



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

„Entwicklung eines Heliumspeichersystems basierend auf Mikrogaskugeln“

Ausgeführt am Institut für

Festkörperphysik

der Technischen Universität Wien

und der fotec Forschungs- und Technologietransfer GmbH, A-2700 Wiener Neustadt

unter der Anleitung von Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Eisenmenger-Sittner
und Dipl.-Ing. Marcus Keding von der fotec Forschungs- und Technologietransfer GmbH

durch

Daniel Bichler

Schottenfeldgasse 30-32 /4/13, 1070 Wien

Datum

Unterschrift

Zusammenfassung

Die Theorie von Diffusionsprozessen durch Mikrogaskugeln zeigt, dass ein temperaturgesteuertes Speichern und Freisetzen von Helium in hohlen Mikrogaskugeln möglich ist. Versuche sollen zeigen wie gut diese Eigenschaft anwendbar ist und als Gasspeichersystem in Satelliten genutzt werden könnte.

Die Versuchsanlagen zum Befüllen und zum Ausgasen sollen getestet werden. Dabei soll ermittelt werden wie viel Helium bei verschiedenen Drücken gespeichert werden kann. Weiters soll ein Speichertank zur Anwendung in Satelliten aufgebaut werden. Das komplette System soll in einigen Testreihen untersucht werden.

Um ein rasches Freisetzen von Helium zu erreichen, ist allerdings eine hohe Heizleistung infolge der schlechten thermischen Leitfähigkeit der Mikrogaskugeln erforderlich. Da in Satelliten nur eine begrenzte Leistungskapazität vorhanden ist, gilt es die Heizleistung zu minimieren. Zu diesem Zweck sollen die Mikrogaskugeln beschichtet werden. Die Beschichtung mit Kupfer erfolgt durch Kathodenzerstäubung (Magnetronspütern). Eine Wärmeleitfähigkeitsmessung soll zeigen ob dadurch eine Verbesserung der Wärmeleitung der Mikrogaskugeln erreicht werden kann.

Abstract

The theory of diffusion processes within glass microspheres indicates that a temperature-controlled storage and release of helium in hollow glass microspheres is possible. This work aims to show how this property is applicable for a gas storage system or a gas generator on satellites.

Test facilities for filling and outgassing should be tested to find out how much helium is stored for different pressures. Furthermore, a storage tank for use in satellites is constructed. The entire system should be examined in some test series. To achieve a rapid release of helium, a high heating power due to the poor thermal conductivity of the glass microspheres is required. Satellites have a limited power capacity, so it is important to minimize the heating power. To this end, the glass microspheres are coated. A copper coating is deposited by magnetron sputtering. Measurements of the thermal conductivity should show if the thermal conductivity of glass microspheres increases, by this treatment.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
1.1	Problemstellung	6
1.2	Anwendungsgebiet	6
2	Grundlagen	8
2.1	Diffusion	8
2.1.1	Diffusion von Helium durch Glas	9
2.1.2	Messung von Diffusions- und Permeabilitätskoeffizienten	10
2.2	Mikroglaskugeln	13
2.2.1	Auswahl der Kugeltypen	14
2.3	Berechnung der Speicherkapazität	14
2.3.1	Beispiele für Helium-Speichersysteme	18
2.3.2	Berechnung der Speicherkapazität des Kugeltanks	20
2.4	Beschichtung	21
2.4.1	Magnetron-Sputtern	21
2.5	Wärmeleitfähigkeit	22
3	Beschreibung der Versuchsanlagen	23
3.1	Befüllen der Mikroglaskugeln	23
3.2	Ausgasen auf der Waage	26
3.3	Speichersystem zur Anwendung in Satelliten	28
3.4	Anlage zur Beschichtung von granularen Substraten	32
3.5	Versuchsanlage zur Messung der Wärmeleitfähigkeit	34
4	Versuchsbeschreibung	36
4.1	Befüllung von Mikroglaskugeln	36
4.2	Ausgasen auf der Waage	36
4.2.1	Versuchsablauf	37
4.2.2	Versuche mit Helium	39
4.2.3	Langzeitversuche	44
4.2.4	Versuche mit Wasserstoff	46
4.2.5	Vergleich Helium mit Wasserstoff	47

Inhaltsverzeichnis

4.3	Beschichtung von Mikrogaskugeln	49
4.3.1	Beschichtung mit Kupfer	49
4.3.2	Schichtdicke	50
4.3.3	Versuche mit beschichteten Mikrogaskugeln	52
4.4	Wärmeleitfähigkeitsmessung	55
4.4.1	Probenpräparation	55
4.4.2	Messergebnisse	56
4.5	Kugeltank Versuche	57
4.5.1	Testablauf	57
4.5.2	Temperaturverteilung	58
4.5.3	Druckverlauf	60
4.5.4	Versuche mit zyklischer Helium Freigabe	62
5	Schlußfolgerung	64

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

In dieser Diplomarbeit soll ein Heliumgasspeichersystem zur Anwendung in Satelliten entwickelt und getestet werden. Dabei werden Mikrogaskugeln mit Helium befüllt (bis zu 200 bar) und in einem eigens entwickelten Tank, der mit einem Heizungssystem ausgerüstet ist, gelagert. Durch Aufheizen werden die Mikrogaskugeln durchlässig und Helium diffundiert heraus. Um die Heizleistung zu reduzieren, sollen die Mikrogaskugeln beschichtet werden. Die Beschichtung erfolgt an der TU Wien unter der Anleitung von Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.tech. Christoph Eisenmenger-Sittner.

1.2 Anwendungsgebiet

Gasspeichersysteme sind in der Weltraumindustrie von großem Interesse, da die Lebensdauer von Satelliten durch die Treibstoffmenge bzw. Gasmenge bestimmt wird. Bei Heliumspeichersystemen ist zu beachten, dass Helium, so wie alle Edelgase, sich dadurch auszeichnet, dass es keine Verbindungen bzw. Reaktionen mit anderen Stoffen zeigt. Diese Eigenschaft bringt allerdings Schwierigkeiten in der Speicherung bzw. Lagerung mit sich. Um große Mengen von Helium zu speichern, muss man es entweder verflüssigen oder unter sehr hohem Druck in Behältern lagern.

Ersteres hat den Nachteil, dass der Siedepunkt von Helium bei 4 Kelvin liegt, weshalb das Verflüssigen sehr energieaufwendig ist.

Behälter die zur Hochdruckspeicherung verwendet werden sind aus Stahl und daher sehr schwer. Die Gewichtsreduktion ist in Satelliten ein ganz wesentlicher Punkt. Üblicherweise bieten herkömmliche Speichersysteme eine Speicherkapazität von 4 bis 6 Gewichtsprozent.

Mit dem Konzept, Mikrogaskugeln als winzig kleine Hochdruckcontainer zu verwenden, sind theoretisch viel höhere Kapazitäten möglich. Es werden deshalb

1 Einleitung

seit einigen Jahren Experimente zu Gasspeicherung in Mikroglaskugeln unter der Leitung von DI Markus Keding in der Abteilung Space Propulsion der Firma *Fotec Forschungs- und Technologietransfer GmbH* durchgeführt.

Ganz allgemein bietet die Gasspeicherung in Mikroglaskugeln einige Vorteile gegenüber anderen Speichertechnologien:

- hohe Speichereffizienz
- Kostengünstig
- können wiederverwendet werden
- problemlos und gefahrlos in der Lagerung und Bearbeitung

aus diesem Grund ist die Entwicklung von Gasspeichersystemen basierend auf Mikroglaskugeln, auch in anderen Bereichen, von wachsendem Interesse. Dabei werden vor allem Versuche mit Wasserstoff gemacht, da Wasserstoff ein wichtiger Energieträger der Zukunft ist.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen zuerst die Grundlagen der Diffusion erläutert werden. Dabei wird speziell auf die Diffusion und Permeabilität von Gasen, insbesondere Helium, durch Glas eingegangen.

Desweiteren erfolgt eine Beschreibung der Mikrogaskugeln und deren Speicherkapazität, sowie diverser anderer Speichersysteme.

Am Ende des Kapitels wird die Beschichtung und Wärmeleitfähigkeit der Mikrogaskugeln beschrieben.

2.1 Diffusion

Diffusion ist ein physikalischer Prozess der zu einem Transport von Teilchen aus Bereichen hoher in Bereiche niedriger Konzentration führt. Die Ursache dafür ist die thermische Eigenbewegung der Teilchen.

Bereits 1855 untersuchte Adolf Fick die Eigenschaften der Diffusion und stellte zwei Grundgesetze auf.

1. Ficksches Gesetz:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

Die Teilchenstromdichte J ist proportional zum Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung. Man bezeichnet D als Diffusionskoeffizienten und c als Stoffmengenkonzentration. Es kommt also zu einer gerichteten Bewegung von Teilchen, wenn ein Konzentrationsgradient vorhanden ist. Berücksichtigt man auch die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = -\nabla \cdot J \quad (2.2)$$

führt das zum 2. Fickschen Gesetz:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \Delta c \quad (2.3)$$

Es beschreibt die Beziehung zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden.

2 Grundlagen

Ein wichtiger Aspekt in der Beschreibung von Diffusionsprozessen ist die Abhängigkeit von thermodynamischen Variablen, wie zum Beispiel Druck oder Temperatur. Experimente haben gezeigt, dass bei Diffusion durch einen Festkörper fast ausschließlich Temperaturunterschiede zu wesentlichen Effekten führen. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten lässt sich durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{k_B T}} \quad (2.4)$$

In dieser Gleichung ist Q die Aktivierungsenergie, T die absolute Temperatur, k_B die Boltzmannkonstante und D_0 ist der so genannte Frequenzfaktor.

Das Verständnis von Diffusionsprozessen spielt in vielen technischen Anwendungen eine wichtige Rolle, wie zum Beispiel in der Herstellung von randschichtgehärtetem Stahl oder der Halbleitertechnologie. Auch bei vielen chemischen Reaktionen finden Diffusionsprozesse statt. In der Entwicklung von Gasspeichersystemen ist die Permeabilität von Gasen durch Mikrogaskugeln von großen Interesse. So werden beispielsweise seit einigen Jahren Speichersysteme basierend auf Mikrogaskugeln für Wasserstoff untersucht. Diese sind in einem Report von M. Herr [1] zusammengefasst.

2.1.1 Diffusion von Helium durch Glas

In bisherigen Untersuchungen von C. C. van Voorhis [2] wurde eine Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung von Glas und dessen Gasdurchlässigkeit aufgestellt. Dies führte zu weiteren Forschungsarbeiten wie etwa von W.A. Rogers [3], der Methoden zur Messung von Diffusionskoeffizienten, Löslichkeit und Permeabilität beschreibt. Ähnliche Arbeiten in diesem Bereich gibt es von V.O. Altemose [4]. Er untersuchte die Durchlässigkeitsrate für Helium durch verschiedene Glas-Arten. Inzwischen gibt es viele Arbeiten zu diesem Thema (D. E. Swets; H.M. Laska; und J.E. Shelby [6, 7, 8]). Sehr interessant ist unter anderem die von R.T. Tsugawa [5], er beschreibt die Ausgascharakteristik von Helium und Wasserstoff aus hohlen Mikrogaskugeln.

2.1.2 Messung von Diffusions- und Permeabilitätskoeffizienten

Wie oben bereits erwähnt ist der Diffusionskoeffizient D eine Proportionalitätskonstante zwischen Teilchenstromdichte und Konzentrationsgradient. Die SI-Einheit des Diffusionskoeffizienten ist m^2s^{-1} . In der Arbeit von W.A. Rogers wurden Werte für D in Pyrex Glas gemessen und in einer logarithmischen Skala gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Abbildung 2.1 zeigt den durch die Arrhenius-Gleichung 2.4 beschriebenen Verlauf des Diffusionskoeffizienten.

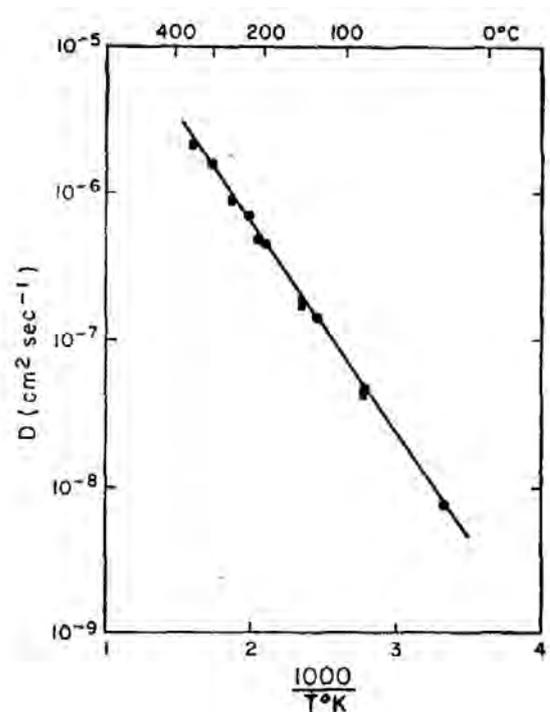


Abbildung 2.1: Diese Abbildung ist aus einer Arbeit von W.A. Rogers [3] entnommen und zeigt die Messwerte des Diffusionskoeffizienten D in m^2s^{-1} gegen die reziproke Temperatur T in K.

Anhand des Anstiegs dieser Linie konnten Werte für die Aktivierungsenergie $Q = 27,2 \cdot 10^3 \text{ (kJ/mol)}$ und für $D_0 = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ (cm}^2\text{/sec)}$ ermittelt werden.

2 Grundlagen

Häufig wird in Berechnungen und Messungen auch die Permeabilität K verwendet.

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{-Q}{RT}} \quad \left[\frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right] \quad (2.5)$$

Diese Beziehung zeigt die Temperaturabhängigkeit von K und lässt die Ähnlichkeit zur Diffusion erkennen, wobei in K_0 $\left[\frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right]$ im Unterschied zur Diffusionskonstante auch der Druck, die Fläche und die Wandstärke eingehen.

Ganz allgemein ist die Permeabilität die Bezeichnung für die Durchlässigkeit von Festkörpern für Flüssigkeiten oder Gase. Die Durchlässigkeit eines Materials hängt von der Zusammensetzung ab und ändert sich bei unterschiedlichen Temperaturen. Tsugawa hat in seinen Experimenten mit Mikrogaskugeln die Permeabilität für verschiedene Gase untersucht. In seiner Arbeit wurde der Gehalt der glasformenden Stoffe (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) in mol% berücksichtigt.

In einer Arbeit von Markovic [16] wurden Analysen der Permeabilitätskoeffizienten von Gasen mit unterschiedlichem molekularem Durchmesser durchgeführt. Für kleine inerte Gase kann der Moleküldurchmesser durch den Lennard Jones Potential - Parameter σ (siehe Gleichung 2.6) abgeschätzt werden.

$$V(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.6)$$

σ ist der Abstand bei dem das Lennard - Jones Potential seinen Nulldurchgang hat.

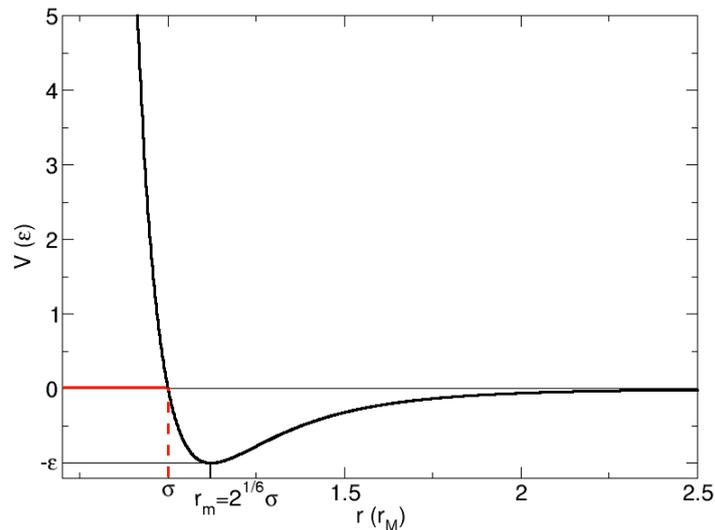


Abbildung 2.2: Lennard-Jones Potential

2 Grundlagen

In Tabelle 2.1 sind Werte für σ angegeben. Die Ergebnisse in [16] zeigten, dass die Permeabilität mit steigendem Atom bzw. Moleküldurchmesser der diffundierenden Gase abnimmt.

Tabelle 2.1: Lennard - Jones Parameter

Gas:	He	H ₂	Ne	Ar	Kr	N ₂
σ [pm]:	258	292	279	342	349	368

2.2 Mikrogaskugeln

Das Konzept der Gasspeicherung in Mikrogaskugeln nutzt deren Eigenschaft der hohen Zugfestigkeit σ trotz kleiner Dichte. Die Werte für σ können 3 GPa überschreiten (siehe Tabelle 2.5). Im Vergleich dazu liegt die Zugfestigkeit von Stahl nur bei 460 MPa [23].

Typische Mikrogaskugeln haben einen Durchmesser zwischen 5 und 200 μm und eine Wandstärke von 0,5 – 20 μm . Das Verhältnis von Durchmesser zu Wandstärke sowie die chemische Zusammensetzung bestimmen den maximalen Fülldruck. Bei der Wahl der Zusammensetzung des Glases sind einige Anforderungen zu erfüllen:

- **Die Gaskugeln müssen hohen Drücken widerstehen:** Je höher die Innendruckbelastbarkeit ist, desto mehr Gas kann gespeichert werden.
- **Hohe Temperaturwechselfestigkeit:** Die Mikrogaskugeln sollten durch Aufheiz- und Abkühlvorgänge nicht zerstört werden. Damit die Befüllungszeiten nicht zu groß werden, sind hohe Temperaturen notwendig. Je rascher danach abgekühlt wird, desto besser ist die Speichereffizienz.
- **Semi-permeable Oberfläche:** Das kontrollierte Ausgasen aus den Mikrogaskugeln ist eine Voraussetzung zur Anwendung als Gasspeichersystem. Die Eigenschaft der Mikrogaskugeln, dass sie erst bei hohen Temperaturen durchlässig werden, hängt stark von der chemischen Zusammensetzung ab.

Hohle Mikrogaskugeln werden industriell in speziellen, für die Glasherstellung entwickelten, Öfen produziert. Herstellungsverfahren die sich besonders gut zur Gasspeicherung eignen sind der LLNL¹Prozess [17] sowie verschiedene Arten von Fallturm-Prozessen [18]. Ein Beispiel dafür ist ein vertikaler Tropf-Turm Ofen womit Gaskugeln mit unterschiedlicher Größe, Kugelwandstärke, Festigkeit und Permeabilität erzeugt werden können. Solche Öfen haben Bereiche mit unterschiedlicher Temperatur und enthalten ein Helium-Argon Gemisch, dessen Verhältnis die geometrischen Eigenschaften der Kugeln variieren lässt.

Mikrogaskugeln werden in die Kategorie der Hochdruck Speicher-Systeme eingereiht. Bereits ab Temperaturen von 50 °C (bei Helium) wird der Mechanismus der Diffusion immer stärker und die Kugeln können mit hohem Druck beladen werden. Diese Starttemperatur ist jedoch abhängig vom Gas und ist für alle anderen Gase höher als bei Helium. Die hohe Zugfestigkeit von Glas erlaubt Beladungsdrücke bis zu 100 MPa. Durch Abkühlen kann das Gas gespeichert werden. Um das Gas wieder herauszubekommen muss man die Mikrogaskugeln nur wieder aufheizen, allerdings führt die schlechte thermische Leitfähigkeit zu langen Aufheizzeiten.

¹Lawrence Livermore National Laboratory

2.2.1 Auswahl der Kugeltypen

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Mikroglasskugeln der Firma 3M verwendet. In Tabelle 2.2 sind verschiedene Typen des Herstellers 3M mit den dazugehörigen technischen Daten aufgelistet.

Tabelle 2.2: Mikroglasskugeln vom Hersteller 3M [10]

Typ	Dichte [g/cm ³]	Berstdruck [MPa]	mittlere Kugelgröße [μm]	Größenverteilung [μm]	therm. Leitfähigkeit [Wm ⁻¹ K ⁻¹]
S38	0,38	28	40	15-75	0,127
S38HS	0,38	38,5	45	20-75	0,127
S60	0,60	69	30	15-55	0,2
S60HS	0,60	124	30	15-50	0,2
iM30K	0,60	200	17	9-25	0,2
K37	0,37	20,6	45	20-80	0,124
K46	0,46	41,2	40	15-70	0,153

Die Entscheidung fiel auf die S38HS Glaskugeln, da diese zum einen leicht erhältlich waren und zum anderen wurden mit dem Typ S38, der sich von den S38HS Glaskugeln nur wenig unterscheidet, bereits Versuche gemacht.

