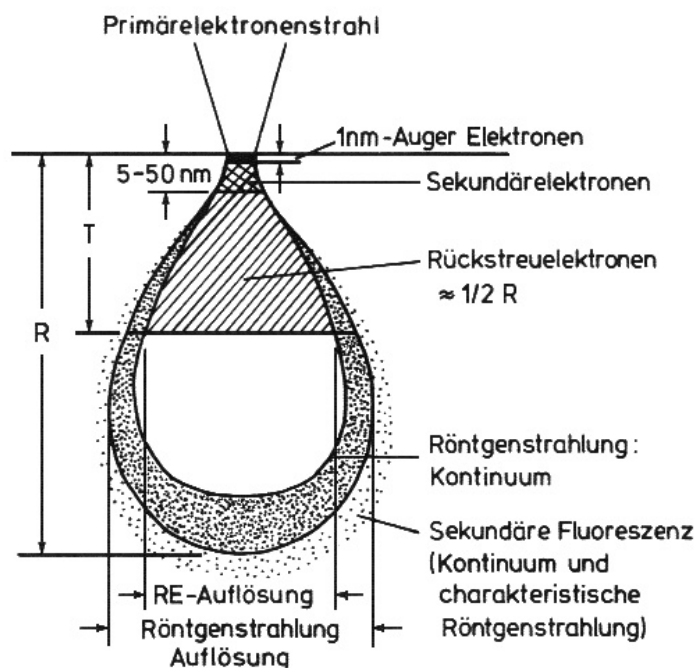


Abbildung 7.20: Wechselwirkungsbereich des Elektronenstrahls: Die in die Probe eindringenden Primärelektronen (PE) des Rasterstrahls verursachen ein Wechselwirkungssignal aus Reflektions- (RE) und Sekundärelektronen (SE). Während die SE aus einer dünnen Oberflächenschicht stammen, reicht die Austrittstiefe der RE erheblich tiefer in die Probe hinein. Neben diesem Elektronensignal wird im gesamten Wechselwirkungsbereich außerdem kontinuierliche und charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt [Sch 94].

Für die Untersuchung mit dem REM müssen Proben z. B. der Mineralogie und Werkstoffforschung speziell präpariert werden. Zumeist wird ein Feinschliff der Probe angefertigt. Dazu wird die Probe eingebettet, gegebenenfalls zersägt und durch Schleifen und Polieren ein Querschnitt der Probe herausgearbeitet. Um Aufladung durch den Elektronenstrom des Rasterstrahls auf der Probenoberfläche zu vermeiden, die die Bildaufnahme stören, muss die Probe leitend sein. Da Minerale in der Regel Nichtleiter sind, wird hierfür eine leitende Schicht aus Graphit oder Gold aufgedampft.

7.4.4.4 Energiedispersive-Röntgenanalyse

Die Energiedispersive-Röntgenanalyse (EDX) ist ein an ein REM gekoppelter Röntgenstrahlungsdetektor, der die atomare Zusammensetzung eines Probebereiches ermittelt. Wie bei der RFA werden auch bei der EDX-Untersuchung die Fluoreszenzerscheinungen von angeregten Elementen untersucht. Dabei wird die Röntgenfluoreszenz durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl des REM hervorgerufen, weshalb der Detektionsbereich dem Wechselwirkungsbereich des Elektronenstrahls entspricht (Abbildung 7.20). Ein Detektor bestimmt die Energie der emittierten Röntgenstrahlen. Das Anregungsspektrum enthält in Abhängigkeit der Anregungsenergie der Strahlelektronen charakteristische Röntgenlinien ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, etc.), die einzelne Elemente identifizieren (vgl. Abbildung 7.21). Das Auflösungsvermögen des EDX hängt vom Wechselwirkungsbereich ab und liegt bei $1\ \mu\text{m}$.