Die exakte chemische Zusammensetzung wird von 3M nicht preisgegeben. Es soll sich jedoch um ein typisches alkaliarmes Borsilikatglas handeln (Norm DIN ISO 3585: 80,6 wt% SiO₂, 12,5 wt% B₂O₃, 4,2 wt% Na₂O, 2,2wt % Al₂O₃ und 0,5 wt % Spurenelementen). In Abbildung 2.3 sind die Mikroglasskugeln unter dem Rasterelektronenmikroskop zu sehen. Bei einigen Kugeln ist auch die Größe des Durchmessers eingetragen.

2.3 Berechnung der Speicherkapazität

In diesem Abschnitt wird die Speicherkapazität der Mikroglasskugeln berechnet. Zuerst wird eine rein theoretische Berechnung für eine einzelne Mikroglasskugel durchgeführt. Danach folgt eine realistischere Berechnung der Speichereffizienz für den in dieser Arbeit verwendeten Speichertank.

2 Grundlagen

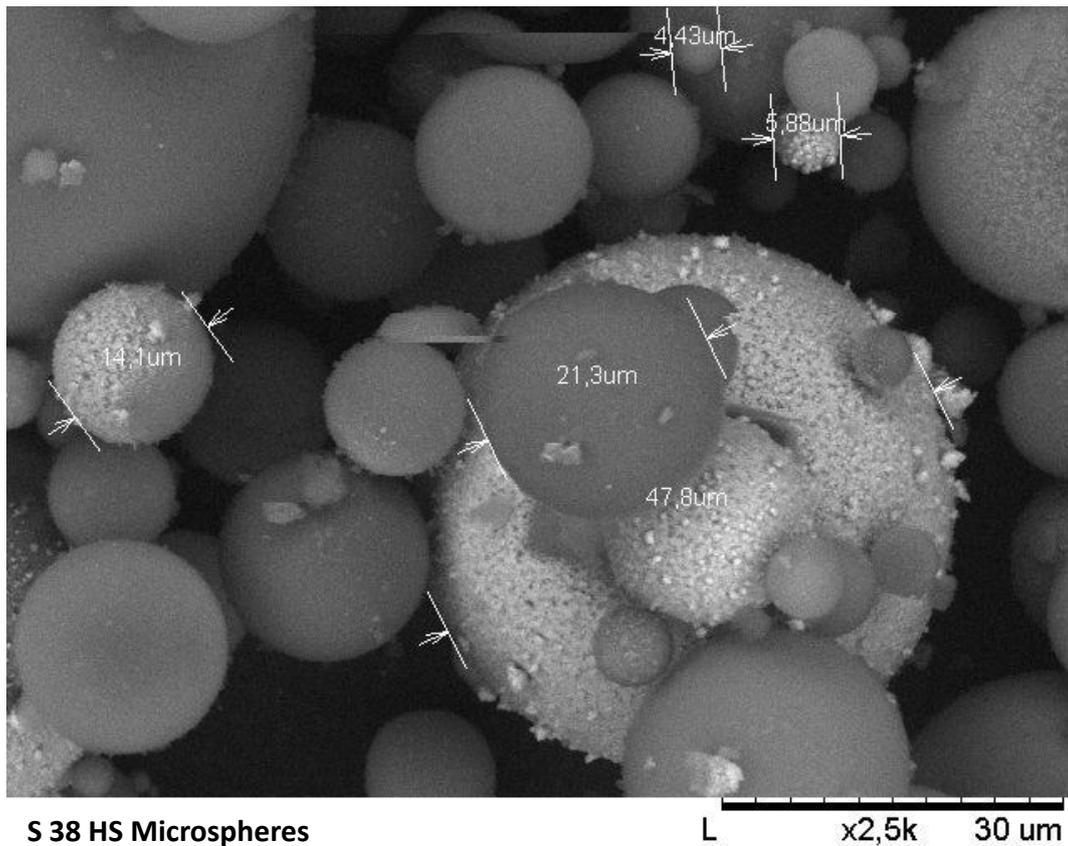


Abbildung 2.3: Mikrogaskugeln unter dem Elektronenmikroskop in 2500-facher Vergrößerung

Bei der Berechnung unterscheidet man zwischen volumetrischer und gravimetrischer Effizienz.

Die volumetrische Effizienz η_V ist definiert als das Verhältnis der Masse des Gases M_{Gas} zum Kugelvolumen V_K . Für einen gegebenen Fülldruck p lautet die Gleichung:

$$\eta_V = \frac{M_{Gas}}{V_K} = (1 - \xi^{-1})^3 \rho_{Gas}(p) \quad (2.7)$$

Dabei ist ξ das Verhältnis von Kugelradius r zu Kugelwandstärke h , und ρ_{Gas} die Dichte des Gases als Funktion des Drucks.

Die gravimetrische Effizienz η_G ist definiert als das Massenverhältnis zwischen der Masse des Gases M_{Gas} und der Kugel M_K :

2 Grundlagen

$$\eta_G = \frac{M_{Gas}}{(M_K + M_{Gas})} \quad (2.8)$$

Das bedeutet, dass das Verhältnis zwischen M_{Gas} zu M_K die Speicherkapazität festlegt.

$$\frac{M_{Gas}}{M_K} = \frac{\rho_{Gas}(\xi - 1)^3}{(3\xi^2 - 3\xi + 1)\rho_K} \quad (2.9)$$

Sowohl die Dichte des Gases, als auch die Dichte des Glases, spielen in der Berechnung eine wichtige Rolle. Für ρ_K wurden typische Werte nach Angabe des Herstellers [10] verwendet. Für ρ_{Gas} ist jedoch die Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu beachten. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Wasserstoff und Helium verwendet. Diese beiden Gase verhalten sich zwar annähernd wie ein ideales Gas, doch bei hohen Drücken gibt es geringe Abweichungen. In Tabelle 2.3 stehen die Werte für die Dichte von Helium bei verschiedenen Drücken und Temperaturen. Die Werte stammen von NIST Chemistry WebBook [9].

Tabelle 2.3: Dichte von Helium in kg/m^3 für verschiedene Drücke und Temperaturen

Temp. [C]	Druck [bar]:						
	1	10	50	100	300	500	1000
0	0,17	1,75	8,59	16,7	45,84	70,3	118,23
25	0,16	1,6	7,89	15,43	42,51	65,58	111,43
50	0,14	1,48	7,29	14,29	39,63	61,46	105,39
75	0,13	1,37	6,78	13,31	37,12	57,83	99,89
100	0,12	1,28	6,33	12,45	34,91	54,61	95,11
125	0,12	1,2	5,94	11,7	32,94	51,73	90,71
150	0,11	1,13	5,6	11,03	31,18	49,13	86,7
200	0,1	1,01	5,01	9,9	28,18	44,65	79,66

Die gravimetrischen und volumetrischen Effizienzen für Mikroglaskugeln mit unterschiedlichem Radius zu Wandstärke Verhältnis können aus Gleichungen 2.7 und 2.8 berechnet werden. In Tabelle 2.4 wurden typische Werte für r und h der Mikroglaskugeln nach Angabe des Herstellers 3M [10] verwendet und für verschiedene Drücke berechnet.

$$r = 20 - 37,5 \mu m \quad h = 0,5 - 5 \mu m \quad (2.10)$$

2 Grundlagen

Tabelle 2.4: Werte für die Speichereffizienzen von Helium

		p [MPa]:							
		ξ	3	5	10	20	30	50	100
M_{He} [ng]	10		0,005	0,008	0,016	0,030	0,044	0,068	0,117
	15		0,018	0,031	0,06	0,116	0,168	0,259	0,439
	20		0,047	0,077	0,152	0,291	0,419	0,646	1,1
M_{He}/M_S	10		0,005	0,009	0,018	0,036	0,051	0,080	0,136
	15		0,009	0,015	0,030	0,058	0,084	0,129	0,220
	20		0,013	0,021	0,042	0,080	0,116	0,179	0,304
η_V [kg/m^3]	10		3,4	5,7	11,2	21,5	30,9	47,8	81,2
	15		3,8	6,4	12,5	24,0	34,5	53,3	90,5
	20		4,0	6,7	13,2	25,3	36,4	56,2	95,5
η_G [%]	10		0,6	1,0	1,8	3,4	4,9	7,4	11,9
	15		0,9	1,5	2,9	5,5	7,7	11,4	18,0
	20		1,2	2,1	4,0	7,4	10,4	15,1	23,3

Die analogen Werte für Wasserstoff sind in einer Arbeit von D.K. Kohli [11] berechnet worden.

Es ist klar, dass bei hohen Drücken die Effizienzen immer besser werden, allerdings kann man die Mikrogaskugeln nicht beliebig stark bedrücken, da sie sonst zerplatzen. Der maximale Befülldruck p_{max} ist durch die Kesselgleichung gegeben:

$$p_{max} = 2 \cdot \frac{\sigma}{\xi} \quad (2.11)$$

Dabei ist σ die Zugfestigkeit und ξ das Radius zu Wandstärke Verhältnis der Glaskugeln. In Tabelle 2.5 sind die Zugfestigkeiten für verschiedene Glaszusammensetzungen aufgelistet [22].

Tabelle 2.5: Zugfestigkeiten für verschiedene Glaszusammensetzungen [11]

Glaszusammensetzung	Zugfestigkeit σ [GPa]
SiO ₂ (Quartz)	6,9
SiO ₂ + 13 mol% Na ₂ O	5,1
SiO ₂ + 16 mol% Na ₂ O	4,6
SiO ₂ + 20 mol% Na ₂ O	4,0
SiO ₂ 78 %, Na ₂ O 12 %, PbO 8,8 %, BaO 0,1%	4,8

2 Grundlagen

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass bei Glas die Zugfestigkeit nicht gleich der Druckfestigkeit ist. Die Werte für p_{max} in Tabelle 2.6 sind daher nur theoretisch und liegen realistischer Weise eine Zehnerpotenz darunter.

Tabelle 2.6: Werte des maximalen Befülldrucks für $\sigma = 3$ GPa

ξ	10	15	20
p_{max} [MPa]	600	400	300

Für die Type S38HS liegt der maximale Befülldruck bei 38,5 MPa. Dies ist in Tabelle 2.4 durch den roten Strich eingetragen. Weiters ist aus der Tabelle 2.4 ablesbar, dass bei Verwendung von Glaskugeln mit höherem Berstdruck, sich Werte von über 20 % für die gravimetrische Effizienz erreichen lassen. Dieser Wert ist höher als bei anderen Speichersystemen.

2.3.1 Beispiele für Helium-Speichersysteme

Einige wichtige Kriterien bei der Entwicklung von Speichersystemen sind:

- Speichereffizienz
- Kosten
- Wiederverwendbarkeit
- Sicherheit

Aus diesen Gründen wird Helium in der Weltraum-Technologie gasförmig gespeichert. Die einfachste Methode dafür ist ein Gas-Hochdruckbehälter.

Bei kommerziell erhältlichen Hochdruckbehältern handelt es sich dabei meist um nahtlose Stahltanks bzw. Flaschen die für Drücke von 200 bar ausgelegt sind. In der Weltraum-Industrie werden jedoch größere Mengen benötigt, was die Speichereffizienz aufgrund der



Abbildung 2.4: Helium-Gasflasche

2 Grundlagen

höheren Masse des Stahltanks verringert. An Lösungen für Hochdruckbehälter wird seit einigen Jahren in der Firma *EADS Space Transportation* gearbeitet [12]. Eine der neuesten Entwicklungen ist ein kugelförmiger Tank mit einer Hülle aus einem thermoplastischen Material (siehe Abbildung 2.5). Die charakteristischen Eigenschaften dieser Tanks sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst.

Tabelle 2.7: Charakteristische Werte für Helium-Speichertanks aus thermoplastischem Material

Volumen	300 liter
Druck	40 MPa
Durchmesser des Tanks	903 mm
Gewicht des Tanks	95 kg
Betriebstemperatur	-20 °C bis +50 °C



Abbildung 2.5: Speichertank aus thermoplastischen Material

2.3.2 Berechnung der Speicherkapazität des Kugeltanks

Im Gegensatz zur Berechnung der Speichereffizienz bei einer einzigen Kugel, müssen bei der Berechnung von großen Mengen an Mikroglaskugeln auch statistische Effekte berücksichtigt werden. Unter der Annahme von idealen Kugeln dh. alle Kugeln haben die gleichen Eigenschaften, kommt es zu einer Packungsdichte von 74 %. Dies ist die dichteste Kugelpackung und daher die beste Raumausfüllung die möglich ist. Die Mikroglaskugeln sind jedoch keineswegs ideal, denn sie unterscheiden sich vor allem in ihrer Größe. Die Mikroglaskugeln können auch nicht ideal angeordnet werden, da es bei der Befüllung des Speichertanks immer zu Schüttungen kommt. Solche Schüttungen, also zufällig dichteste Packungen, haben einen Füllfaktor von 0,63. Da jedoch für die Gasspeicherung nur Hohlräume zur Verfügung stehen, können bei einem gegebenen Volumen in etwa 59 % genutzt werden.

Aus dem Volumen V des Kugeltanks und dem Volumen V_{Hohl} des Hohlraums einer Mikroglaskugel kann die Anzahl n der zur Verfügung stehenden Hohlräume zur Gasspeicherung in einem Volumen berechnet werden:

$$V = 0,002 \text{ m}^3 \quad V_{Hohl} = 9,194 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \quad n = \frac{0,59 \cdot V}{V_{Hohl}} \quad (2.12)$$

Die Dichte von Helium für verschiedene Drücke kann aus Tabelle 2.3 entnommen werden. Die Menge an gespeichertem Helium im Tank kann nun wie folgt berechnet werden:

$$M = n \cdot \rho_{He}(p) \cdot V_{Hohl} \quad (2.13)$$

In der folgenden Tabelle 2.8 sind diese Werte eingetragen. Die Werte der gravimetrischen Effizienzen beziehen sich auf die Gesamtmasse der Mikroglaskugeln im Tank.

Tabelle 2.8: Speicherkapazität von Helium im Kugeltank für verschiedene Drücke

Druck [bar]	50	100	200	300	500	1000
Masse des gespeicherten Helium [g]	9,35	18,29	32,02	49,81	77,09	131,64
η_G [%]	1,55	3,04	5,33	8,3	12,84	21,94

2.4 Beschichtung

Die Beschichtung hohler Mikrogaskugeln soll deren Eigenschaften, insbesondere die thermische Leitfähigkeit, verbessern. Es gibt zahlreiche Methoden um die gewünschten Eigenschaften zu realisieren, sowohl physikalische (PVD), als auch chemische Abscheidungsverfahren (CVD). In bisherigen Arbeiten, die sich mit der Beschichtung von Mikrogaskugeln auseinandersetzen, werden Sol-Gel-, Plattierungs- und Sputterbeschichtungsverfahren beschrieben.[13, 14]). In früheren Experimenten [24] zeigte sich, dass Sol-Gel-Verfahren für die Beschichtung von Mikrogaskugeln nicht geeignet sind. Durch die Methode des magnetron Sputterns können kleinste Partikel relativ glatt und gleichmäßig mit Metallen beschichtet werden.

2.4.1 Magnetron-Sputtern

Durch hohe Spannungen (ca. 500 V) werden Ionen auf Elektroden beschleunigt und zerstäuben (sputtern) das Elektrodenmaterial (Target), deshalb wird dieser Vorgang auch als Kathodenzerstäubung bezeichnet. Der Vorteil des Sputterprozesses gegenüber anderen Beschichtungsverfahren ist, dass ein Stoßprozess für die Abtragung des Targetmaterials verantwortlich ist, und daher eine große Anzahl an Beschichtungsmaterialien zulässt. Weiters gibt es auch die Möglichkeit nicht nur leitendes Material zu zerstäuben, sondern auch Isolatoren.

Zum Prinzip des Magnetrons: In einer planaren Magnetronanordnung (Abbildung 2.6) ist das Substrat in der Regel gegenüber der Kathode positioniert. Um die Ionen mit hinreichender Energie auf die Targetoberfläche zu beschleunigen wird eine anomale Glimmentladung zwischen dem Target als Kathode und dem Substrat als Anode gezündet. Als Arbeitsgas wird in der Regel ein Edelgas, meist Argon, bei Drücken von 0,1 bis 10 Pa verwendet. Durch die hinter dem Target angeordneten Permanentmagneten kommt es durch ihr Magnetfeld zusammen mit dem elektrischen Feld aufgrund des Elektroneneinfanges zu höherer Plasmadichte nahe des Targets. Daher steigt die Wahrscheinlichkeit für Stoßionisation und es bildet sich der so genannte Erosionsgraben am Target.

2 Grundlagen

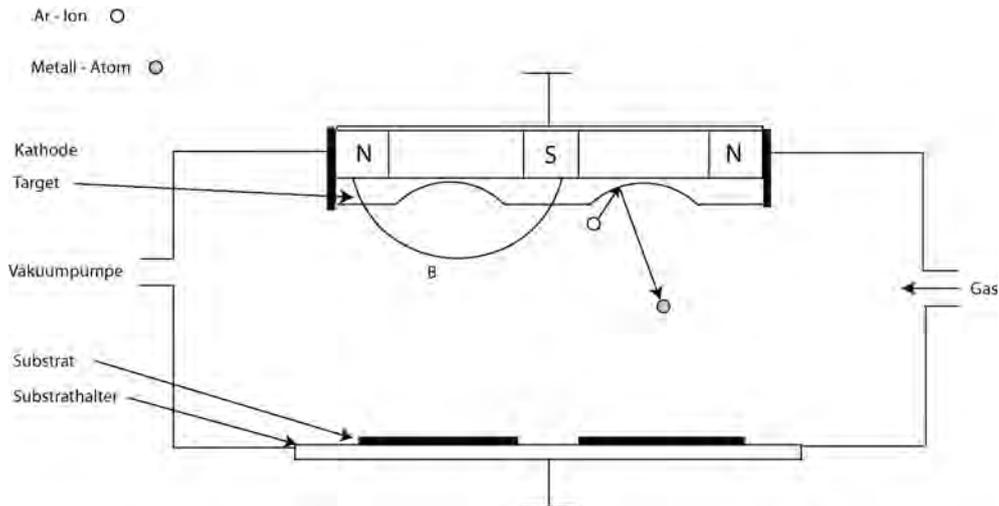


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Magnetron - Sputterprozesses

2.5 Wärmeleitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit ist eine wichtige Transporteigenschaft von Materialien. Sie beschreibt wie gut ein Material Wärme leitet. Die Einheit ist W/mK also Leistung pro Meter pro Kelvin. Der Transportprozess von granularen oder pulverförmigen Materialien, wie sie die Mikroglasskugeln sind, ist sehr kompliziert. In der Literatur wird auch oft von der sogenannten effektiven thermischen Leitfähigkeit gesprochen. Messungen dieser an Mikroglasskugeln sind besonders in der Bauindustrie von großem Interesse, da die Mikroglasskugeln häufig als Füllmaterial bzw. als Dämmstoff und Isoliermaterial verwendet werden. Die Messungen zeigen, dass sowohl mit höherem voluminalem Anteil von Mikroglasskugeln, als auch für Kugeln mit größeren Radien, die Wärmeleitung abnimmt[15].

Der Wert für die Wärmeleitfähigkeit der in dieser Arbeit verwendeten Mikroglasskugeln ist nach Angabe des Herstellers 3M:

$$\lambda = 0,127 \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \right] \quad (2.14)$$

3 Beschreibung der Versuchsanlagen

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Anlagen beschrieben, wobei die Anlage zur Beschichtung von granularen Substraten an der Technischen Universität Wien schon vorhanden war. Die Anlage für das Befüllen der Mikroglaskugeln musste hingegen noch gekauft und aufgebaut werden. Die Anlage zum Ausgasen auf einer Waage war bereits vorhanden und mußte nur etwas adaptiert werden, und der Gasspeichertank zum kontrollierten Ausgasen mußte konstruiert und aufgebaut werden. Die Anlage zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde erst gegen Ende dieser Arbeit gekauft und in Betrieb genommen.

3.1 Befüllen der Mikroglaskugeln

Im folgenden Abschnitt wird die Anlage zur Gas - Befüllung von Mikroglaskugeln beschrieben.



Abbildung 3.1: Stahltank zum Befüllen der Mikroglaskugeln

3 Beschreibung der Versuchsanlagen

Das Kernstück der Anlage ist ein zylindrischer Stahltank (siehe Abbildung 3.1), dieser hat ein Fassungsvermögen von 2,2 Liter.

Am Deckel sind Meßinstrumente sowie Gas Zu- beziehungsweise Ableitungen angebracht. In Abbildung 3.2 ist eine schematische Skizze des Füllsystems zu sehen.

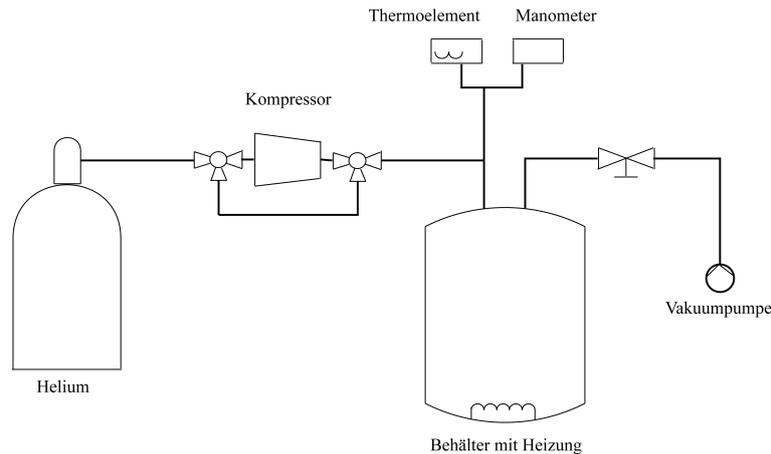


Abbildung 3.2: Fließzeichnung der Anlage zum Befüllen der Mikrogaskugeln

Es lässt sich auch ein Kompressor zwischen Gasbehälter und Tank schalten um höhere Drücke zu erzielen. Der Stahlbehälter und der Deckel sind mit einem Kleinflansch verbunden. Ausgelegt ist der Behälter für Drücke bis zu 200 bar. Umhüllt wird der Stahltank von einem Heizmantel, dieser lässt sich elektronisch ansteuern. Temperaturen bis 250°C sind erreichbar. In der Mitte des Deckels befindet sich ein Thermoelement, das weit ins Innere des Tanks reicht. Weiters ist ein Kühlringssystem angeschlossen. Die Abbildung 3.3 zeigt die Anlage gerade im Betrieb.

3 Beschreibung der Versuchsanlagen

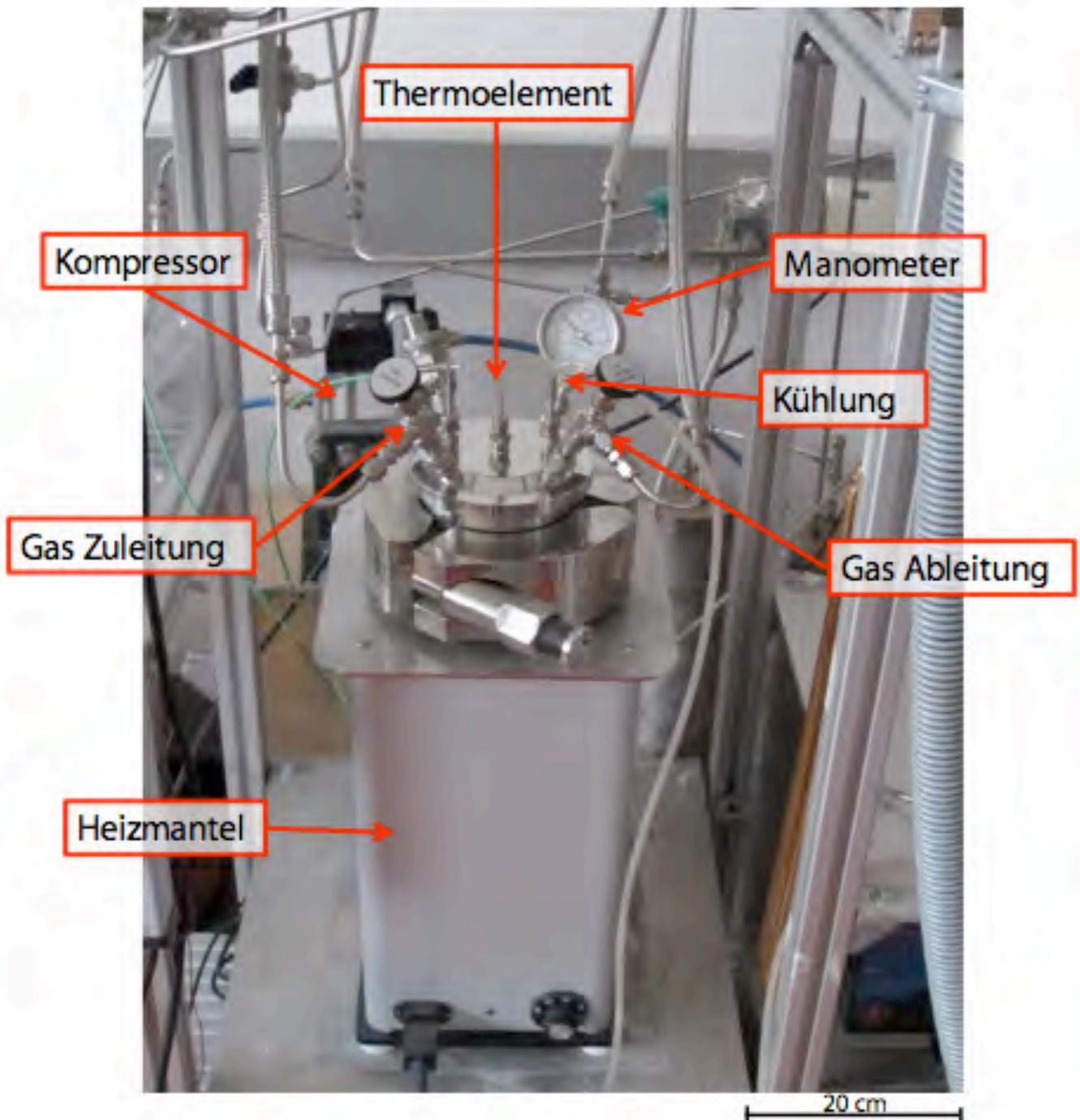


Abbildung 3.3: Anlage zum Befüllen der Mikroglaskugeln

3.2 Ausgasen auf der Waage

Diese Anlage wurde ursprünglich zur Sauerstoff Speicherung bzw. Freisetzung entworfen. Die Abbildung 3.4 zeigt die Gesamtansicht der Anlage.

Im Inneren befindet sich ein kleiner Behälter (siehe Abbildung 3.5) in den die

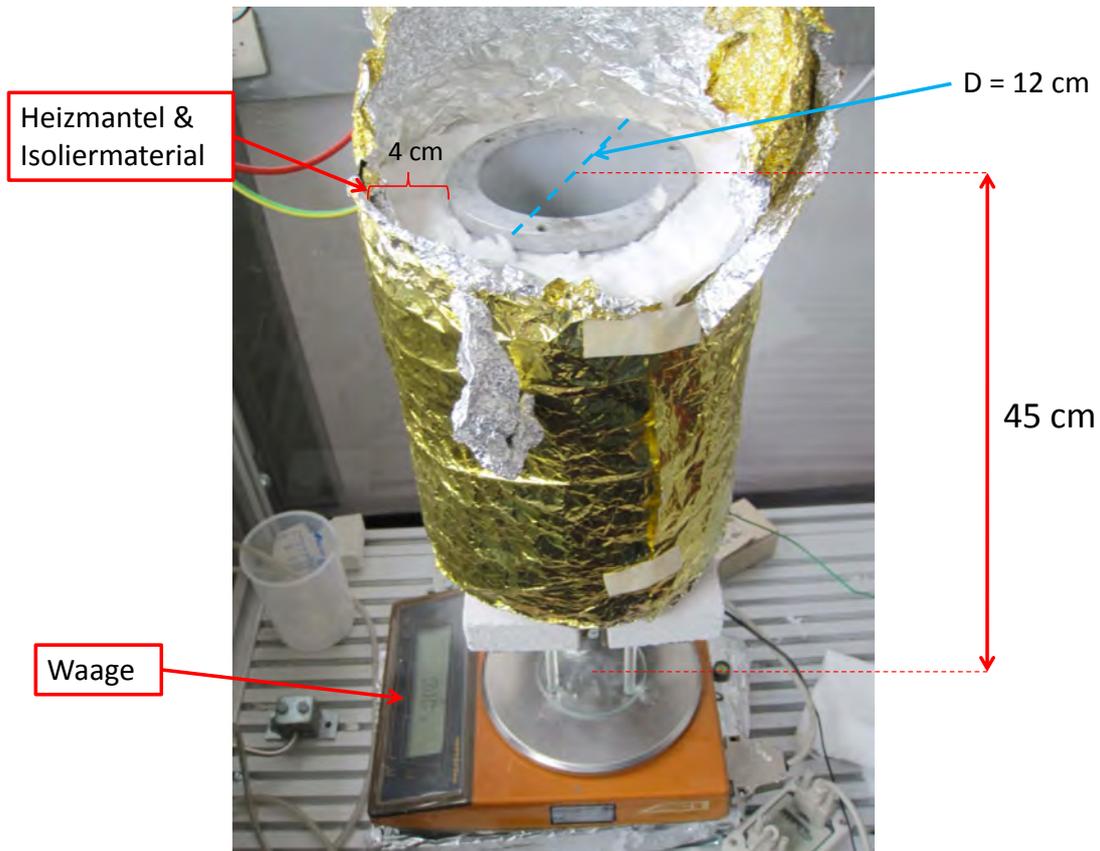


Abbildung 3.4: Anlage zur Gewichtsmessung der befüllten Mikrogaskugeln

befüllten Glaskugeln gegeben werden. Um den Umfüllvorgang einfacher zu machen, wurden zwei kleine Löcher am oberen Rand des Behälters angebracht und mit einem Draht verbunden, so dass der Behälter leicht hinein und heraus genommen werden kann. Es besteht weiters die Möglichkeit im Inneren mittels eines Thermoelements die Temperatur zu messen. Es befindet sich dafür am Boden des Behälters in der Mitte ein kleines Loch durch das das Thermoelement hinein geschoben wird. Um es zu fixieren ist außen am Behälter eine Halterung mit einer Schraubenmutter angebracht.

Umhüllt wird der Behälter von einem Heizmantel, welcher elektronisch regelbar ist.

3 Beschreibung der Versuchsanlagen

Temperaturen bis zu 400 °C sind erreichbar, außerdem sind verschiedene Temperaturanstiege möglich. Der gesamte Heizmantel ist unabhängig von den restlichen Teilen der Anlage in etwa 15 cm über der Waage montiert. Der Behälter steht daher auf einem Gerüst aus drei Glasstäben, die auf einer Waage stehen. Durch diese Anordnung soll die Waage bei den Aufheizvorgängen wenig bis überhaupt nicht beeinflusst werden.

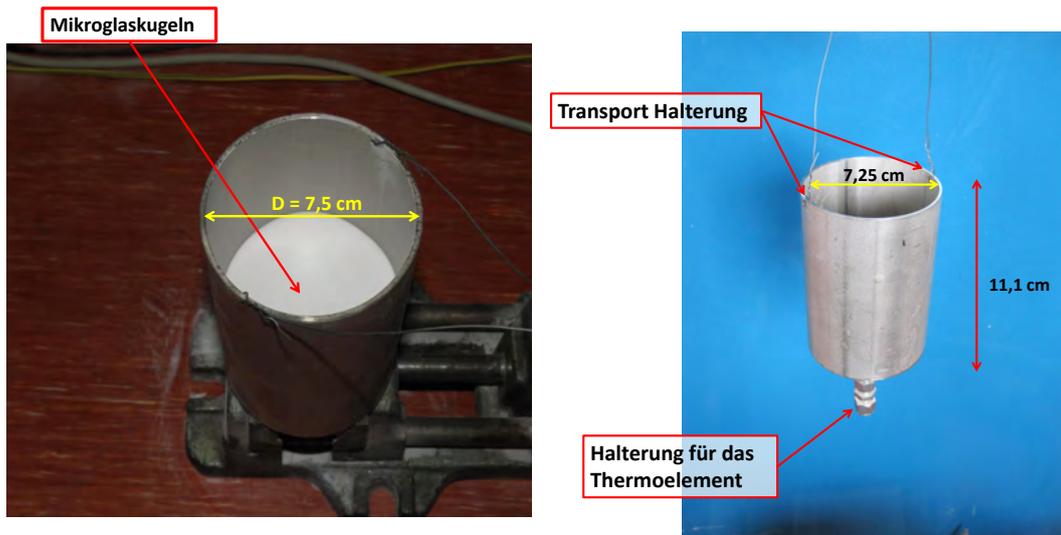


Abbildung 3.5: Behälter zur Gewichtsmessung der befüllten Mikroglaskugeln

3.3 Speichersystem zur Anwendung in Satelliten

In diesem Abschnitt wird die Anlage zum kontrollierten Ausgasen von Helium aus Mikrogaskugeln beschrieben.

Kernstück der Anlage ist der Kugeltank. Er ist in Abbildung 3.6 durch einen gerenderten Schnitt dargestellt und ist wie folgt aufgebaut:



Abbildung 3.6: Gerendertes Schnitt durch den Kugeltank zum kontrollierten Ausgasen der Mikrogaskugeln

3 Beschreibung der Versuchsanlagen

- **Behälter:** Der Behälter ist kugelförmig und besteht aus zwei halbkugelförmigen Teilen, die mit 20 Schrauben verbunden werden. In der oberen Hälfte befindet sich eine kleine Öffnung an der die Gasableitung mittels sechs Schrauben angeschraubt wird. In der unteren Hälfte befinden sich 13 Zuführungen für die Thermoelemente und eine Zuführung für die elektrische Leitung. Ausgelegt ist der Behälter für Drücke von bis zu 4 MPa.
- **Thermoelemente:** Insgesamt sind 13 Thermoelemente eingebaut. Sie dienen dazu, die Temperatur im Behälter an unterschiedlichen Stellen zu messen. In [Abbildung 3.7](#) ist eine Heizdrahthalterung zu sehen.

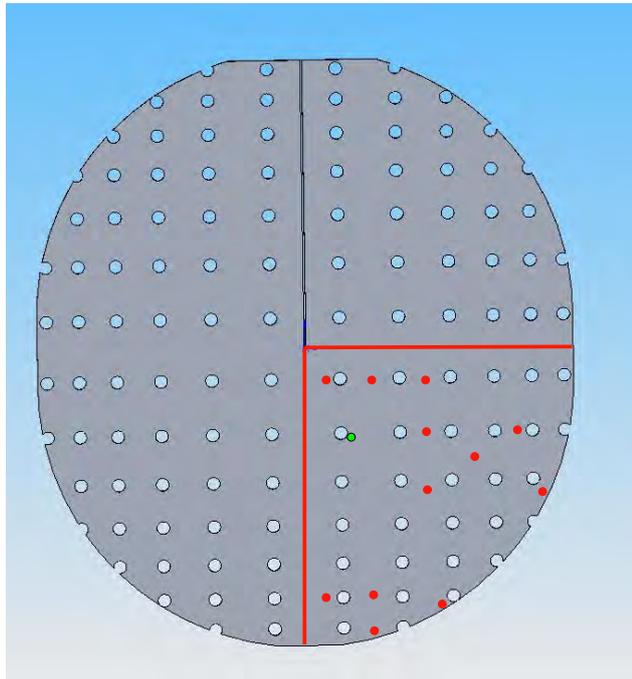


Abbildung 3.7: Aufbauplan zur Positionierung der Thermoelemente

Die Löcher dienen zur Fixierung des Drahts und die Thermoelemente müssen dazwischen eingefädelt werden. Um die Abbildung anschaulich zu gestalten sind die Thermoelemente alle in die selbe Ebene und in den gleichen Quadranten gelegt worden. Die roten Punkte sind die Positionen an denen sie sich befinden. Der grüne Punkt dient als Kontrolle und soll die Temperatur des Drahts messen.

3 Beschreibung der Versuchsanlagen

- **Heizung:** Im Inneren des Behälters befindet sich auch die Halterung für den Heizdraht (siehe Abbildung 3.7). Diese ist so konzipiert, dass ein möglichst homogenes Aufheizen des Behälters erfolgt. Dazu wurden in der Halterung Löcher in bestimmten Abständen angebracht, in diese musste der Draht dann eingefädelt werden. Versorgt wird der Heizdraht (Isostan¹) mit einer Spannungs- bzw. Stromquelle die Ströme bis zu 3 Ampere ermöglicht.

Die weiteren Geräte der Anlage sind in Abbildung 3.9 und in einer Fließzeichnung des gesamten Aufbaus (Abbildung 3.8) eingezeichnet. Durch die zwei Druckmesszellen wird der gesamte Druckverlauf während der Experimente aufgezeichnet. Der Durchflussmesser lässt sich elektronisch steuern und zeichnet den gesamten Massenfluss auf, dadurch lässt sich feststellen wie viel Helium letztendlich gespeichert werden konnte.

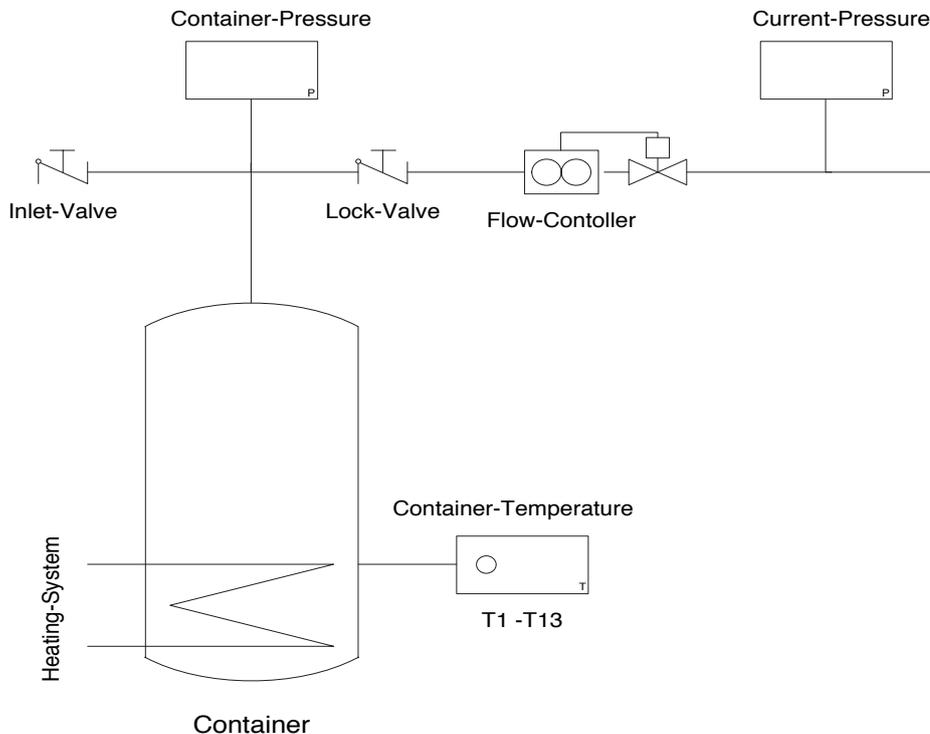


Abbildung 3.8: Fließzeichnung des gesamten Systems

¹∅ 1mm, 0,624 Ω/m, oxidiert

3 Beschreibung der Versuchsanlagen

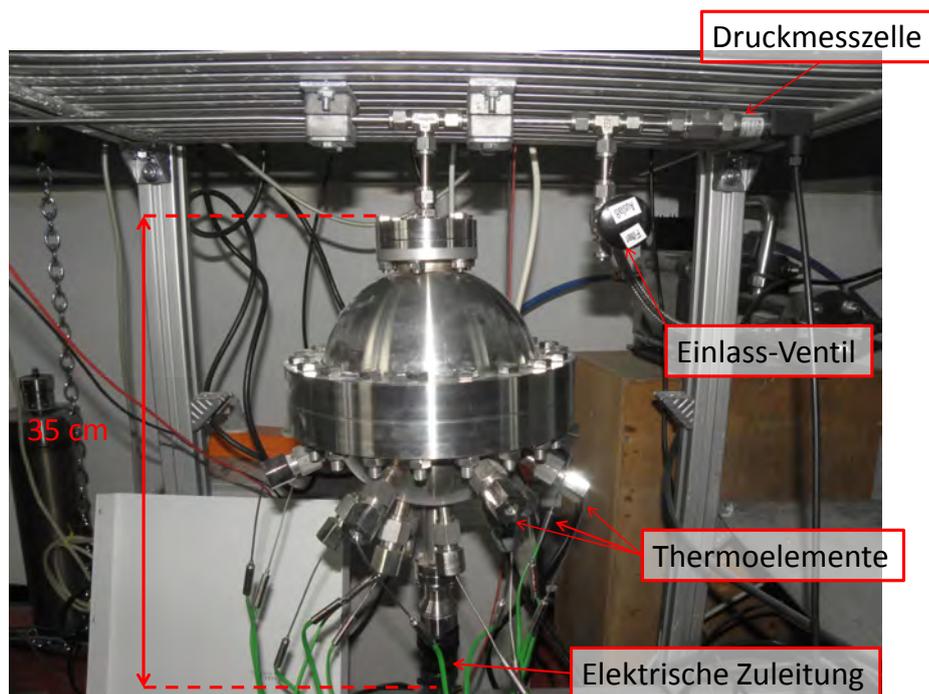
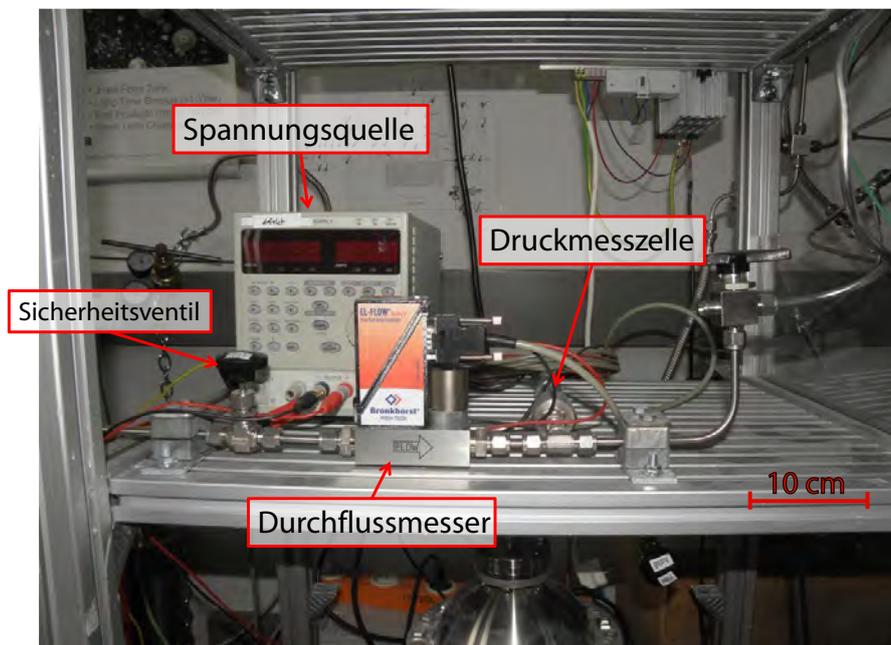


Abbildung 3.9: Anlage zum kontrollierten Ausgasen der befüllten Mikroglasskugeln

3.4 Anlage zur Beschichtung von granularen Substraten

Die Sputteranlage wurde von der Arbeitsgruppe Dünne Schichten am Institut für Festkörperphysik der TU-Wien [19] zur Beschichtung von granularen Materialien entworfen und gebaut.