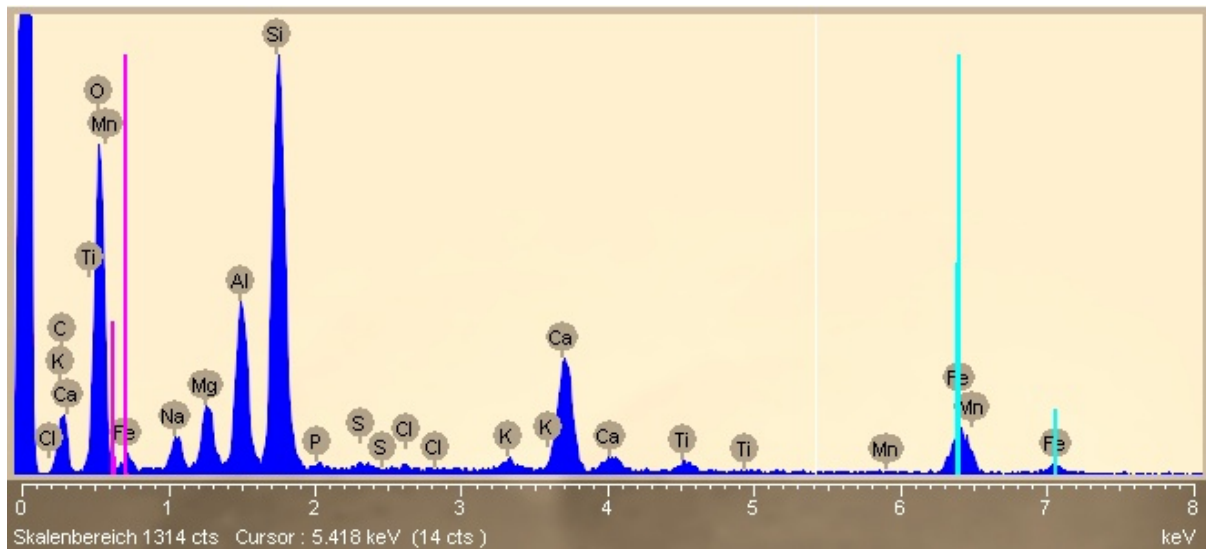


Abbildung 7.21: EDX-Spektrum (DLR RS): Grafitbedampfter Probenschliff einer Basaltglasprobe, Elektronenenergie: 10 keV, Messbereich: 0-8 keV, Messzeit: 50s. In dem detektierten Röntgenspektrum wurden den Zählraten-Peaks die entsprechenden Elemente zugeordnet. Exemplarisch wurden die charakteristischen Röntgenlinien von Eisen (v.r.n.l.: $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$) eingeblendet.

Der Detektor wird mit Wasser oder Flüssigstickstoff gekühlt und befindet sich hinter einem dünnen Fenster außerhalb der Vakuumkammer des REM. Damit das Fenster möglichst wenig Röntgenstrahlung absorbiert, ist es oft aus Beryllium, das nur den niederenergetischen Spektralbereich beeinflusst. Diese Störung im Röntgenspektrum verhindert genaue Auswertungen und reicht bis zu Energien von knapp über $0,111\ \text{keV}$. Mit besseren Fenstern können sogar Kohlenstoff- ($0,284\ \text{keV}$) und Sauerstoffanteile ($0,532\ \text{keV}$) in einer Probe bestimmt werden. Der Messfehler hängt auch von Überlagerungseffekten ab und ist dadurch bei C und O (für $O < 3\ \%$) größer als bei anderen Elementen (bis ca. $0,5\ \%$). Um störende Aufladungs- und Oberflächeneffekte zu vermeiden, muss die Probe plan und elektrisch leitend sein (vgl. Kapitel 7.4.4.3).

Es gibt verschiedene Scan-Methoden für eine EDX-Untersuchung. Neben der üblichen punktuellen oder großflächigen Analyse einer Probe, bei der die Gesamtzusammensetzung des gesamten abgestrahlten Bereichs in ca. 100 s. ermittelt wird, kann auch ein EDX-Mapping durchgeführt werden. Hierbei wird eine Fläche punktuell abgetastet, so dass eine quantitative Ortsverteilung nach Elementen ermittelt wird. Gegenüber der gemittelten Zusammensetzung enthält das EDX-Mapping erheblich mehr Informationen, weshalb auch die Messzeit i. d. R. mindestens eine Stunde beträgt.

7.4.4.5 Elektronenstrahl-Mikrosonde

Eine Elektronenstrahl-Mikrosonde besteht im Prinzip aus einer angepassten Version eines REM mit mehreren in den Aufbau integrierten Röntgenfluoreszenzdetektoren. Der Platzbedarf der Röntgenfluoreszenzdetektoren geht dabei zu Lasten des bildgebenden Detektors

des Elektronenmikroskops. Das visuelle Auflösungsvermögen einer Elektronen-Mikrosonde ist deshalb stets etwas schlechter als das eines REM.

Die Röntgenfluoreszenzdetektoren untersuchen die vom Elektronenstrahl im Probenmaterial erzeugte Röntgenstrahlung. Die Probe wird dabei punktwise vermessen und die Detektoren bestimmen für jedes einzelne Element einen absolute Mengenanteil durch den Vergleich mit entsprechenden Standardproben. Für die Bestimmung von Silizium wird beispielsweise Quarz als Standard benutzt. Beide Messsignale werden miteinander verglichen, wodurch die Quantität des Siliziums im analysierten Probenbereich sehr genau bestimmt werden kann. Das räumliche Auflösungsvermögen hängt wie beim EDX im REM vom Wechselwirkungsbereich (vgl. Abbildung 7.20) ab und liegt deshalb ebenfalls bei maximal 1 μm .