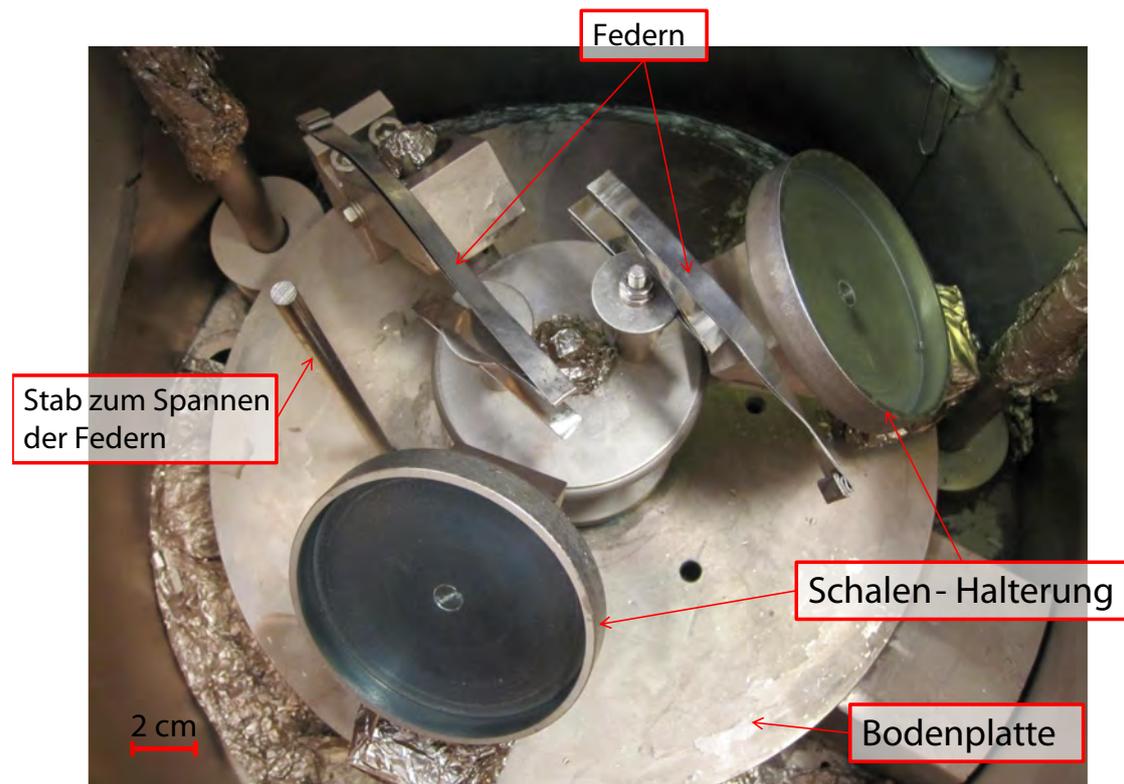


Abbildung 3.10: Innenansicht der Beschichtungsanlage

Die Abbildung 3.10 zeigt das Innere der Sputteranlage. Das Granulat wird in Schalen gefüllt und es können mehrere Schalen gleichzeitig verwendet werden. Im geschlossenen Zustand befinden sie sich im Vakuum. Die Sputterquellen selbst sind am Deckel der Vakuumkammer befestigt. Sowohl die Bodenplatte als auch die Schalen sind rotierbar. Um pulverförmige Substrate gleichmässig zu beschichten kann der Winkel der Schalenhalterung zur Sputterquelle eingestellt werden, da so das Substrat mehr bewegt wird. Bei zu steilen Anstellwinkeln verringert sich allerdings die Füllmenge in den Schalen. Um die Durchmischung zu verbessern ist

3 Beschreibung der Versuchsanlagen

ein Klopferwerk, bestehend aus einem Stab und zwei Federn, eingebaut. Die Federn sind in der Mitte mit der Antriebsscheibe der Schalen verbunden und werden bei jeder Umdrehung an dem Stab gespannt und schlagen dann gegen die Schale.

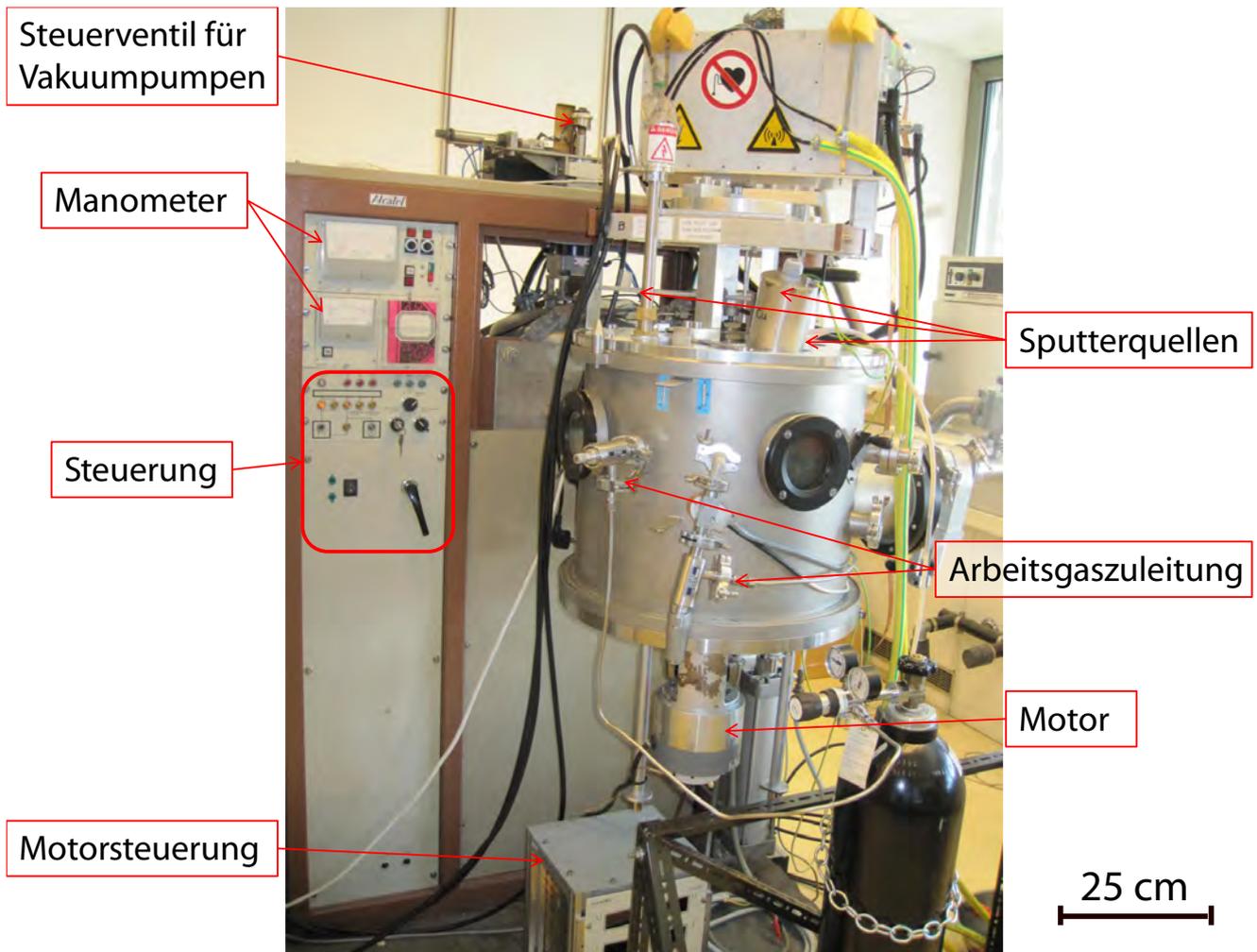


Abbildung 3.11: Beschichtungsanlage

Die Abbildung 3.11 zeigt die Aussenansicht der Sputteranlage. Die Steuerung zum bedienen der Vakuumpumpe befindet sich links neben der Vakuumkammer. Direkt unter der Vakuumkammer befindet sich der Motor für die Grundplatte. Weiters sind zwei Arbeitsgas Zuleitungen zu erkennen. In etwa auf der gleichen Höhe befinden sich auch zwei Schaugläser um den Sputtervorgang beobachten zu können.

3.5 Versuchsanlage zur Messung der Wärmeleitfähigkeit

Das Kernstück der Hot Disk Anlage ist der Hot Disk Thermal Constant Analyser TPS 500 der in Abbildung 3.12 unter dem Laptop zu sehen ist. Direkt davor befindet sich der Probenhalter mit eingespanntem Sensor.

Das Hot Disk System wird eingesetzt für die Ermittlung von thermischen Stoffeigenschaften von ganz unterschiedlichen Materialien wie Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Pulver, Plastik, Pasten, usw.. Die Anlage sollte in einer stabilen Umgebung, dh. temperaturstabil, erschütterungsfrei und bei konstanter Luftfeuchtigkeit aufgebaut werden.

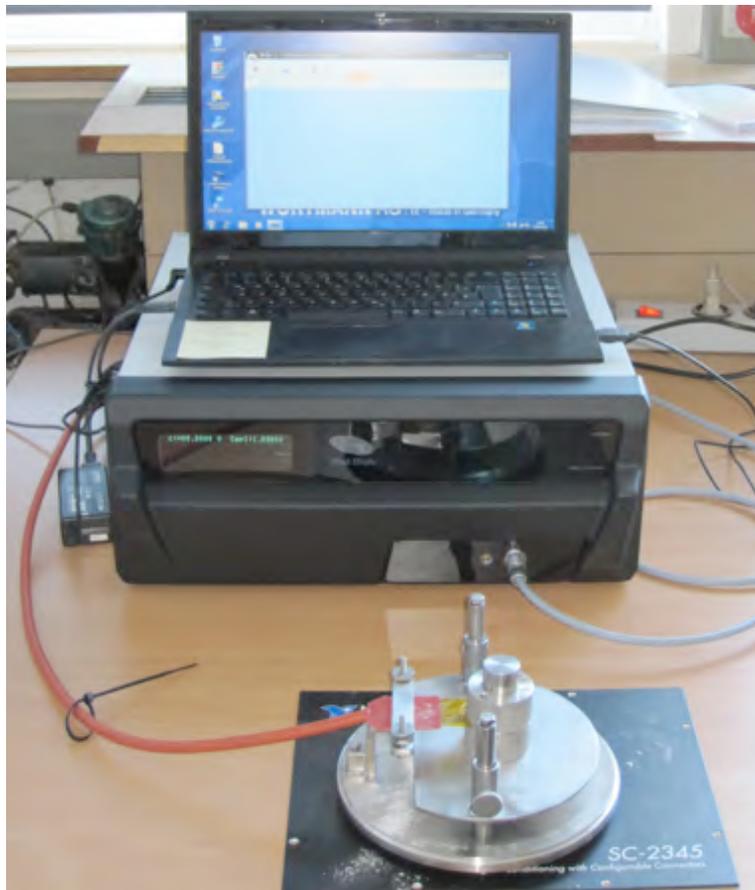


Abbildung 3.12: Die Hot Disk Anlage: Oben Laptop mit installierter Software, darunter der Hot Disk Thermal Constants Analyser TPS 500 und davor Probenhalter mit eingespanntem Sensor

3 Beschreibung der Versuchsanlagen

Das Messgerät TPS 500 ist geeignet für einen Messbereich von 0,03 bis 100 W/mK.

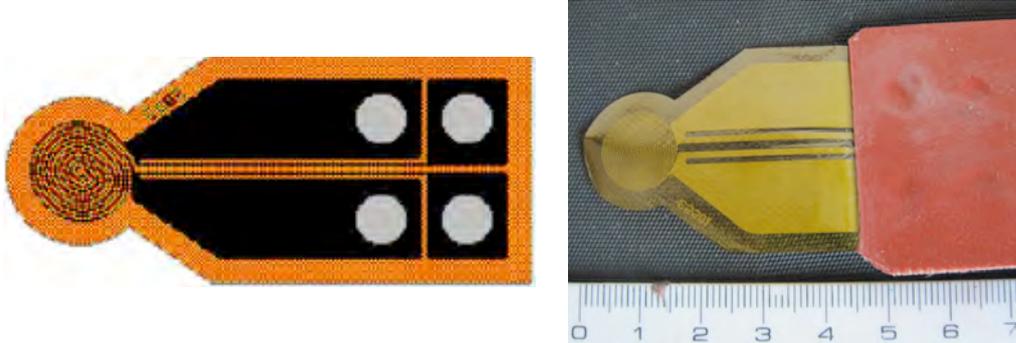


Abbildung 3.13: Der Hot Disk Sensor in graphischer und realer Darstellung

Der Hot Disk Sensor (Abbildung 3.13) besteht aus einem elektrisch leitfähigen Draht in der Form einer Doppelspirale, welche aus einer dünnen Metallfolie (Nickel) geätzt ist. Diese Spirale ist eingebettet zwischen zwei dünnen Schichten eines nicht elektrisch leitfähigen Materials (Kapton).

Der Sensor hat zwei Funktionen:

1. Heizquelle
2. dynamischer Temperatursensor

Wie in Abbildung 3.13 zu sehen ist, existieren dafür vier elektrische Anschlüsse für die Doppelspirale. Zwei zum Übertragen des Heizstromes und zwei zum Abtasten des Spannungsabfalls in der Spirale.

Mit den Kapton Sensoren kann standardmäßig ein Temperaturbereich von -170 °C bis etwa 230 °C abgedeckt werden. Auch für Tieftemperaturanwendungen kann der Kapton Sensor verwendet werden, nach Angabe des Herstellers wurden sie bereits bis Flüssigstickstofftemperatur (-196 °C) eingesetzt. Für Messungen im Bereich von 230 °C bis 800 °C existiert eine spezielle Glimmer-Isolierung.

4 Versuchsbeschreibung

In diesem Abschnitt wird zunächst auf den Befüllvorgang der Mikroglaskugeln eingegangen. Es folgt die Beschreibung der Ausgas- Experimente und deren Ergebnisse.

4.1 Befüllung von Mikroglaskugeln

Der Stahltank (Abbildung 3.1) wird mit Glaskugeln angefüllt und anschließend aufgeheizt. Dabei zeigte sich, dass ein langsamer Anstieg der Temperatur zu besseren Ergebnissen führte, da die Glaskugeln bei zu hoher Heizrate zerplatzen können. Bei etwa 180 °C wird Helium in den Tank geleitet. Es empfiehlt sich auch hier einen nicht zu schnellen Druckanstieg (ca. 5 bar/min) zu wählen, bis ein gewünschter Druck erreicht ist. Dabei ist allerdings zu beachten, dass das nicht der Druck ist der dann auch in den Glaskugeln herrscht, da sich aufgrund der Diffusion ein Druckgleichgewicht einstellt. Nach einigen Stunden (das gilt nur für Helium, denn bei Wasserstoff sind bereits mehrere Tage notwendig) befindet sich dann der gleiche, aber eben etwas geringere Druck sowohl in den Kugeln, als auch im Tank. Wie groß die Druckabnahme ist, hängt von der Menge der Glaskugeln im Tank ab. Um möglichst rasch abzukühlen wird Wasser durch die Kühlringe geleitet, bis im Tank eine Temperatur von 30 °C herrscht. Anschließend lässt man das Restgas aus dem Tank und die befüllten Mikroglaskugeln können heraus genommen werden.

4.2 Ausgasen auf der Waage

Bei diesen Versuchen wird nur die Gewichtsreduktion der Mikroglaskugeln gemessen. Man kann diese Tests dazu verwenden um zu zeigen wie gut und erfolgreich der Befüllprozess war. Es wurden aber auch Langzeittests bei verschiedenen Lagerungstemperaturen durchgeführt.

4.2.1 Versuchsablauf

Die befüllten Mikrogaskugeln werden in den kleinen Behälter (Abb. 3.5) gegeben und dieser anschließend auf die Waage gestellt. Bei den meisten Tests wurde eine Menge zwischen 60 und 80 Gramm verwendet. Nun startet man das Labview Programm um die Temperatur zu erhöhen, dabei können verschiedene Anstiege gewählt werden. Das Programm zeichnet alle 30 Sekunden die aktuelle Temperatur und den Wert auf der Waage auf. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Waage systematische Messfehler aufweist. So ist beispielsweise immer bei schnellen Aufheizphasen ein Anstieg des Gewichts gemessen worden. Die Abbildung 4.1 zeigt die Gewichtsschwankung aufgrund der Aufheizphasen.

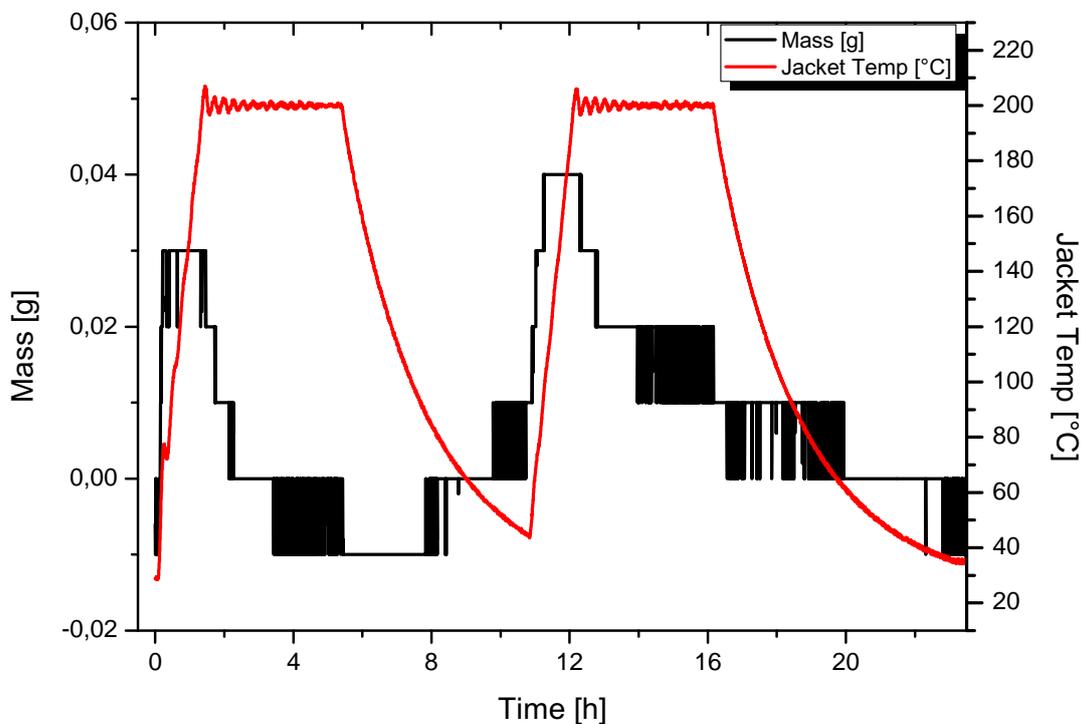


Abbildung 4.1: Messungenauigkeit durch Aufheiz und Abkühl Vorgänge

Bei diesem Versuch wurden keine Mikrogaskugeln in den Behälter gegeben. Der rote Graph zeigt die Temperatur im Heizmantel, der schwarze Graph die Messwerte der Waage. Ebenso lässt sich bei Laufzeiten von mehreren Tagen eine

4 Versuchsbeschreibung

Tag- und Nachtschwankung feststellen. In Abbildung 4.2 ist diese Schwankung sehr gut zu sehen.

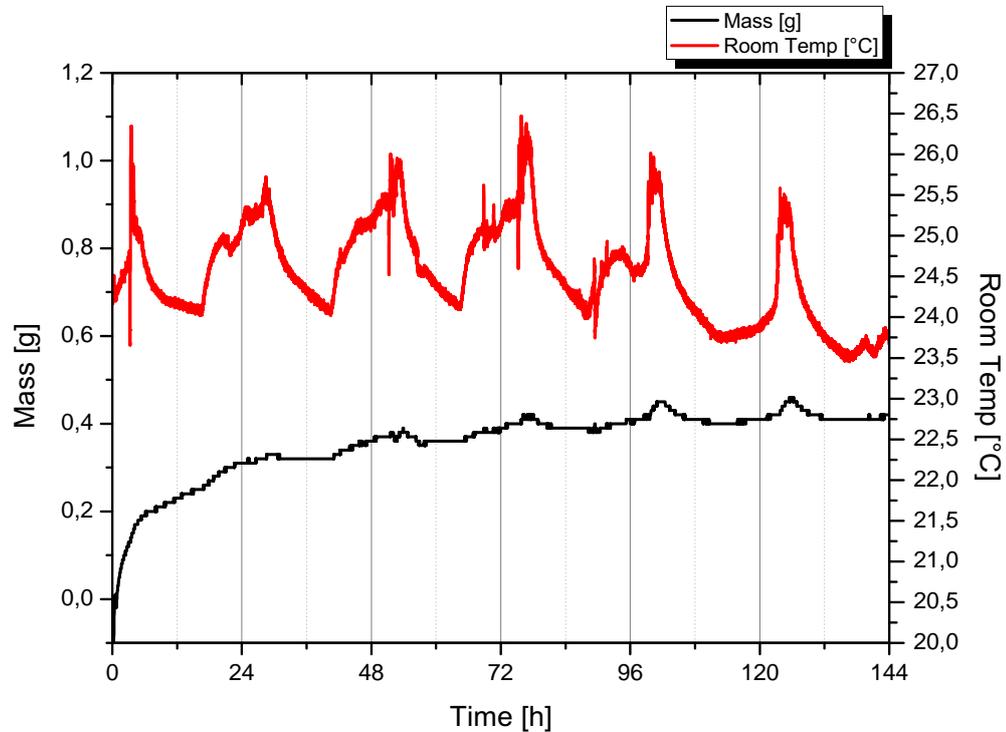


Abbildung 4.2: Tag und Nacht Schwankungen Aufgrund unterschiedlicher Raumtemperatur

Bei diesem Versuch wurden bedrückte Mikrogaskugeln über mehrere Tage in der Versuchsvorrichtung bei 250°C zum Ausgasen gelassen. Gleichzeitig wurde auch die Raumtemperatur unmittelbar neben der Waage gemessen, der Tagesverlauf ist hier anhand des roten Graphen gut erkennbar.

Bei den meisten Versuchen konnten diese Messungenauigkeiten aufgrund der relativ kurzen Versuchsdauer die meist nur wenige Stunden betrug, vernachlässigt werden.

Die Messungenauigkeit beim Aufheizvorgang war durch einen langsameren Temperaturanstieg in den Griff zu bekommen und wurde durch Interpolation der Messdaten in der Auswertung berücksichtigt.

4.2.2 Versuche mit Helium

In diesem Abschnitt wird auf die erreichte Gasspeicherung in den Glaskugeln eingegangen und die Versuche bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten erläutert.

Dabei werden die Ausgasversuche auf der Waage miteinander verglichen und graphisch dargestellt.

Ziel dieser Versuche war es, sich zum einen mit dem Befüllsystem vertraut zu machen und es zu optimieren und zum anderen zu sehen wie gut dieses Gasspeichersystem überhaupt funktioniert und für Satelliten anwendbar ist.

Speichereffizienz bei verschiedenen Drücken

Ein Problem beim Befüllprozess ist, dass man den Druck in den Glaskugeln nicht genau vorherbestimmen kann, da die Versuchsvorrichtung nicht 100 %tig dicht zu bekommen ist. Das Ausmaß dieser Verluste hängt von der Anzahl der Versuche ab, weil bei jedem Versuch Glaskugeln in die Leitungen gelangen und so die Ventile undicht werden. Es muss daher die Anlage alle 2 bis 3 Monate gereinigt werden und so kommt es, dass der Druck auch bei Versuchen mit ähnlichen Versuchsparametern immer leicht variiert.

Bei den aufgezeichneten Messwerten der Waage handelt es sich um die freigesetzte Masse des Gases. Dabei ist es zu leichten Unterschieden gekommen, da die Messwerte von der Gesamtmasse an Glaskugeln und vom Druck abhängen. In den Versuchen variiert die Gesamtmasse zwischen 60 und 80 Gramm. Da jedoch die Speichereffizienz die interessante Größe ist, muss man die freigesetzte Masse durch die Gesamtmasse dividieren, um so die einzelnen Tests vergleichen zu können.

Es wurden Versuchsreihen mit 50 und mit 100 bar angestrebt. Aus den oben genannten Gründen verschieben sich die 50 bar Versuche in etwa auf 40 bar. Der Durchschnittswert der gravimetrischen Speichereffizienz η_G beträgt 1,4 %. Bei den Versuchen mit 100 bar ist der durchschnittliche Wert von $\eta_G = 2,2$ %. Diese Werte entsprechen in etwa den Erwartungen (siehe Tabelle 2.4 für $\xi \approx 15$).

4 Versuchsbeschreibung

Die Abbildung 4.3 zeigt die Messwerte aller Versuche bei den jeweils erreichten Enddrücken und die dabei erreichte gravimetrische Speichereffizienz. Es wurde auch eine polynomial gefittete Kurve durch die Messwerte gelegt um zu sehen welche Tests gut oder nicht so gut verlaufen sind. Bei den Messwerten unterhalb der Kurve hat der Befüllprozess besser funktioniert.

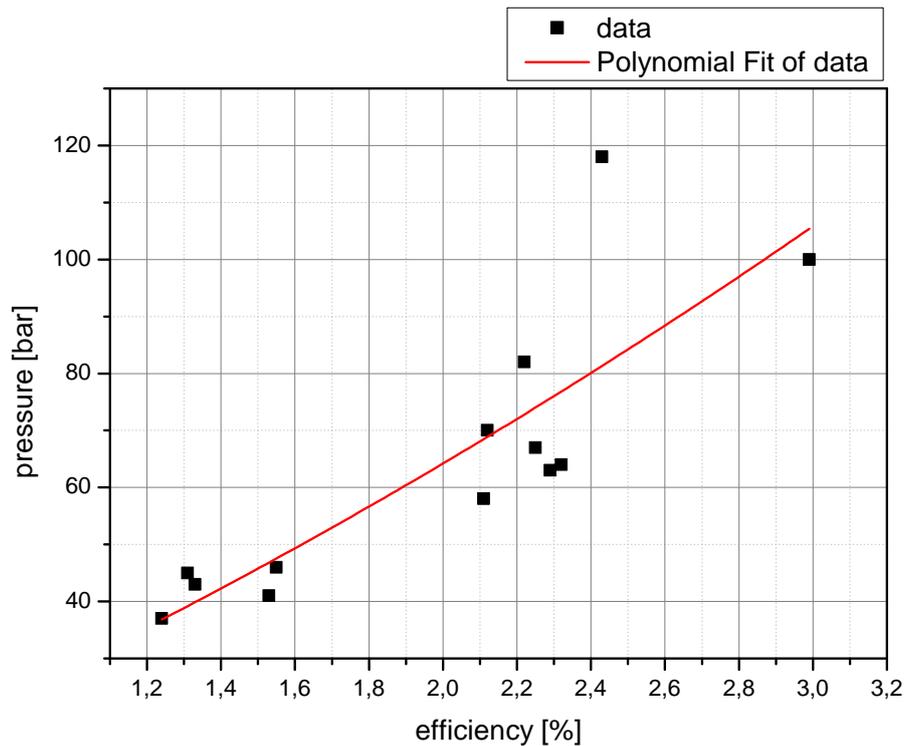


Abbildung 4.3: Messwerte bei bestimmten Drücken und die dabei erreichte gravimetrische Speichereffizienz η_G , $T_{end} = 200\text{ }^\circ\text{C}$

Die Endtemperatur war bei allen Helium Versuchen $200\text{ }^\circ\text{C}$. Diese Temperatur wurde gewählt, weil die Mikrogaskugeln dabei nicht zerstört werden. Außerdem wurden die ersten Tests mit sehr langsamen Aufheizgeschwindigkeiten durchgeführt und in weiteren Versuchen verschiedenen Heizraten getestet (siehe nächstes Kapitel 4.2.2). Die unterschiedlichen Heizraten hatten jedoch keinen Einfluss auf die gravimetrische Speichereffizienz η_G .

4 Versuchsbeschreibung

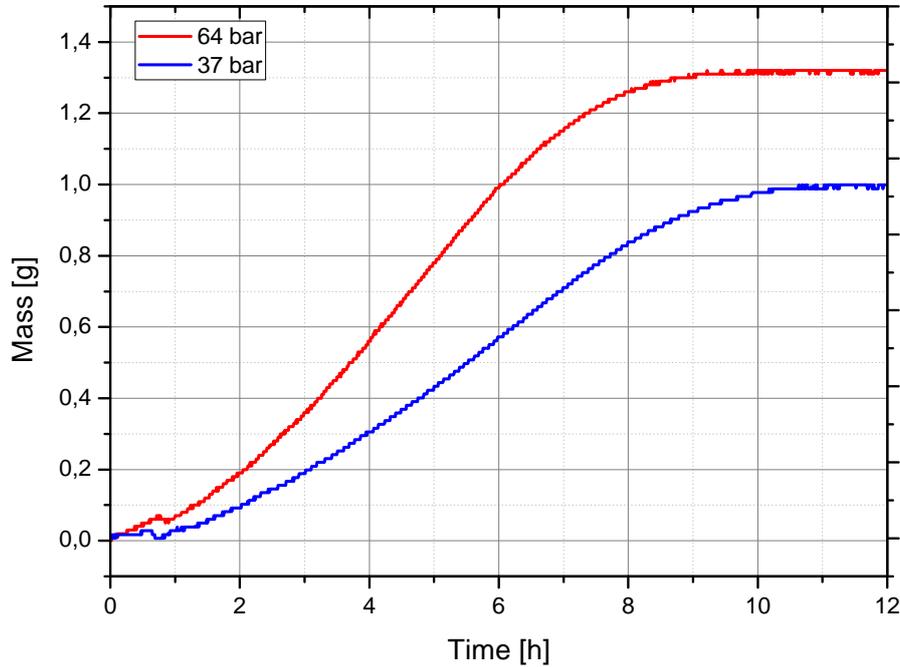


Abbildung 4.4: Ausgasversuche mit 37 und 64 bar, $T_{end} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, Heizrate: $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

In Abbildung 4.4 ist ein Vergleich zwischen den 37 bar und den 64 bar Versuchen zu sehen. Diese Graphen wurden wegen der ähnlichen Versuchsparameter gewählt. Es wurde in etwa die gleiche Menge an Glaskugeln verwendet und die Versuche mit gleicher Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt. Die Daten der Abbildung 4.4 sind in der Tabelle 4.1 eingetragen.

Tabelle 4.1: Daten der Ausgasversuche mit 37 und 64 bar

p [bar]	M_{Gas} [g]	M_{Gesamt} [g]	η_G [%]	T_{end} [C]	Heizrate [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]
37	0,96	77,06	1,246	200	0,3
64	1,37	70,3	2,32	200	0,3

Verschiedene Ausgasgeschwindigkeiten

Um mehr über den Verlauf des Ausgas- beziehungsweise Diffusionsprozesses zu erfahren, wurden verschiedene Temperaturanstiege gewählt. Die Abbildung 4.5 zeigt die freigesetzte Masse an Helium und den Temperaturverlauf (rot). Der Anstieg beträgt $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro Minute. Die Effizienz dieses Versuchs liegt bei $2,2\text{ }%$, bei einem Druck von 65 bar . Der Diffusionsprozess wird immer schneller, je höher die Temperatur steigt. Es ist allerdings auch zu sehen, dass Temperaturen zwischen 50 und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausreichen würden um das Gas einigermaßen rasch freizusetzen.

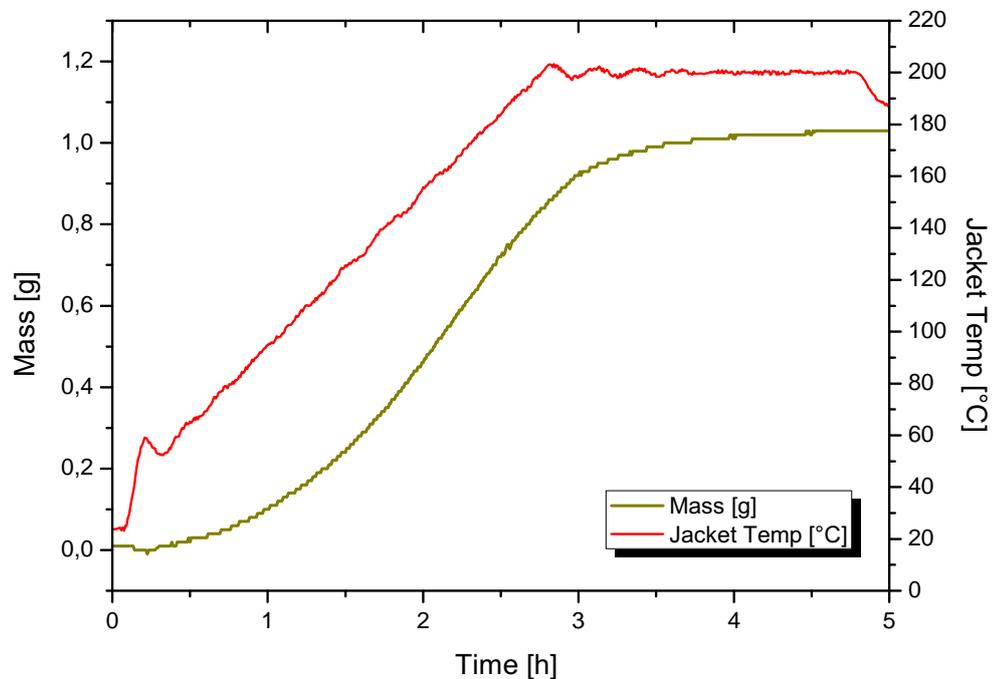


Abbildung 4.5: Langsamer Temperaturanstieg mit $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro Minute, $p = 65\text{ bar}$, $\eta_G = 2,2\text{ }%$

In Abbildung 4.6 ist ein Vergleich des Graphen aus Abbildung 4.5 mit einem Test mit schnellst möglicher Aufheizgeschwindigkeit zu sehen. Der schnelle Aufheiztest hat eine höhere Ausgasmasse als der langsame, weil die Menge der Glaskugeln ebenfalls größer war. Die relative gespeicherte Gasmasse war in beiden Fällen gleich. Durch das rasche Erreichen der Endtemperatur von $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte

4 Versuchsbeschreibung

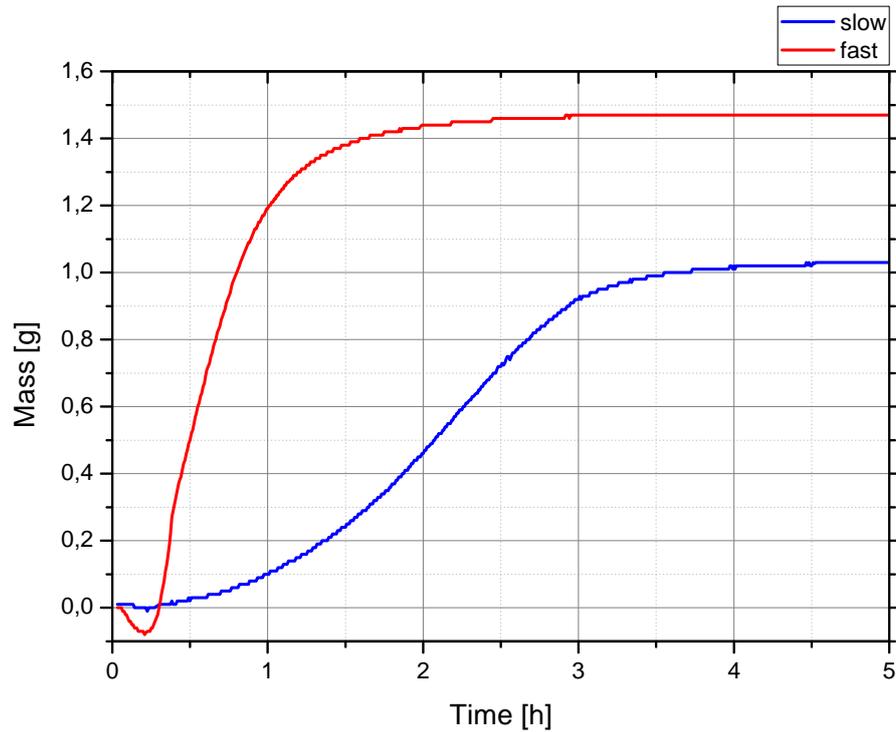


Abbildung 4.6: Vergleich von schneller und langsamer Aufheizgeschwindigkeit. Heizraten: schnell: $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro Minute, langsam: $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro Minute

nach zwei Stunden fast das gesamte gespeicherte Helium freigesetzt werden.

Die Versuche mit den verschiedenen Heizraten zeigten in etwa den erwarteten Verlauf. Die Permeabilität der Glaskugeln nimmt, so wie in Gleichung 2.5 beschrieben, mit steigender Temperatur zu. Der Startpunkt bei dem die Diffusion deutlich erkennbar wird, war in beiden Fällen bei einer Temperatur zwischen 50 und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zusammenfassend zeigten die Ausgasversuche mit Helium, dass sich bei verschiedenen Heizraten die Freisetzung des Gases gut durch die Temperatur steuern lässt und, dass bei höheren Befüllungen die Speichereffizienz, den Erwartungen entsprechend, verbessert werden konnte.

4.2.3 Langzeitversuche

Diese Versuche sollten zeigen, ob bei der Lagerung von befüllten Mikrogaskugeln Verluste vorhanden sind. Bei bisherigen Lagerungen von mit Wasserstoffgas befüllten Mikrogaskugeln wurden keine nennenswerten Verluste festgestellt. Da aber Helium bereits bei Temperaturen ab ca. 50 °C mit dem Diffusionsprozess startet, wäre es nicht unwahrscheinlich, dass auch bei Raumtemperatur Gas heraus diffundiert. Es wurden daher zwei Versuchsreihen durchgeführt:

- **1. Versuchsreihe:** Die Tests wurden durchgeführt mit 43 bar bedrückten Glaskugeln, die bei Raumtemperatur gelagert worden sind. In der folgenden Tabelle 4.2 sind die Daten der Versuche eingetragen und in der Abbildung 4.7 dargestellt.

Tabelle 4.2: Daten der 1. Versuchsreihe (43 bar) bei Raumtemperatur

Datum	Speichereffizienz η_G [%]	gespeicherte Gasmenge [%]
12.01.2011	1,33	100
14.01.2011	0,83	62,4
26.01.2011	0,492	37

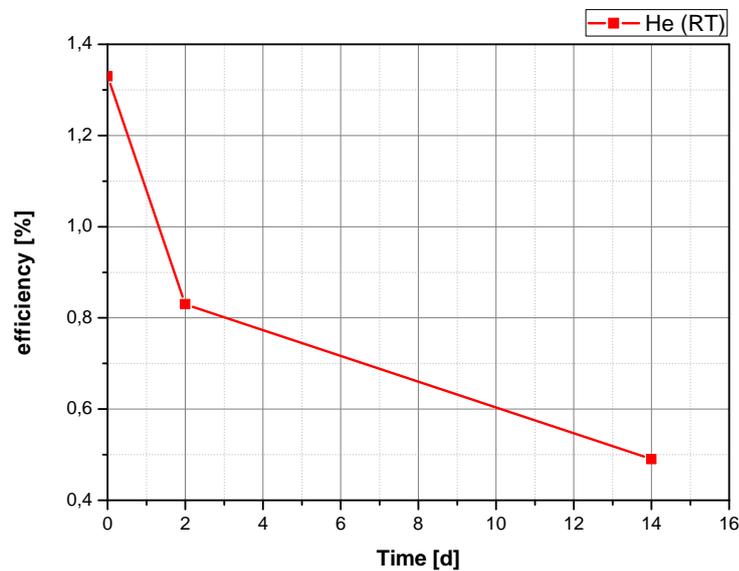


Abbildung 4.7: 1. Versuchsreihe: $p = 43$ bar, $T =$ Raumtemperatur

4 Versuchsbeschreibung

- **2. Versuchsreihe:** Diesmal wurden die Glaskugeln mit 118 bar bedrückt, und im Kühlschrank bei 4°C gelagert. In der folgenden Tabelle 4.3 sind die Daten der 2. Versuchsreihe eingetragen und in der Abbildung 4.8 dargestellt.