In den Detektoren werden verschiedene Detektorkristalle verwendet, um die Röntgensignale aller Elemente detektieren zu können. Deshalb und weil die Messung pro Element rund eine Minute dauert, vermessen mehrere Detektoren die Probensignale gleichzeitig auf jeweils verschiedene Elemente. Um eine einzelne Punktuntersuchung innerhalb von wenigen Minuten durchführen zu können, wird die Analyse zudem auf die wesentlichen Elemente beschränkt. Für eine basaltische Probe, die lunarem Mare-Regolith ähnelt, sind dies: Si, Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Na, K und P.

7.4.4.6 Qualitative und quantitative Analyse

Eine Mineralbestimmung einer homogenen Kristallphase lässt sich über verschiedene der besprochenen Messmethoden durchführen. Mit einer XRD-Analyse z. B. erhält man zu einer Probenmenge direkte qualitative und quantitative Aussagen über Kristallart und -phase. Das gilt auch noch, wenn einige verschiedene Kristalle vorliegen, deren Anteilsverhältnis z. B. über ein RE-Bild optisch bestimmbar ist. Enthält die Probe aber Glas oder reine Metalle, kann nur ihre chemische Gesamtzusammensetzung über diese Methode bestimmt werden.

Untersuchungen wie EDX, Elektronen-Mikrosonde oder RFA bestimmten zwar nur die chemische Zusammensetzung eines Probenbereiches bzw. größerer Probenmengen. Bei einfachen Mischungen können aber aus diesen Daten mit Hilfe einer zusätzlichen weiterführenden Analyse einzelne Minerale bestimmt werden. Eine Gesamtzusammensetzung von mehreren Mineralphasen wird allerdings bei komplexeren Systemen, die eventuell sogar noch Glasphasen aufweisen, schwierig bis unmöglich. Hier kann ein gewisser Anfangsverdacht helfen, wodurch sich die Untersuchung auf wenige Minerale beschränken lässt.

7.4.4.7 Sauerstoffbilanzierung

Die mineralogischen Analysen in dieser Arbeit sollten zeigen, ob bei den bestrahlten Proben in der Gesamtbilanz der Sauerstoffanteil reduziert wurde oder nicht. Insbesondere beim Mondstaub-Simulat war es für die Auswertung interessant zu erfahren, wie die Mineralphasen untereinander wechselwirken bzw. welche Minerale in welchen Verhältnissen in der abgekühlten Probe auftraten.

Während der Durchführung der verschiedenen mineralogischen Analysen musste jedoch festgestellt werden, dass eine Sauerstoffbilanzierung mit grundlegenden Schwierigkeiten verbunden ist. Die genaue chemische Zusammensetzung des Endproduktes war zwar bestimmbar (EDX, RFA, Elektronenstrahl-Mikrosonde), für eine anschließende Mineralberechnung war die Zusammensetzung aber zu komplex. Ein Grund dafür ist unter anderem, dass bis auf die EDX-Untersuchung (allerdings mit größerem Fehler $> 5\%$) keine der Analysen den Sauerstoffanteil direkt messen konnte. Außerdem blieb das Verhältnis Fe^{2+} zu Fe^{3+} bei den benutzten Analyseverfahren unbestimmt.

Weitere Auswertungsprobleme hatten mit den zu untersuchenden Mineralen zu tun. Während Olivine noch recht einfache Mischkristallvarianten haben, wird eine Analyse von Plagioklas und Pyroxen wegen ihrer vielen verschiedenen End- und Zwischenglieder erheblich diffiziler [Eva 76]. Auf Grund der komplexen Struktur wird die Bestimmung nur basierend auf chemischen Analysen letztendlich unmöglich. Im Anhang in Kapitel 7.1.4 wird dieses Thema nochmals vertieft.

Literatur- und Quellenverzeichnis

Zu Zusammenfassung

[Sen 89] C.L. Senior; **Production of Oxygen and Other Products of Lunar Materials**, Final Report under NASA Contract NAS9-18102, PSI Report TR 948, 1989

Zu 1 Einleitung

[Awd 54] J. British Interplanet Soc., **13**, p. 166, 1956

[Ale 03] S. D. Alexopoulos; **Simulation des dynamischen Betriebsverhaltens von solarbeheizten Drehrohrreaktoren zum Aluminiumschmelzen**; Fortschritt-Berichte VDI Reihe 6 Energietechnik Nr. 511; VDI-Verlag; Düsseldorf 2003