Tabelle 4.3: Daten der 2. Versuchsreihe (118 bar) bei 4° C

Datum	Speichereffizienz η_G [%]	gespeicherte Gasmenge [%]
16.02.2011	2,43	100
17.02.2011	2,2	90,5
21.03.2011	1,52	62,5
5.04.2011	0,95	39

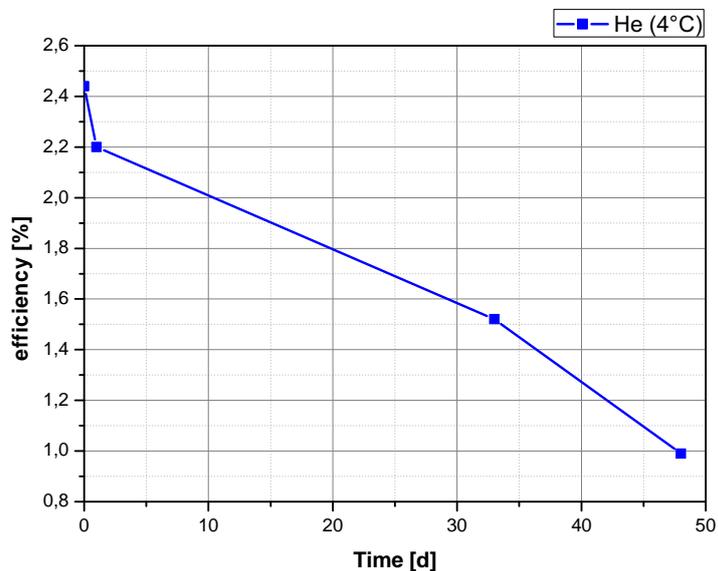


Abbildung 4.8: 2. Versuchsreihe: $p = 118$ bar, $T = 4^\circ \text{C}$

Die Auswertung dieser Versuche zeigt, dass für Helium bei Raumtemperatur die Verluste recht hoch sind, da bereits nach 2 Wochen nur mehr 37 % im Vergleich zum Anfangswert an gespeichertem Gas vorhanden sind. Die Lagerung im Kühlschrank hat den Diffusionsprozess zwar verlangsamt, aber nicht komplett aufhalten können, denn auch hier sind nach 7 Wochen nur mehr 39 % der Anfangsmenge vorhanden.

4.2.4 Versuche mit Wasserstoff

Die Versuche mit Wasserstoff benötigen wesentlich mehr Zeit als die Helium Tests. Aufgrund des langsameren Diffusionsprozesses (siehe Tab. 2.1) dauert ein Versuch oft mehrere Tage bis zu einer Woche. Die Glaskugeln wurden bei diesen Tests jeweils mit ca. 50 bar befüllt. Die Abbildung 4.9 zeigt den Ausgasverlauf von Wasserstoff. Dabei ist die freigesetzte Masse an Wasserstoff (rot) in Gramm gegen die Zeit in Stunden aufgetragen. Der Durchschnittswert für die Speichereffizienz η_G der 50 bar Versuche beträgt $\eta_G = 0,77 \%$.

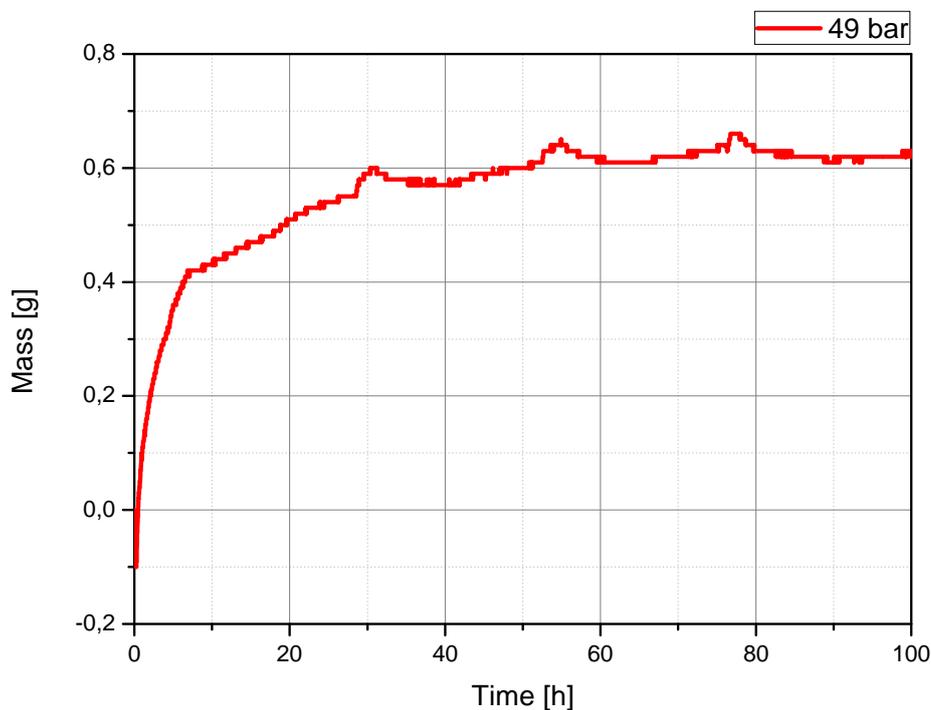


Abbildung 4.9: Freigesetzte Masse an Wasserstoff, $p = 49$ bar, $T = 280^\circ\text{C}$, $\eta_G = 0,77 \%$

Aus früheren Experimenten waren noch Restbestände von bereits bedrückten Glaskugeln vorhanden. Diese waren mit 350 bar befüllt worden. Die Abbildung 4.10 zeigt den Vergleich zwischen den 50 bar Tests und den bereits befüllten 350 bar Glaskugeln. Die Daten des in beiden Abbildungen verwendeten 50 bar Versuchs, sowie die des 350 bar Tests sind in der Tabelle 4.4 zusammengefasst.

4 Versuchsbeschreibung

Tabelle 4.4: Daten der Wasserstoff-Versuche

p [bar]	M_{Gas} [g]	M_{Gesamt} [g]	η_G [%]	T [°C]
49	0,6	72,82	0,824	280
350	1,45	60	2,417	200

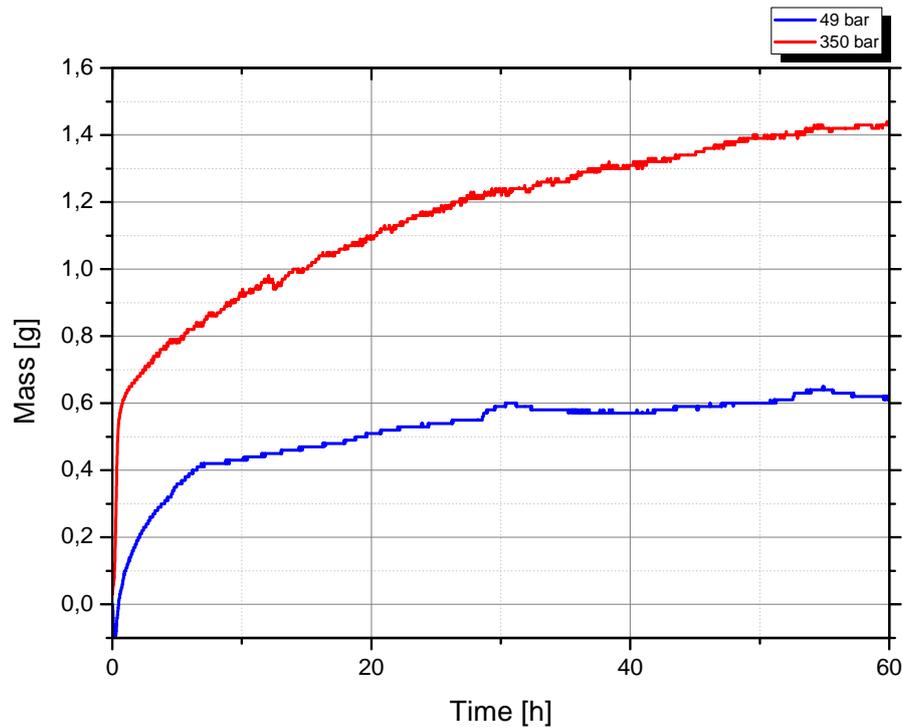


Abbildung 4.10: Vergleich 49 bar (T= 280 °C) mit 350 bar (T= 200 °C)

Der Vergleich zwischen den beiden Verläufen zeigt sehr schön, wie der viel größere Konzentrationsgradient bei dem 350 bar Test den Freisetzungprozess in der Anfangsphase beschleunigt.

4.2.5 Vergleich Helium mit Wasserstoff

Die Abbildung 4.11 zeigt den Vergleich zwischen Helium und Wasserstoff. Aufgetragen ist jeweils die gemessene Masse des ausgetretenen Gases gegen die Zeit in Stunden, auch hier ist der Tag und Nacht Rythmus wieder zu sehen. Die verwendeten Daten für Helium sind vom 18.01.2011. Dabei wurden die Glaskugeln

4 Versuchsbeschreibung

mit einem Enddruck von 46 bar befüllt. Die Speichereffizienz beim Ausgasversuch war $\eta_G = 1,5 \%$.

Die Daten für Wasserstoff sind vom 2.05.2011 mit 50 bar Enddruck und die Speichereffizienz lag bei $\eta_G = 0,7 \%$. Es wurden diese Versuche gewählt, weil sie in etwa die gleiche Gesamtmasse haben und gleich lange gemessen wurde. Unterschiedlich ist die Temperatur mit der Ausgegast wurde, sie beträgt bei He 200°C und bei H_2 250°C , das war notwendig, da die Wasserstofftests sonst zu lange gedauert hätten.

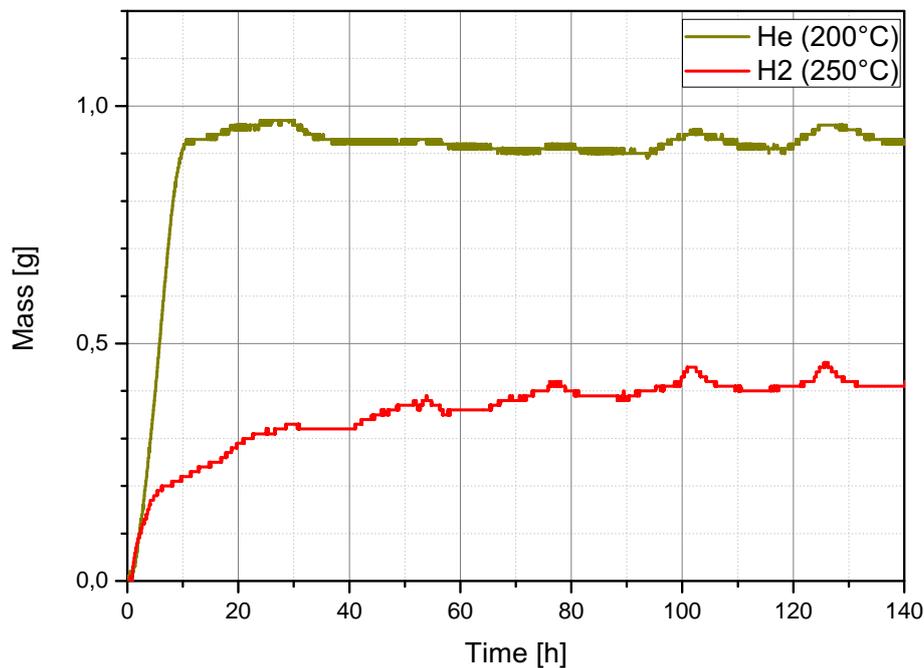


Abbildung 4.11: Vergleich zwischen He und H_2 : He: $p = 46 \text{ bar}$, $T = 200^\circ\text{C}$, $\eta_G = 1,5 \%$; H_2 : $p = 50 \text{ bar}$, $T = 250^\circ\text{C}$, $\eta_G = 0,7 \%$

Schlussfolgerung

Die Wasserstoffversuche haben gezeigt, dass sowohl die Ausgaszeiten, als auch die Befüllzeiten verglichen mit Helium etwa 10 fach länger dauern. Außerdem ist aufgrund der kleineren Dichte von Wasserstoff die Speichereffizienz nicht so groß wie bei Helium. Prinzipiell sind allerdings mit diesem Gasspeichersystem beide Gasarten verwendbar.

4.3 Beschichtung von Mikrogaskugeln

In diesem Abschnitt wird zunächst auf den Versuchsablauf bei der Beschichtung von Glaskugeln eingegangen. Dabei werden Probleme beim Beschichten näher erläutert. Danach folgt die Beschreibung der Ausgasversuche der beschichteten Glaskugeln.

Das eigentliche Ziel der Beschichtung ist die Wärmeleitfähigkeit der Mikrogaskugeln zu verbessern. Aus diesem Grund wurde Kupfer, ein guter Wärmeleiter, als Beschichtungsmaterial gewählt.

In einem Speichertank, angefüllt mit Mikrogaskugeln breitet sich die Wärme aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit nur sehr langsam aus. Es wird daher eine hohe Heizleistung benötigt. Da in einem Satelliten nur wenig Energie zur Verfügung steht, gilt es die Heizleistung zu minimieren. Die beschichteten Glaskugeln sollen genau das erreichen, aber ohne den Diffusionsprozess maßgeblich zu verändern.

4.3.1 Beschichtung mit Kupfer

In die Schale der Beschichtungsanlage (Abbildung 3.10) wurden ca. 20 - 30 ml Glaskugeln gegeben. Die Schale wird direkt unter dem Kupfertarget positioniert. In Tabelle 4.5 sind die typischen Parameter eines Beschichtungsprozesses aufgelistet.

Tabelle 4.5: Versuchsparameter

Arbeitsgas	Argon
Arbeitsgasdruck	$p = 400 - 430 \text{ mPa}$
Schalenrotation	$\omega = 26 - 60 \text{ Umdrehungen pro Minute}$
Grundplattenrotation	$\Omega = 0 \text{ U/min}$
Beschichtungsdauer	$t = 30 - 40 \text{ Minuten}$
Winkel zwischen Schale und Bodenplatte	$\alpha = 50^\circ$
Sputterleistung	$P = 100 \text{ bis } 200 \text{ Watt}$
Sputtermaterial	Cu
Abstand zwischen Target und Schale	10 cm
Target Durchmesser	5 cm
Target Dicke	5 mm

Ein Problem bei der Beschichtung von Glaskugeln ist, dass sich einige Kugeln am Rand der Schale festsetzen und sich während des Beschichtungs Vorganges

4 Versuchsbeschreibung

nicht mehr fortbewegen. Es kommt daher zu einer ungleichmäßigen Beschichtung. Ganz allgemein stellt die Agglomeration, also das Zusammenkleben der Glaskugeln beziehungsweise das Kleben an der Schale, ein großes Problem dar. Durch den geringen Druck in der Beschichtungskammer agglomerieren die Glaskugeln und verlieren daher ihre Rieselfähigkeit, sodass nur mehr die oberste Lage beschichtet werden kann.

In früheren Arbeiten wurde an Lösungen dieses Problems gearbeitet [20]. Dabei wurden verschiedene Geometrien der Schale getestet und ein Klopfwerk installiert um die Schale während der Rotation immer wieder zu erschüttern. Es kann dadurch die Agglomeration zwar nicht verhindert werden, aber zumindest wird sie hinaus gezögert.

4.3.2 Schichtdicke

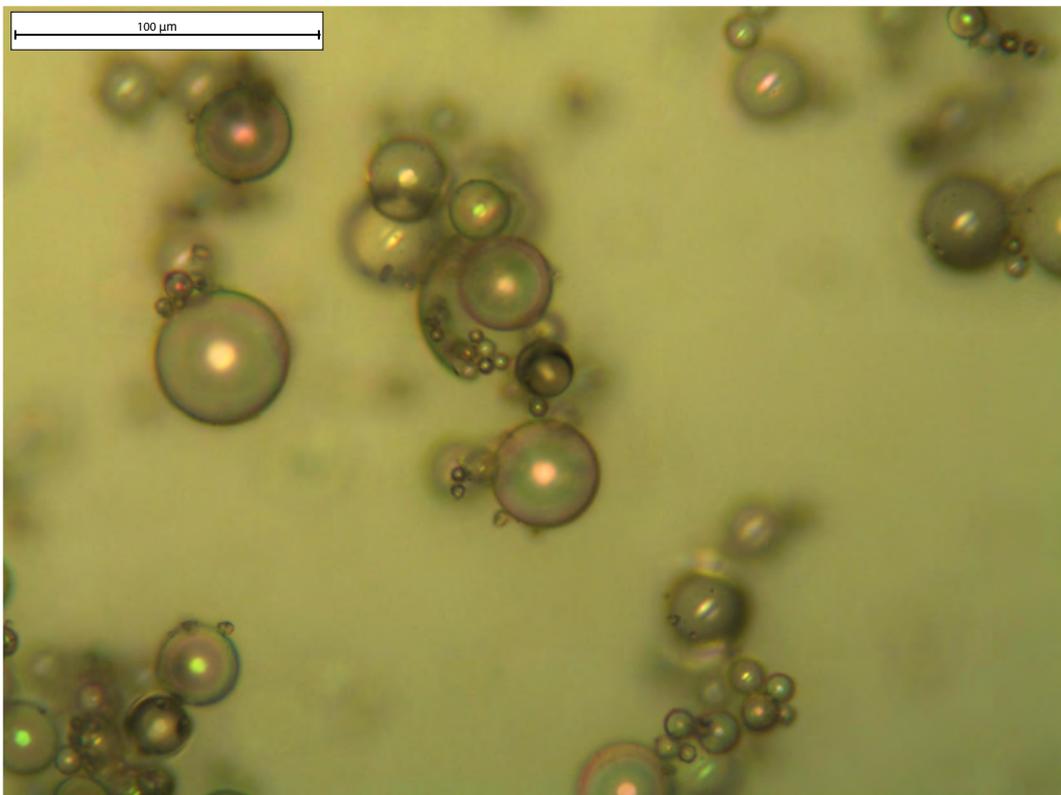


Abbildung 4.12: Unbeschichtete Mikroglaskugeln

Die oben bereits genannten Probleme führen zu einer ungleichmäßigen Beschichtung der Glaskugeln. Daher lässt sich die Schichtdicke nur näherungsweise berechnen. Man kann allerdings davon ausgehen, dass die aufgebrauchte Schicht nur

4 Versuchsbeschreibung

eine Dicke von einigen Nanometern hat.

Die Abbildung 4.12 zeigt unbeschichtete Mikrogaskugeln. Die Photos wurden mit einem Lichtmikroskop bei 200 facher Vergrößerung aufgenommen. Es sind nicht alle Glaskugeln gut erkennbar, da sie übereinander liegen und daher nicht gleichzeitig scharf abgebildet werden können. Gut zu erkennen sind jedoch die unterschiedlichen Größen der Mikrogaskugeln. In Abbildung 4.13 sind die mit Kupfer beschichteten Glaskugeln zu sehen. Vergleicht man diese mit den unbeschichteten erkennt man bei einzelnen Glaskugeln einen rötlichen metallischen Glanz.