[ESA 94] ESA; **A Moon Programme, The European View**; ESA BR-101; ESTEC; Noordwijk, Niederlande 1998

[GuSt 02] C. Guesdon, M. Sturzenegger; **Solar Thermal Extraction of Copper and Zinc From Sulfides**, in: *PSI Scientific Report 2001*; Paul Scherer Institut; Villingen (CH) 2002

[Ing 01] M. Ingeretsen; **Mining Asteroids**, in: *IEEE Spectrum*; Ausg.: August 2001

[Koel 88] H. H. Koelle; **The Influence of Propellant Production on the Cost Effectiveness of Cislunar Transportation Systems**; 2nd Conference on Lunar Bases and Space Activities of the 21st Century, W. Mendell (Hrsg.), NASA CP 2166, 1988

[Koen 98] D. Koenies; **Fluorrecycling im Rahmen der Sauerstoffgewinnung aus Mond-Regolith durch Fluorierung**; Dissertation Universität Köln; Köln 1998

[KoLo 97] H. H. Koelle, R. Lo; J. British Interplanet Soc., **50**, p. 353, 1997

[MeBo 03] A. Meier, E. Bonaldi, G. M. Cella, W. Lipinski und D. Wullemin; **Progress Towards The Industrial Solar Production of Lime**, in: *PSI Scientific Report 2002*; Paul Scherer Institut; Villingen (CH) 2003

[NAS 89] NASA; **Report on the 90-Day Study of Human Exploration of the Moon and Mars**; Washington D. C. 1989

[NeGr 96] A. Neumann, U. Groer; **Experimenting with Concentrated Sunlight using the DLR Solar Furnace**; *Solar Energy*, **58**, S. 181-190; 1996

[ReLi 94] M. Reichert, S. Lingner und W. Seboldt; *Acta Astronautica* **32; 12**, p. 809, 1994

[Sau 00] M. Sauerborn; **Hochtemperatur Experimente am Sonnenofen des DLR in Köln**; Diplomarbeit, Universität Bonn, angefertigt im DLR, Energietechnik; Bonn 2000

[SeLi 93] W. Seboldt, S. Lingner, S. Hoemes, W. Grimmeisen, R. Lekies, R. Herkelmann und D. M. Burt; **A Lunar Oxygen extraction using fluorine**; in: *Resources of Near-Earth-Space*; J. Lewis M. S. Matthews, M. L. Guerrieri (Ed.); The University of Arizona Press; 1993

[Sen 89] siehe unter Zusammenfassung

[Sen 93] C. L. Senior; **Lunar Oxygen Production by Pyrolysis**, in: *Resources of Near-Earth Space*, J. Lewis M. S. Matthews, M. L. Guerrieri (Ed.); S.179-197; University of Arizona Press; Tucson 1993

[Ste 85] H.W. Steurer; **Lunar Oxygen Production by Vapor Phase Pyrolysis**, in: *Space Manufacturing 5*; Proc. of the AIAA/SSI Conf.; Princeton 1985

[Tho 51] Thompsen; J. British Interplanet Soc., **10**, p. 49, 1951

Zu 2 Grundlagen

Zu 2.1 Mineralogie des Mondgesteins

[AlCa 85] J. H. Allton, C. Calino, L. A. Watts; **Guide to Using Lunar Soil Simulants For Experimentation**; Conference on Lunar Bases and Activities of the 21st Century; W. W. Mendell (Ed.); p. 497-506; 1985

[Bar 99] J.-M. Bardintzeff; **Vulkanologie**; Ferdinand Enke Verlag; Stuttgart 1999 (Übersetzung von: S. Lewerenz; *Volcanologie, 2eme edition*; Dunod; Paris 1998)

[DeHo 92] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman; **Rock-Forming-Minerals, 2nd Ed.**; Longman Scientific & Technical; Harlow 1992

[HeVa 91] G. H. Heiken, D. T. Vaniman, B. M. French; **Lunar Sourcebook – A Users Guide to the Moon**; Cambridge University Press; Cambridge 1991

- [Mat 96] S. Matthes; **Mineralogie, 5. Auflage**; Springer Verlag; Berlin 1996
- [melt 03] <http://melts.uchicago.edu>; Version ; 09/2003
- [MKCa 94] D. S. McKay, J. L. Carter, W. W. Boles, C. C. Allen, J. H. Allton; **JSC-1: A New Lunar Soil Simulant**; 1994
- [Möl 86] P. Möller; **Anorganische Geochemie, Heidelberger Taschenbücher Bd. 240**; Springer Verlag; Berlin 1986
- [Str 95] G. Strübel; **Mineralogie, Grundlagen und Methoden, 2. neu bearbeitete Auflage**; Ferdinand Enke Verlag; Stuttgart 1995
- [TtDi 99] V. Trommsdorff, V. Diedrich; **Grundzüge der Erdwissenschaft, 6. überarbeitete Auflage**; Hochschulverlag AG an der ETH Zürich; Zürich 1999
- [Rös 91] H. J. Rösler; **Lehrbuch der Mineralogie, 5. Auflage**; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig 1991