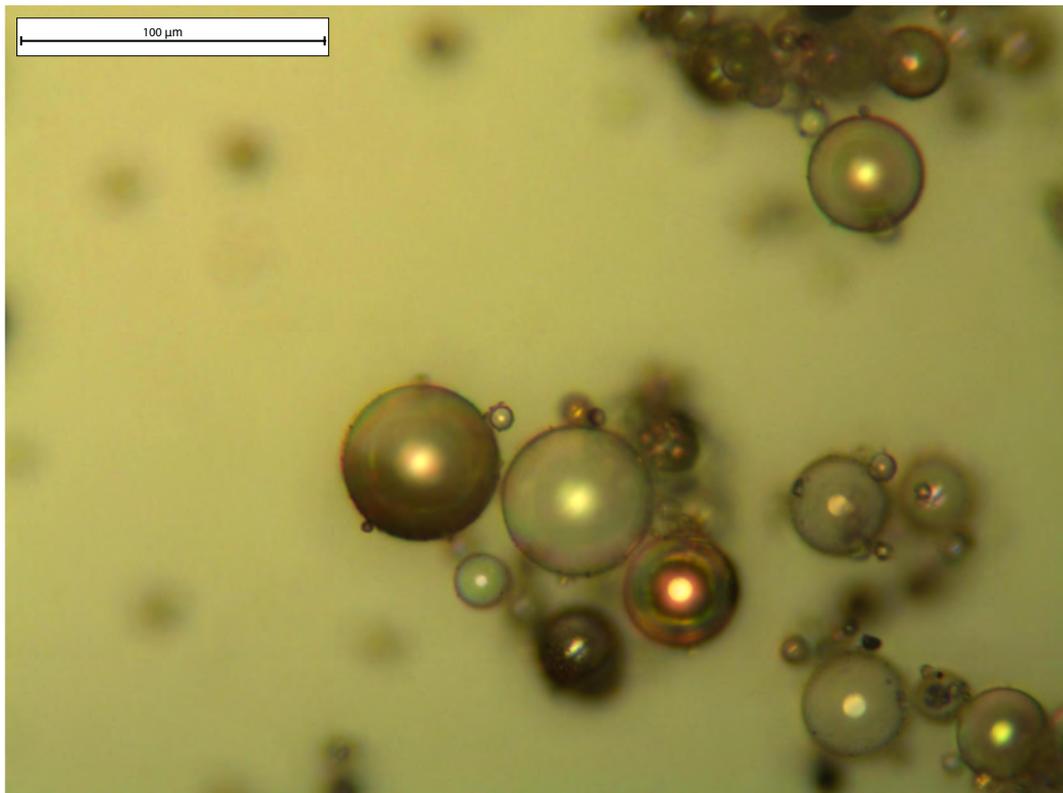


Abbildung 4.13: Kupferbeschichtete Mikrogaskugeln

Um nun die mittlere Schichtdicke abzuschätzen wurden die beschichteten Glaskugeln in einen Behälter mit bekanntem Volumen $V = 436$ ml gegeben und abgewogen: $M_B = 87,98$ g. Die gleiche Prozedur musste für unbeschichtete Glaskugeln wiederholt werden um aufgrund der Massendifferenz auf die Schichtdicke schließen zu können: $M = 86,5$ g.

Die Berechnung geht weiters davon aus, dass alle Glaskugeln gleichgroß sind und für Schüttungen daher ein Füllfaktor von $f = 0,64$ verwendet werden kann. Das mittlere Volumen einer Glaskugel beträgt $V_K = 0,033 \cdot 10^{-12}$ m³. Daraus lässt sich

4 Versuchsbeschreibung

die Anzahl N der Mikrogaskugeln berechnen:

$$N = \frac{V \cdot f}{V_K} \quad (4.1)$$

$N = 8,35 \cdot 10^9$. Die Schichtdicke d lässt sich aus der Gesamtoberfläche O_{Ges} und der Dichte von Kupfer ρ berechnen:

$$O_{Ges} = N \cdot O_K \quad (4.2)$$

$$d = \frac{M_B - M}{O_{Ges} \cdot \rho} \quad (4.3)$$

Für die Werte von $O_K = 0,00502 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ und $O_{Ges} = 41,9 \text{ m}^2$ und der Dichte von Kupfer $\rho = 8,92 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich eine Schichtdicke von:

$$d \approx 4 \text{ nm},$$

was aufgrund hoher Transparenz der Kupferschichten durchaus realistisch erscheint.

4.3.3 Versuche mit beschichteten Mikrogaskugeln

Um zu ermitteln, ob die beschichteten Mikrogaskugeln sich beim Befüll- und Ausgasprozess von nicht beschichtete Gaskugeln unterscheiden, wurde genauso vorgegangen wie bei den oben beschriebenen Tests.

Die Abbildung 4.14 zeigt einen Vergleich mit unbeschichteten Gaskugeln. Beide Graphen zeigen den zeitlichen Verlauf der Freisetzung des gespeicherten Heliums. Die beschichteten sind farblich in grün und die unbeschichteten in rot dargestellt. Diese zwei Versuche wurden unmittelbar hintereinander durchgeführt. In der Tabelle 4.6 sind die Daten der beiden Versuche zusammengefasst:

Tabelle 4.6: Daten der Versuche mit beschichteten und unbeschichteten Gaskugeln

p [bar]	M_{Gas} [g]	M_{Gesamt} [g]	η_G [%]	T [°C]
70	1,87	88,16	2,12	200
67	1,45	64,24	2,25	200

Anhand dieser Graphen ist kein signifikanter Unterschied feststellbar, denn die höhere Ausbeute bei den beschichteten Gaskugeln liegt an der höheren Gesamtmasse, der zeitliche Ablauf ist aber praktisch ident. Bei der Ausbuchtung nach

4 Versuchsbeschreibung

ungefähr 3 Stunden handelt es sich um einen Messfehler, der auf das Endresultat keinen Einfluss gehabt hat. Die erreichte Speichereffizienz der beschichteten Glaskugeln liegt mit 2,12 % knapp unterhalb des Durchschnitts. Ob die Kupferschicht die Wärmeleitung verbessert, konnte so nicht eruiert werden, allerdings wird der Diffusionsprozess dadurch nicht wesentlich langsamer.

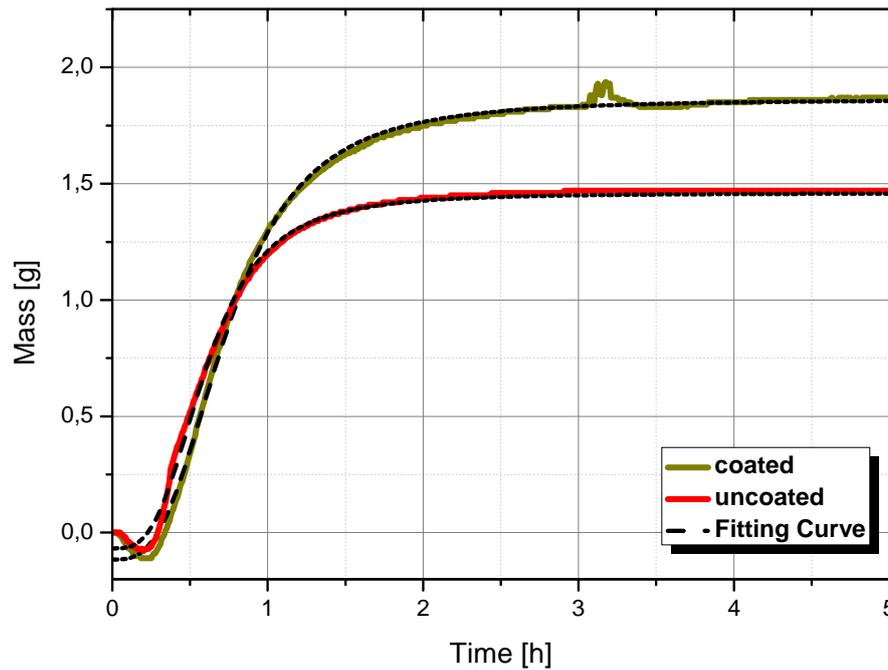


Abbildung 4.14: Vergleich kupferbeschichtete Glaskugeln mit unbeschichteten Glaskugeln: Kupferschicht: $p=70$ bar, $T=200$ °C, $\eta_G = 2,12$ %; unbeschichtet: $p=67$ bar, $T=200$ °C, $\eta_G = 2,25$ %

Um eine genauere Analyse des zeitlichen Verlaufs durchzuführen wurden in der nächsten Abbildung 4.15 die Raten der freigesetzten Masse miteinander verglichen. Dazu mussten die vorhandenen Messwerte zuerst gefittet und anschließend abgeleitet werden. Die Funktionssuche, durchgeführt mit dem Programm Origin, ergab folgende Fit-Funktion:

$$f(x) = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{\left(1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p\right)} \quad (4.4)$$

Die Parameter für beide Funktionen sind in der Tabelle 4.7 aufgelistet.

4 Versuchsbeschreibung

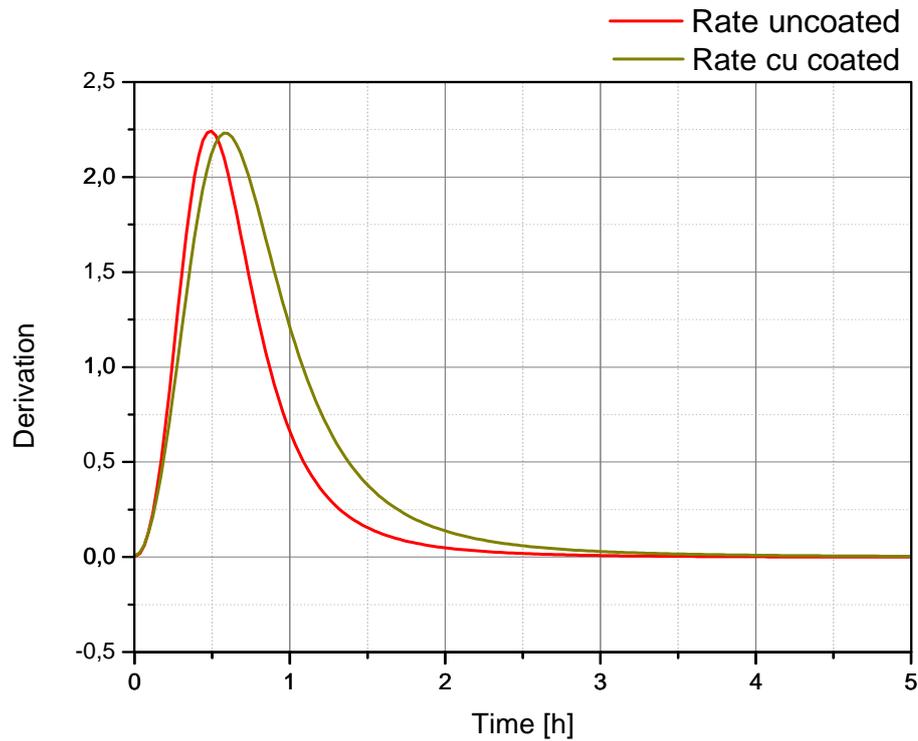


Abbildung 4.15: Vergleich der Ausgasraten der kupferbeschichtete Glaskugeln mit unbeschichteten Glaskugeln

Tabelle 4.7: Parameter der Fit-Funktion für die beschichteten und unbeschichteten Glaskugeln

Parameter	unbeschichtet	Cu-beschichtet
A_1	-0,0675	-0,1155
A_2	1,459	1,862
x_0	0,597	0,739
p	3,181	2,982

Die Raten beider Versuche waren in etwa gleich groß. Bei den unbeschichteten war das Maximum etwas früher erreicht als bei den Kupfer-Beschichteten Kugeln, bei denen der Freisetzungprozess dafür länger dauerte. Dies kann zwei Ursachen haben. Zum einen könnte der Diffusionsprozess bei den unbeschichteten Kugeln etwas früher gestartet haben, was gleichbedeutend mit diffusionshemmender Wirkung der Cu Schicht wäre, oder zum anderen könnte die größere Menge an Glaskugeln bei dem Versuch mit den beschichteten Kugeln der Grund dafür sein, dass der Ausgasprozess später startete und deshalb aber auch länger dauerte.

4.4 Wärmeleitfähigkeitsmessung

Im Laufe der Versuche mit beschichteten und nicht beschichteten Mikroglasskugeln, erschien es zweckmäßig, die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen. Das Hot Disk System bietet aufgrund der flexiblen Anpassung an unterschiedliche Probengeometrien eine gute Methode, Wärmeleitfähigkeit an Mikroglasskugeln zu messen.

4.4.1 Probenpräparation

Die Mikroglasskugeln wurden in den dafür vorgesehenen Stahlzylinderring geschüttet. Die dabei benötigte Pulvermenge ist in etwa 10 ml. Damit sinnvolle Messungen durchgeführt werden können, muss der Sensor (Abbildung 3.13) zwischen dem Probenmaterial möglichst plan eingespannt werden. Es empfiehlt sich daher etwas mehr Glaskugeln zu verwenden, sie ein klein wenig hinein zu pressen und den Rest mit einem flachen Gegenstand abzustreifen. Nachdem der Sensor so



Abbildung 4.16: Probenpräparation: 1. Stahlzylinder mit Pulver befüllen und Sensor einspannen. 2. zweiten Stahlzylinder darauf setzen und wieder befüllen.

4 Versuchsbeschreibung

wie in Abbildung 4.16 aufgelegt und eingespannt wurde, wird der zweite Stahlzylinder darauf gesetzt und ebenso mit Glaskugeln befüllt. Um unnötige Lufträume zwischen den Kugeln zu verhindern, kann ein Stahlzylinder Stempel darauf gesetzt werden (Achtung, dabei kann es auch zur Zerstörung der Glaskugeln kommen). Eine umfangreiche und detaillierte Versuchsanleitung ist in einer Projektarbeit [21] der Arbeitsgruppe Dünne Schichten am Institut für Festkörperphysik der TU-Wien nachzulesen.

4.4.2 Messergebnisse

Nach der Durchführung einiger Versuchsreihen wurden zur Datenauswertung nur jene Messungen herangezogen bei denen in etwa die selben Umweltbedingungen herrschten. Des weiteren wurden Messungen an mit Helium befüllten Glaskugeln, sowie den kupferbeschichteten Glaskugeln, durchgeführt.

Folgende Versuchsparameter wurden gewählt:

Probenbezeichnung	S38HS
Messzeit	20 s
Heizleistung	15 mW
Sensorgröße	3,189 mm

Ergebnisse:

	Wärmeleitfähigkeit	std.abw.
Unbeschichtet: (leer)	0,065 W/mK	0,00058
Unbeschichtet: (befüllt)	0,092 W/mK	0,00133
Beschichtet: (leer)	0,071 W/mK	0,00067

Schlussfolgerung

Der Wert der leeren Glaskugeln ist doch deutlich unter dem von der Herstellerfirma angegebenen Wert (Tab.: 2.2). Das liegt wahrscheinlich daran, dass es sich bei den Angaben eher um Obergrenzen handelt, weil die Mikroglaskugeln meistens als Isoliermaterial verwendet werden. Die Beschichtung hat eine messbare Verbesserung von etwa 9 % gebracht, allerdings nicht in dem Ausmaß wie erwartet. Dies kann jedoch sowohl an der nicht gleichmässigen Beschichtung als auch an der inzwischen oxidierten Kupferschicht liegen.

4.5 Kugeltank Versuche

In diesem Abschnitt wird zunächst auf den allgemeinen Testablauf eingegangen. Es folgt eine Beschreibung der typischen Eigenschaften des Kugeltank-Systems. Dabei werden die Temperaturverteilung und der Druckverlauf näher erläutert. Ziel dieser Versuche war es, sich mit dem System vertraut zu machen und die geeigneten Versuchsparameter zu finden.

Danach wurde eine Versuchsreihe entwickelt und durchgeführt, die den Anforderungen in einem Satelliten entspricht. Es soll dabei der Treibstoff, durch die Freigabe von Helium, befördert werden. Ziel dieser Versuchsreihe war es die Parameter, wie zB. die Zeit zwischen zwei Druckfreigaben, kennenzulernen und die Langlebigkeit bzw. Funktionstüchtigkeit des Systems zu ergründen.

4.5.1 Testablauf

Die befüllten Mikroglasskugeln (≈ 2 Liter) wurden in der kleinen Öffnung oben am Kugeltank (siehe Abbildung 3.6) hineingeschüttet, und dieser anschließend verschlossen. Bei diesem Vorgang muß stets die Dichtung gewechselt werden. Danach wird der Kugeltank an die Rohrleitung angeschlossen, und die elektrischen Anschlüsse mit der NI-Karte (die in Abbildung 3.9 zu sehen ist) verbunden. Je nach Versuch wurden bestimmte Einstellungen im Labview Programm gewählt. In Abbildung 4.17 ist die Labview-Steuerkonsole zu sehen. Die Versuchsparameter:

- Stromstärke bzw. Heizleistung
- Massendurchfluss
- Arbeitsdruck

sind steuerbar. Die Daten der Temperatur und des Drucks im Tank, sowie des Massenflusses (sofern einer vorhanden ist), werden bei jedem Versuch in ein File geschrieben.

Bei den ersten Versuchen wurde die Temperaturverteilung im Tank untersucht. Zum einen um zu sehen wie gut das Heizsystem funktioniert, und zum anderen um die Homogenität der Temperaturverteilung zu messen.

4 Versuchsbeschreibung

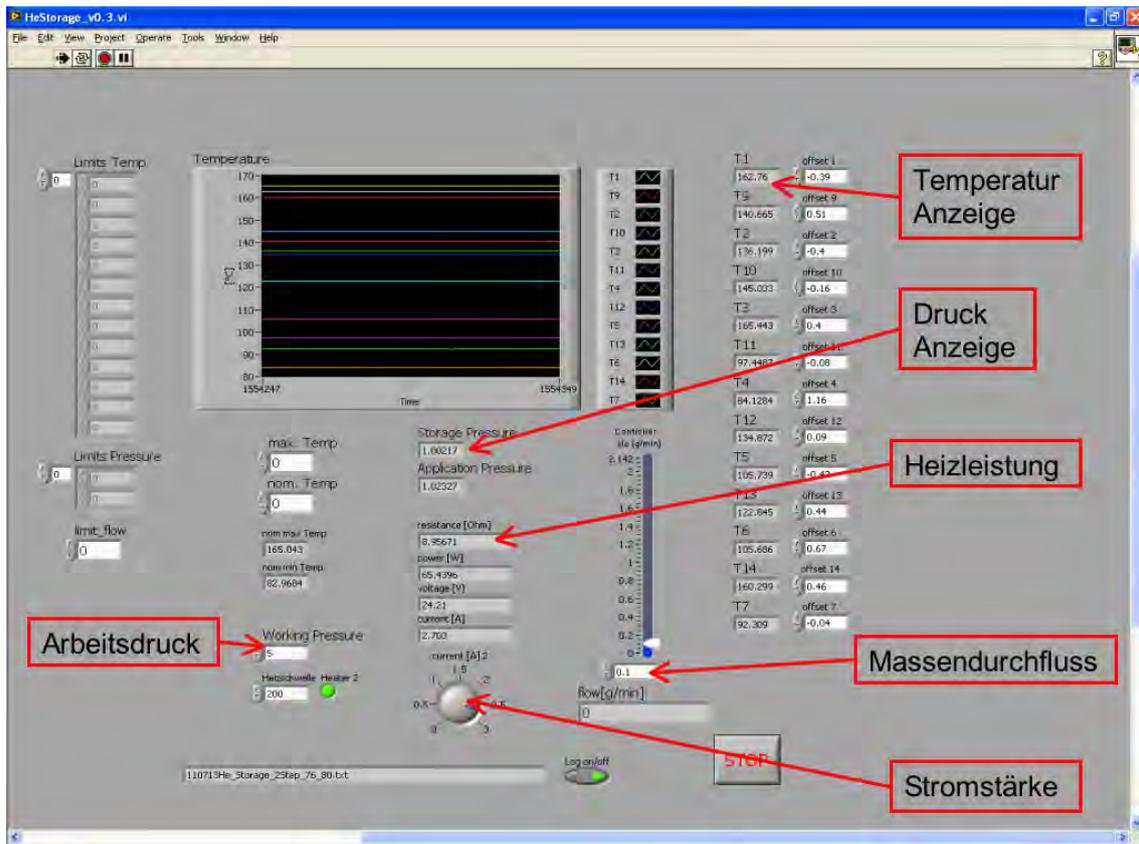


Abbildung 4.17: Labview: Front Panel

4.5.2 Temperaturverteilung

Bei den ersten Vorversuchen zur Messung der Temperaturverteilung wurden keine Glaskugeln in den Tank gegeben. Durch die Hinzugabe der Glaskugeln kam es hin und wieder zu Störungen des Heizdrahtsystems, und die Höchsttemperatur erreichte einen Wert von ungefähr 140 °C. Die Versuchsparameter sind in der Tabelle 4.8 aufgelistet:

Tabelle 4.8: Versuchsparameter bei der Messung der Temperaturverteilung

Heizleistung	70 Watt
Heizdrahtwiderstand	9,89 Ohm
Stromstärke	2,67 Ampere

4 Versuchsbeschreibung

Die 13 Thermoelemente sind in unterschiedlichen Abständen zum Mittelpunkt positioniert. Alle Messwerte außer die ganz am Rand positionierten sind relativ homogen, wie in Abbildung 4.18 zu sehen ist. Dabei sind die Messwerte der Thermoelemente schwarz und eine durch die Messwerte gefitete Kurve in rot zu sehen. Die starke Abweichung am Rand kommt dadurch zustande, dass der Kugeltank an die Umgebung sehr viel Wärme durch Konvektion abgibt. Da die erzielte Temperatur für Helium allerdings vollkommen ausreichend ist, und der Tank sowieso als Speichersystem für Satelliten im Weltraum dienen soll, also keine Konvektionverluste mehr hat, ist dieses Problem vernachlässigbar. Bei späteren Tests wurde zusätzlich ein Isoliermaterial um die obere Kugelhälfte angebracht. Die Temperatur konnte so um $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht werden.