Zu 2.2 Pyrolyse von Mineralen unter Vakuum

- [BaBo 80] J. M. Badie, C. Boner, M. Faure, G. Flamant, R. Foro, D. Hernandez; **Decarbonation of Calcite and Phosphate in Solar Chemical Reactors**; Chem. Eng. Sic. 35, 413; 1980
- [Bae 94] H.D. Baehr; **Wärme- und Stoffübertragung**; Springer-Verlag; Berlin 1994 (*siehe unter 2.3*)
- [Bri 95] H. Briehl; **Chemie der Werkstoffe**; Teubner-Verlag; Stuttgart 1996
- [CuAb 94] Culham, Abingdon, Oxon, Harwell, Didcot; **Lunar Resources Exploitation Study, Final Report**; Prepared for ESA under ESTEC Contract No. 11196/94/NL/JG; AEA Technology; 1994
- [DMBa 71] G. De Maria, G. Balucci, M. Guido, V. Piacente (Istituto di Chimica Fisica ed Elettrochimica, Universita di Roma, Italy); **Mass Spectrometric Investigation of The Vaporisation Process of Apollo 12 Lunar Samples**; Proceedings of the Second Lunar Science Conference, Vol. 2; pp.1367-1380, The M.I.T. Press 1971
- [ENGE 99] Produktinformation; **High Purity Materials For Vacuum Deposition**; Engelhard-Clal Germany; 63303 Dreieich 1999
- [Gil 93] R. C. O. Gill; **Chemische Grundlagen der Geowissenschaften**; Ferdinand Enke Verlag; Stuttgart 1993 (Übersetzung von: A. Eifert; **Chemical Fundamentals of Geology**; Academic Division of Unwin Hyman Ltd.; London 1989)
- [HeDr 78] H.K. Henson, K.E. Drexler; **Vapor-phase Fabrication of Massive Structures In Space**; in: *Space Manufacturing Facilities II*, J. Gray (Ed.); Proc. of AIAA; New York 1978
- [Hol 85] A. F. Holleman, E. Wiberg; **Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage**; Walter de Gruyter; Berlin 1985
- [Jit 90] W. Jitschin; **Vakuum in der Praxis, Beschichtungstechnik**; S. 203ff. WILEY-VCH; Sindelfingen 03/1990
- [KeLe 02] M. Keunecke, J. Lédé, M. Ferrer, R. Palumbo, A. Meier; **Optimisation of The Quench For The Solar Thermal Decomposition of Zinc Oxide**; in Scientific Report 2001, Vol. V, General Energy; Paul-Scherer-Institut; CH-5232 Villingen March 2002
- [KrRu 89] K. Krone, H. Rupp, H. Seebaur, W.R. Wilson; **Vacuum Distillation in an Induction Furnace – A Method for Recycling Aluminium-Lithium scrap**; *Special Melting and Processing Technologies*; S. 232-250; Noyes Publ.; Park Ridge (N.Y.) 1989
- [LCh 87] C. Eppelheim, Dr. G. Hartung, u. a.; **Lexikon der Chemie**; Lexikographisches Institut, Franz Spiegel Buch GmbH; Ulm 1987
- [LeMa 93] J. Lewis, M. S. Matthews, M. L. Guerrieri; **Resources of Near-Earth Space**; The University of Arizona Press; Tucson 1993
- [MeBo 03] siehe unter 1.
- [Möl 86] siehe unter 2.1.
- [MöPa 01] S. Möller, R. Palumbo; **Development of a Solar Chemical Reactor For The Direct Thermal Dissociation of Zinc Oxide**; in Scientific Report 2000, Vol. V, General Energy; Paul-Scherer-Institut; CH-5232 Villingen March 2001
- [PaLe 98] R. Palumbo, J. Lédé, O. Boutin, E. Elorza Ricart, A. Steinfeld, R. Möller, A. Weidenkaff, E. A. Flecher, J. Bielicki, **The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process - The scientific framework for the process**; Chemical Engineering Science 53, 2503 – 2517; 1998