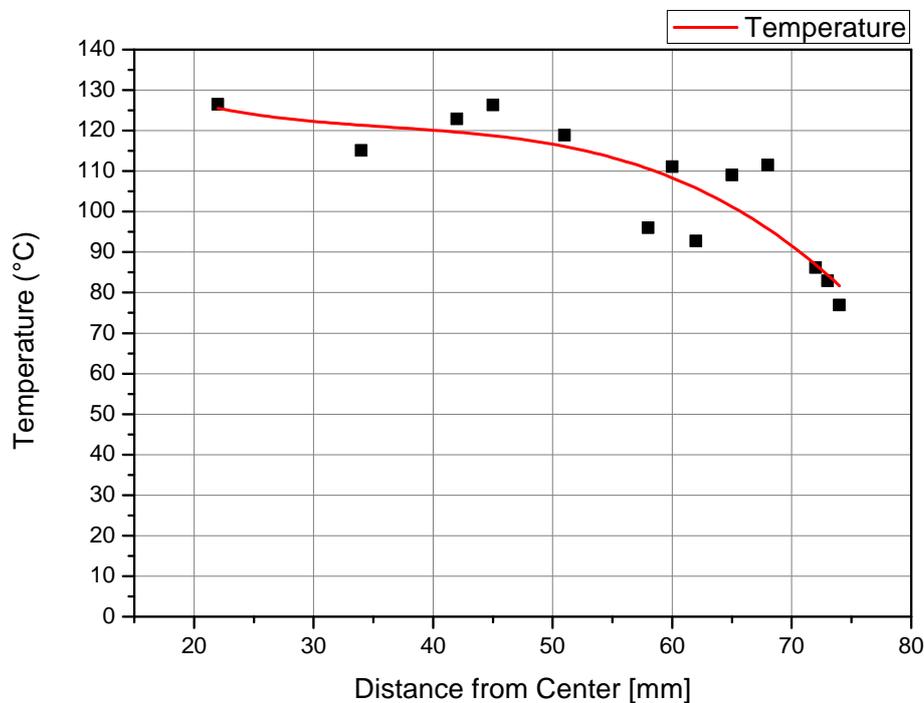


Abbildung 4.18: Temperaturverteilung im Kugeltank

4.5.3 Druckverlauf

Der Kugeltank ist ausgelegt für Drücke um die 40 bar. Da die Versuche den Druckverlauf zu messen, mit Glaskugeln, die mit 100 bar Helium bedrückt worden sind, durchgeführt wurden, mußte darauf geachtet werden, dass diese 40 bar Grenze nicht überschritten wird. Um dies zu verhindern wurde der Tank nicht vollständig angefüllt.

Der Druckanstieg verläuft so wie die Freisetzung des Gases exponentiell und hängt

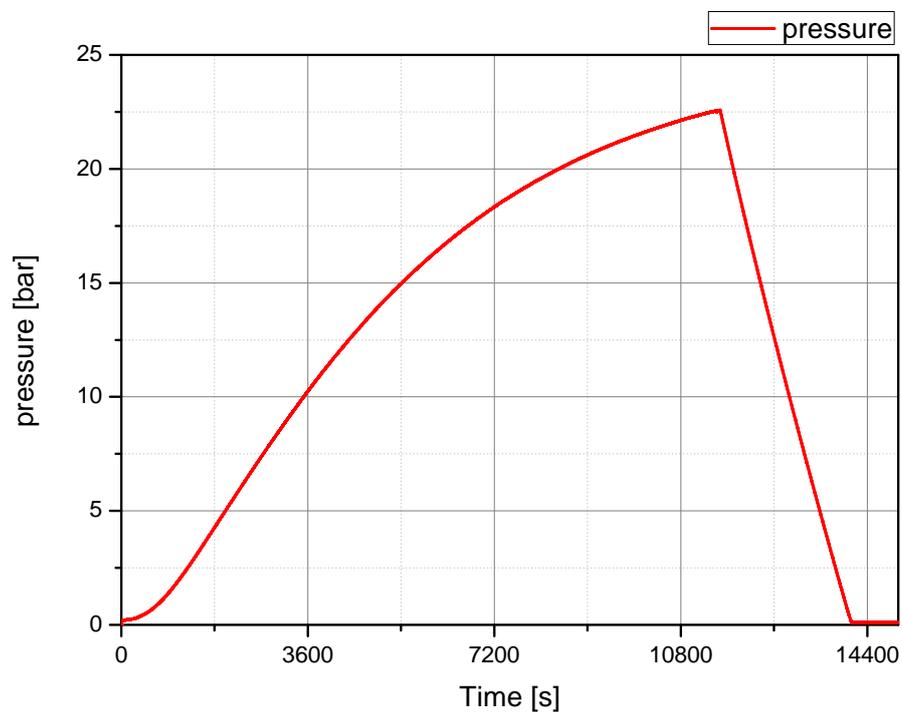


Abbildung 4.19: Druckverlauf im Kugeltank: Gas: He, $p_{Kugel} = 100$ bar, $T_{mittel} = 120$ °C

im wesentlichen von der Permeabilität der Glaskugeln ab. Nach 3 - 4 Stunden stellte sich wieder ein Gleichgewicht im Tank ein und sowohl im Tank als auch in den Kugeln herrschte der selbe Druck.

4 Versuchsbeschreibung

Welcher Druck dabei erreicht werden kann hängt von folgenden Faktoren ab:

- Menge der Kugeln im Tank
- Druck in den Kugeln
- Temperatur im Tank, da $p \propto T$ ist

Beim öffnen des Ventils am Durchflussmesser kann das freigesetzte Gas kontrolliert abgegeben werden und es stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand ein.

Die Abbildung [4.19](#) zeigt den Druckverlauf im Tank, wobei bei diesem Test das Ventil am Durchflussmesser nach 3 Stunden geöffnet wurde und mit einem Massenfluss von 0,1 Gramm pro Minute das Gas herausgelassen wurde. Der Druck (rote Kurve) war zu diesem Zeitpunkt noch nicht ganz im Sättigungsbereich, trotzdem konnte ungefähr eine halbe Stunde ausgegast werden. Die während dieses Zeitraums freigesetzte Masse war 4,2 Gramm.

4.5.4 Versuche mit zyklischer Helium Freigabe

Da in Satelliten nur kleine Mengen an Helium bei der Steuerung des Antriebs benötigt werden, sollten die folgenden Versuche zeigen wie gut ein zyklischer Druckaufbau und Ausgasprozess funktioniert. Um dies zu bewerkstelligen wurde das Labview Programm um eine Einstellfunktion erweitert, sodass ein bestimmter Druck gewählt werden kann, bei dem der Durchflussmesser sein Ventil öffnet und nach einem Druckverlust von 0,2 bar wieder schließt. Es wurde ein Arbeitsdruck von 5 bar gewählt, wobei zu beachten ist, dass der Kugeltank nicht evakuiert wird, also unter Atmosphärendruck steht. Die Abbildung 4.20 zeigt den Druckverlauf des gesamten Versuchs. Es ist auch hier der exponentielle Verlauf erkennbar. Die Abbildung 4.21 zeigt einen Ausschnitt des Druckverlaufs um zu sehen wie lan-

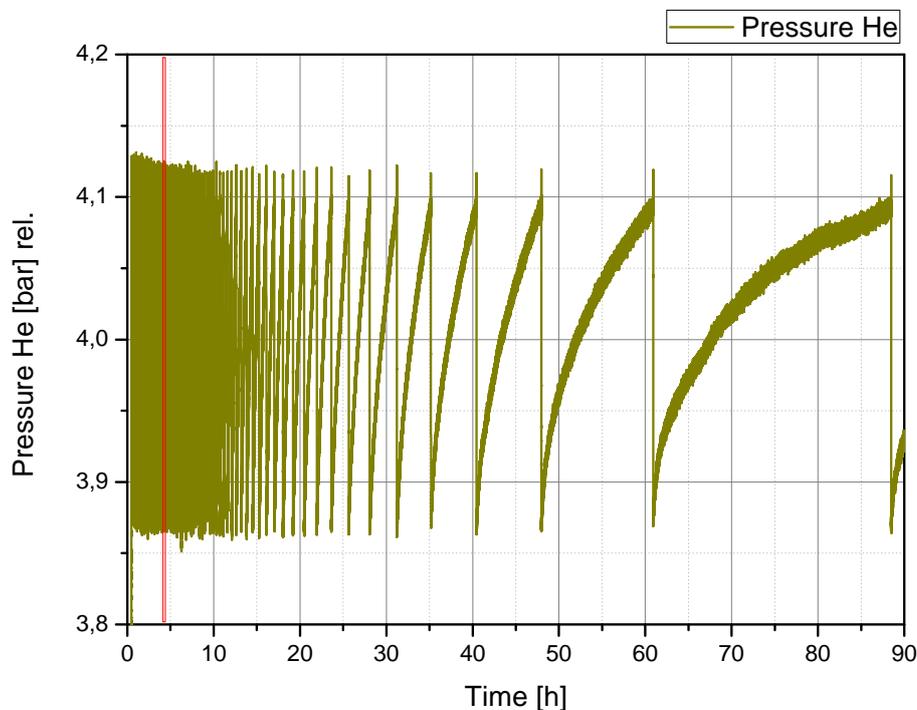


Abbildung 4.20: Druckverteilung bei zyklischem öffnen des Durchflussmessers: Gas: Helium, $p_{Kugel} = 100 \text{ bar}$, $T_{mittel} = 130 \text{ °C}$

4 Versuchsbeschreibung

ge ein Zyklus dauert. Dieser Ausschnitt ist aus der ersten Periode des Versuchs entnommen (roter Balken in Abbildung 4.20), also jenem Teil bei dem an die 70 - 80 Prozent des Gases freigesetzt worden sind. Die Zeit für den Druckanstieg in diesem Bereich beträgt ungefähr 5 Minuten und die Freisetzung dauerte in etwa 20 Sekunden.

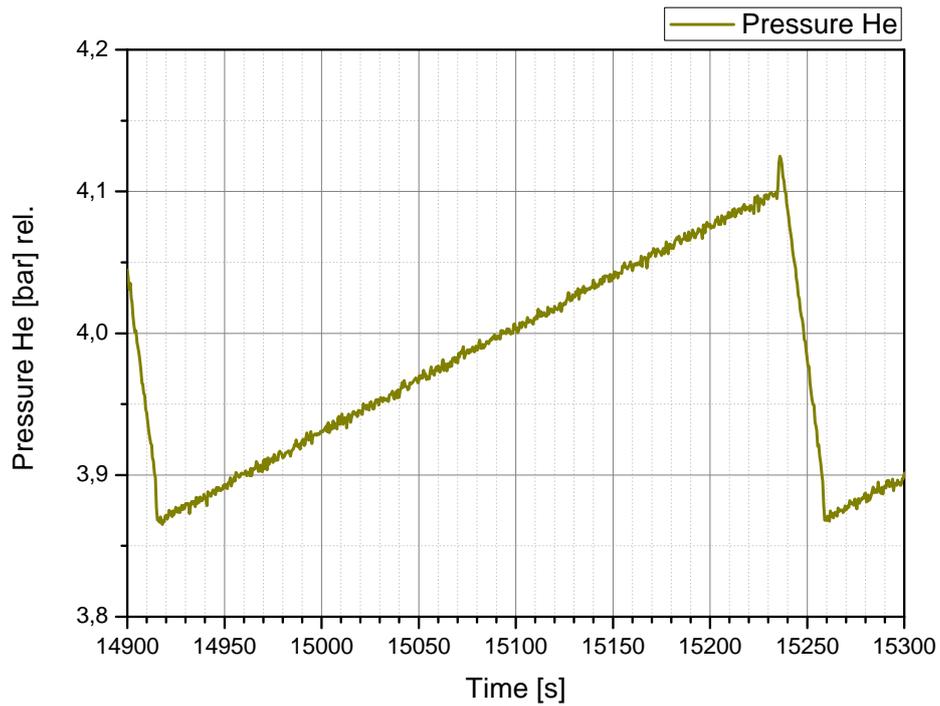


Abbildung 4.21: Druckverlauf eines einzelnen Zyklus, entnommen aus Abb.: 4.20

Man sieht hier auch schön den linearen Verlauf von e^x für kleines x :

$$e^x \simeq 1 + x \text{ für } x \ll 1 \quad (4.5)$$

5 Schlußfolgerung

Die Versuche mit dem Kugeltank haben gezeigt, dass ein Gasspeichersystem basierend auf Mikrogaskugeln prinzipiell möglich ist. Bei den Versuchen mit Helium konnte eine Speichereffizienz von ungefähr 3 Gewichtsprozent erreicht werden. Theoretisch wäre eine Heliumspeicherkapazität von über 20 Gewichtsprozent in Mikrogaskugeln möglich (siehe Abschnitt 2.3). Dazu müßte lediglich der Druck in den Mikrogaskugeln erhöht werden. Hier muss allerdings geprüft werden bei welchem Druck die Gaskugeln zerstört werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Mikrogaskugeln vom Typ S38 konnten bis 350 bar mit Wasserstoff befüllt werden. Andere Mikrogaskugeln, die sich von den S38 Kugeln deutlich in Größe und Kugelwandstärke unterscheiden, wurden bereits bei 70 - 80 bar teilweise zerstört.

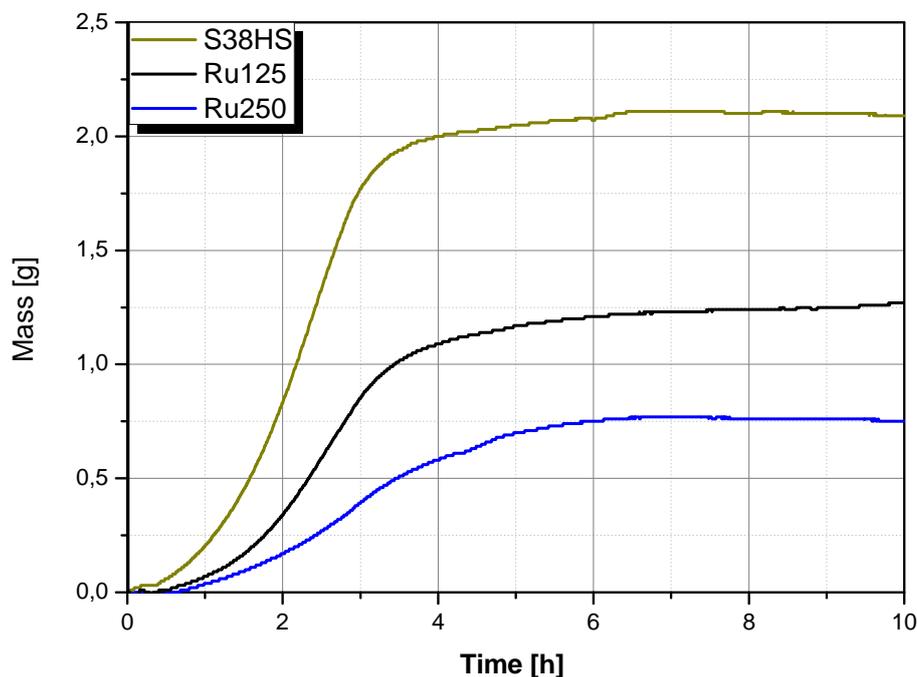


Abbildung 5.1: Freigesetzte Heliummasse für verschiedene Glaskugeltypen

5 Schlußfolgerung

Die Abbildung 5.1 zeigt einen Vergleich zwischen S38HS, RU250 und RU125 Kugeln, dabei bezieht sich 125 bzw. 250 auf die Größe des Durchmessers in μm . Die Wandstärke betrug bei den RU Kugeln in beiden Fällen 4 - 5 μm . Es ist deutlich zu sehen, dass die RU Kugeln deutlich weniger Gas speichern konnten. Man konnte sogar vereinzeilt das Zerplatzen der Glaskugeln durch leises Knistern hören.

Ein weiterer Punkt in der Entwicklung eines Gasspeichersystems ist das Lagerungsproblem. Langzeitversuche mit Helium (siehe Abschnitt 4.2.3) haben gezeigt, dass es zu Verlusten bei Raumtemperatur kommt. Auch bei der Lagerung im Kühltank konnte der Diffusionsprozess nicht gestoppt werden. Es muß daher noch geprüft werden bei welcher Temperatur es zu keinen Verlusten mehr kommt.

Die Beschichtung der Mikrolaskugeln ist machbar, allerdings können in der Versuchsanlage nur ca. 20 ml Glaskugeln pro Beschichtungsversuch beschichtet werden. Das ist zu wenig um die erforderlichen Mengen von beschichteten Glaskugeln herzustellen.

Durch die Beschichtung selbst konnte keine Beeinflußung des Diffusionsprozesses festgestellt werden. Es muß aber noch geprüft werden, ob das auch bei größeren Mengen, beziehungsweise bei verschieden starken Schichten, auch noch immer der Fall ist.

Die Wärmeleitung konnte durch das Aufbringen einer dünnen Kupferschicht nur leicht, um ca. 10 % Prozent, verbessert werden. Hier müssten Versuche mit anderen Materialien und verschiedenen Schichtdicken gemacht werden. Außerdem muß der Einfluß auf die Wärmeleitung der befüllten Mikrolaskugeln ermittelt werden. In weiteren Versuchen soll die Nutzbarkeit der Gasspeicherung in Mikrolaskugeln für verschiedene andere Gase untersucht werden, um die Anwendbarkeit dieses Konzeptes als universelles Gasspeichersystem auszuloten.

Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Betreuer Prof. Christoph Eisenmenger-Sittner danken, der mir die Ausführung dieser Diplomarbeit ermöglicht hat. Seine Unterstützung, sowie das gute Klima in der gesamten Arbeitsgruppe Dünne Schichten, hat sehr zum Erfolg der Arbeit beigetragen.

Auch möchte ich DI Marcus Keding danken, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Außerdem möchte ich allen Kollegen der Firma Fotec meinen Dank für ihre Hilfsbereitschaft aussprechen. Dabei möchte ich Joachim Gerger, der stark beim Aufbau der Versuchsanlagen mitwirkte, hervorheben.

Weiters möchte ich mich auch bei DI Johannes Hell, der mir durch seine Erfahrung mit der Beschichtungsanlage immer wieder nützliche Tipps geben konnte, bedanken.

Mein bester Dank gilt der Familie, die mich während des gesamten Studiums unterstützt hat und mir immer Halt und Kraft gegeben hat.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Herr: *Hydrogen Storage in Microspheres* (2003)
- [2] C. C. van Voorhis: *Phys. Rev.* 23,557 (1924)
- [3] W. A. Rogers: *Diffusion Coefficient, Solubility, and Permeability for Helium in Glass; AIP Vol.: 25; No.:7* (1954)
- [4] V. O. Altermose: *Helium Diffusion through glass; AIP Vol.: 32, No.:7* (1961)
- [5] R. T. Tsugawa: *Permeation of helium and hydrogen from glass-microsphere laser targets; J. Appl. Phys.* 1976; 47(5) (1987)
- [6] D. E. Sweets: *Diffusion Coefficients of Helium in fused Quartz: JoCP vol.:34; No.:1* (1961)
- [7] H. M. Laka: *Effect of stress on the Permeation of Helium through Borsilicate Glass* (1969)
- [8] J. E. Shelby: *Helium, deuterium, and neon migration in a common borsilicate glass;* (1969)
- [9] NIST Chemistry WebBook
- [10] <http://solutions.3mdeutschland.de/wps/portal/3M/>
- [11] D. K. Kohli: *Glass micro-container based hydrogen storage scheme* (2007)
- [12] F. Benedic: *Helium High Pressure Tanks at EADS Space Transportation New Technology with Thermoplastic Liner* (2005)
- [13] J. Xu: *Synthesie and charakterization of hollow glass microspheres coated by SnO₂ nanoparticles* (2006)
- [14] Z. Xu: *Coating metals on micropowders by mangnetron sputtering* (2006)
- [15] J. Z. Liang: *Measurement of thermal conductivity of hollow glass-bead-filled polypropylene composites* (2006)
- [16] Markovic: *Gas permeation through porous glass membranes part 2* (2006)

Literaturverzeichnis

- [17] R. Cook: *Production of Microspheres for Interial Confinements Fusion Experiments, Livermore, California, UCRL-JC-117389* (1994)
- [18] F+F Consulting Co. *Technology for production of hollow glass microspheres* (2003)
- [19] <http://sxs.ifp.tuwien.ac.at/>
- [20] Schmid G: *Optimization of a container desing for depositing uniform metal coatings on glass microspheres by magnetron sputtering; Surface and Coating Technology, Vol.:205* (2010)
- [21] Bichler D: *Projektarbeit aus Dünnschichttechnologien: Messung der Wärmeleitfähigkeit mit dem Hot Disk Thermal Consant Analyser TPS 500* (2011)
- [22] G. M. Bartenev: *The strength and some mechanical and thermal characteristics of high-strength glasses; J. Cryst Solids, 1982*
- [23] Roloff, Matek: *Tabellenbuch*
- [24] M. Keding: *Innovative Hydrogen Storage in Hollow Glass-Microspheres* (2009)