- [Rit 89] A. Ritter; **Energiespeicherung in chemischer Form**, in: *Solarchemische Technik, Bd. 1. Grundlagen der Solarchemie*; Hrsg. M. Becker, K.-H. Funken; Springer-Verlag; Berlin 1989
- [ScBe 72] E. Schiele, L. W. Berens; **Kalk**, Verlag Stahleisen M. B. H.; Düsseldorf 1972
- [Sen 89] siehe unter 1.
- [Sen 91] C.L. Senior; **Solar Heating of Common Lunar Materials For Production of Oxygen**; J. Brit. Interpl. Soc., 44, 579; 1991
- [Sen 93] siehe unter 1.
- [Ste 85] siehe unter 1.
- [StNe 83] W. H. Steurer, B. A. Nerad; **Vapor phase reduction**, in: *Research on the Use of Resources*; Ed. W. F. Carroll; JPL Publ. 83-36; 1983
- [TaCa 93] L. A. Taylor, W. D. Carrier; **Oxygen Production on the Moon: An Overview and Evaluation**, in: *Resources of Near-Earth, Space*; J. Lewis M. S. Matthews, M. L. Guerrieri (Ed.); The University of Arizona Press; 1993
- [WeLi 89] R. C. Weast, PR Lide; **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th Ed.**; CRC Press. Inc.; Boca Roton (Florida) 1989
- [ZhSh 93] Y. Zhao, F. Shadman; **Production of Oxygen From Lunar Ilmenite**, in: *Resources of Near-Earth Space*; J. Lewis M. S. Matthews, M. L. Guerrieri (Ed.); S.179-197; University of Arizona Press; Tucson 1993

Zu 2.3 Sonneneinstrahlung und hochkonzentrierende Solaranlagen

- [Bae 94] H.D. Baehr; **Wärme- und Stoffübertragung**; Springer-Verlag; Berlin 1994
- [BeSc 93] Bergmann, Schaefer; **Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3: Optik, 9. Auflage**; de Gruyer; Berlin 1993
- [DiHe 97] B. Diekmann, K. Heinloth; **Energie, 2. völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage**; Teubner-Verlag; Stuttgart 1997
- [HaLe 88] W. Hallmann, W. Ley; **Handbuch der Raumfahrttechnik**; Carl Hanser Verlag; München 1988
- [Hel 88] K.H. Hellwege; **Einführung in die Festkörperphysik, 3. Auflage**; Springer-Verlag; Berlin 1988
- [HeVa 91] siehe unter 2.1
- [Iqb 83] M. Iqbal; **An Introduction to Solar Radiation**; Academic Press; Toronto 1983
- [NeGr 96] siehe unter 1.
- [Roh 02] N. Rohner; **Entwicklung einer Temperaturmessmethode im Bereich 1500 °C bis 2700 °C an durch hochkonzentrierte Solarstrahlung aufgeheizten Proben**; *Fortschritt-Berichte VDI Reihe 8 Nr. 991*; VDI-Verlag; Düsseldorf 2003
- [Tou8 72] Y.S. Touloukian und D.P. De Witt; **Thermophysical Properties of Matter, Vol. 8, Thermal Radiative Properties– Nonmetallic Solids**; Purdue Research Foundation; Washington 1972
- [VDI-WA 97] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC); **VDI-Wärmeatlas, 8. Auflage**; VDI-Verlag; Düsseldorf 1997
- [War 97] G. Warnecke; **Meteorologie und Umwelt, Eine Einführung, 2. Auflage**; Springer-Verlag; Berlin 1997
- [WAS 03] **Wetterarchiv des Sonnenofens im DLR Köln**; Köln 2003
- [Wit 98] A. Witzke; **Untersuchung der Circumsolarstrahlung am Standort Köln in Abhängigkeit atmosphärischer Parameter**; DLR-Bericht; Köln 1998

Zu 3 Experimenteller Aufbau

- [BIJa 64] H. H. Blau Jr., J. R. Jasperse; **Spectral Emittance of Refractory Materials**; Applied Optics, Vol. 3, No. 2; Feb. 1964
- [Ede 85] C. Edelmann; **Vakuumtechnik, Grundlagen und Anwendungen**; Dr. Alfred Hüthig Verlag; Heidelberg 1985
- [Gün 74] R. Günther; **Verbrennung und Feuerungen**; Springer Verlag; Berlin 1974
- [LaKI 01] U. Lawrenz, W. Klingner und V. Brüser; **ZrO₂-Sensoren sind schnell, präzise, robust und können mehr als nur Sauerstoff messen**; in *Sensor Magazin* 3/2001; Magazin Verlag; Hannover 2001

[LED 95] Leda-Mass bzw. MKS-Instruments Produktinformation; **Massenspektren-Bibliothek zum RGA Spectra**; als Komponente der Analyse-Software „RECALL“, Version 2.45; 1995

[PaSa 02] A. Pack, M. Sauerborn, S. Klerner, H. Palme, A. Neumann and W. Seboldt; **Dynamic Crystallisation Experiments Using Conventional and Solar Furnace Techniques-Implications for the Formation of Refractory Forsterite in Chondrites**; Proc. EGS XXVII General Assembly; DLR, Nizza 2002

[SaKI 01] M. Sauerborn, S. Klerner, A. Neumann, W. Seboldt and N. Hanowski; **Simulation of Chondrule Formation in the DLR Solar Furnace**; Proc. 5. Kölner Solar Symposium, 21 Jun., ISSN 1434-8454, S. 159-165; DLR, Köln 2001

[SaNe 03] M. Sauerborn, A. Neumann, W. Seboldt; **Astrophysical and Mineralogical Experiments in the DLR Solar Furnace**; International Solar Energy Conference 2003; Hawaii March 2003

[Tou8 72] siehe unter 2.3

[ZIRO 01] Produktinformation; **Zirox-Vakuum-Sonde mit Elektronik**; Zirox Sensoren & Elektronik GmbH; Greifswald 11/2001

Zu 4 Experimentdurchführung und Auswertung

[PaSa 02] siehe unter 3

[SaKI 01] siehe unter 3

[SaNe 02] M. Sauerborn, A. Neumann, W. Seboldt and S. Klerner; **The DLR Solar Furnace - A Facility for Astrophysical and Mineralogical Experiments**; Proc. EGS XXVII General Assembly; DLR, Nizza 2002

Zu 5 Ergebnisse und Diskussion

[KI 01] Bilder einer Elektronen-Mikrosonden Untersuchung an der Uni Köln / Institut für Mineralogie und Geochemie von S. Klerner; 2001

Zu 6 Resümee und Ausblick

[Atk 93] P. W. Atkins; **Kurzlehrbuch Physikalische Chemie**; Spektrum Akademischer Verlag; Heidelberg 1993 (Übersetzt M. Zillgitt, K. Hensel; **The elements of physical chemistry**, Oxford University Press; Oxford 1992)

Zu 7 Anhang

Zu 7.1 Geo- und Mineralogie des Mondgesteins

[Bar 99] siehe unter 2.1

[HaLe 88] W. Hallmann, W. Ley; **Handbuch der Raumfahrttechnik**; Carl Hanser Verlag; München 1988

[HeVa 91] siehe unter 2.1

[Mat 96] siehe unter 2.1

[Str 95] siehe unter 2.1

[TtDi 99] siehe unter 2.1

Zu 7.2 Grundlagen der Vakuumtechnik für die Pyrolyseexperimente

[Dus 62] S. Dushman; **Vacuum Technique, 2nd Edition**; John Wiley & Sons, Inc.; New York 1962

[Ede 85] siehe unter 3

[HeGö 94] M. Henzler, W. Göpel, C. Ziegler; **Oberflächenphysik des Festkörpers**; Teubner-Verlag; Stuttgart 1994

[Jit 94] W. Jitschin; **Vakuum in der Praxis, Gasabgabe von Festkörpern**; S. 209ff. WILEY-VCH; Sindelfingen 03/1994

[Jit 99] W. Jitschin u.a.; **Lexikon Vakuum in Forschung und Praxis**; WILEY-VCH; Sindelfingen 1999

[LEY 97] Grundlagen und Produktinformation; **Grundlagen der Vakuumtechnik**, auf CD-ROM Vacuum Components, Auflage 07/97; Leybold Vakuum GmbH; Köln 1997

[LEY 01] Grundlagen und Produktinformation; **Grundlagen der Vakuumtechnik**, auf CD-ROM Products and Reference Book, Auflage 2001/02; Leybold Vakuum GmbH; Köln 2001

[Pup 72] W. Pupp; **Vakuumtechnik**, 2. Auflage; Verlag Karl Thimig; München 1972

[Rec 84] C. Recker u. a.; **Hoch- und Ultrahochvakuumtechnik, Erzeugung und Anwendungen**; Expert Verlag; Sindelfingen 1984

Zu 7.3 Hochtemperaturwerkstoffe

[Bar 94] H. J. Bargel; G. Schulze; **Werkstoffkunde**, 6. Auflage; VDI-Verlag; Düsseldorf 1994

[Bri 95] siehe unter 2.2

[ESMP 99] Produktinformation; **Handbuch zur Temperaturmessung mit Thermoelementen und Widerstandsthermometern**; E&S Metronic Mess- und Regeltechnik GmbH; 59368 Werne 1999

[ENGE 99] siehe unter 2.2

[Glü 92] U. Glücker; **Erfassung und Messung von Wärmestrahlung**; Franzis-Verlag; München 1992

[GöZi 96] W. Göpel, C. Ziegler; **Einführung in die Materialwissenschaften: physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen**; Teubner-Verlag; Stuttgart 1996

[Got 98] G. Gottstein; **Physikalische Grundlagen der Materialkunde**; Springer-Verlag; Berlin 1998

[HeGö 94] siehe unter 7.2

[HERA 98] Produktinformation; **Edelmetalle – unverzichtbare Werkstoffe für das chemische Labor und hohe industrielle Ansprüche**; W. C. Heraeus; Hanau 12/1998

[Hol 85] siehe unter 2.2

[Hor 94] E. Hornbogen; **Werkstoffe**, 6. Auflage; Springer-Verlag; Berlin 1994

[kev 99] <http://www.keramverband.de>; 1999

[LeRo 64] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Mc Murdie; **Phase Diagrams for Ceramists**; The American Ceramic Society; Columbus (Ohio) 1964

[LWKP 98] Produktinformation; **Industrie Keramik: Al₂O₃, ZrO₂**; LWK-Plasmakeramik GmbH & Co. KG; Wiehl 11/1998

[LWKP 99] Produktinformation; **plascera® Ca-ZrO₂**; LWK-Plasmakeramik GmbH & Co. KG; Wiehl 1999

[mat 98] <http://www.materialica.de>; 1998

[Mee 91] G. W. Meetham; **High-temperature material – a general review**, in: Journal of Materials Science; 26, p. 853-860; Chapman and Hall Ltd.; 1991

[SCHP 98] Produktinformation; **Pyrometrie, Laborkeramik, Ofenbau**; Schunk Ingenieurkeramik GmbH; Willich 11/1998

Zu 7.4 Messinstrumente

[BeHe 82] H. Bethge, J. Hedenreich; **Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik**; Springer Verlag; Berlin 1982

[Dus 62] siehe unter 7.2

[ebs 98] <http://www.ebs-thermographie.de>; 1998

[Ede 85] siehe unter 7.2

[ESMP 99] siehe unter 7.3

[Eva 76] R.C. Evans; **Einführung in die Kristallchemie**; Walter de Gruyter & Co; Berlin 1976 (Übersetzung von: R.C. Evans; **An Introduction to Crystal Chemistry, Second Edition**; Cambridge University Press; Berlin 1966)

[GeKn 86] C. Gerthsen, H. O. Kneser, h. Vogel; **Physik, 15. Auflage**; Springer Verlag; Berlin 1986

[Glü 92] siehe unter 7.3

[HeGö 94] siehe unter 7.2

[Jon 97] M. P. Jones; **Methoden der Mineralogie**; Ferdinand Enke Verlag; Stuttgart 1997 (Übersetzung von: M. Schöttle; **Applied Mineralogy**; Graham and Trotman Ltd.; London 1987)

[LED 95] siehe unter 3

[LEY 97] siehe unter 7.2

[LEY 01] siehe unter 7.2

[Lie 71] W. Lieber; **Mineralogie in Stichworten**; Verlag Ferdinand Hirt; Kiel 1971

- [PFEI 02] Grundlagen und Produktinformation; **Massenspektrometer 2002–2004**, Auflage 08/02; Pfeifer Vacuum; Asslar 2002
- [Pre 90] Pretschner et. al.; **Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis, Band XV, Strukturaufklärung organischer Verbindungen**, 3. Auflage; Springer-Verlag; Berlin 1990
- [Pot 87] P. J. Potts; **A Handbook of Silicate Rock Analysis**; Blackie & Son Limited; London 1987
- [Rei 01] M. Reichert; **Reinigung organischer belasteter Abluft durch solare Photokatalyse an TiO₂-Wabenkatalysatoren**, DLR Forschungsbericht 2001-16 / Dissertation Universität Dortmund D290; DLR; Köln 2001
- [Roh 02] siehe unter 2.3
- [Rös 91] H. J. Rösler; **Lehrbuch der Mineralogie**, 5. Auflage; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig 1991
- [Sch 94] P.F. Schmidt und 13 Mitarbeiter; **Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse**; Expert Verlag; 71272 Renningen-Malmsheim 1994
- [Sch 91] E. Schröder; **Massenspektroskopie - Begriffe und Definitionen**; Springer-Verlag; Berlin 1991
- [TCMR 98] Produktinformation; **Handbuch zur Temperaturmessung mit Thermoelementen und Widerstandsthermometer**; TC Meß- und Regeltechnik GmbH; Mönchengladbach 1998
- [THE 97] Produktinformation; **Mantelthermoelemente, Auswahl und Anwendungen**; Philips IE GmbH Bereich THERMOCOAX; Hamburg 02/1997
- [UAW 02] Daten von A. Weidenkaff; Uni Augsburg, Lehrstuhl für Festkörperchemie; 2002