

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

TUM School of Engineering and Design

**Reaktive Partikel aus Nickel und Aluminium
als innovative Wärmequelle für die Fügechnik**

Sandra Grohmann

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitz:

Prof. Dr.-Ing. Veit St. Senner

Prüfer der Dissertation:

Prof. Dr.-Ing. Michael Fr. Zäh

Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 18.03.2021 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die TUM School of Engineering and Design am 19.08.2021 angenommen.

Geleitwort der Herausgeber

Die Produktionstechnik ist für die Weiterentwicklung unserer Industriegesellschaft von zentraler Bedeutung, denn die Leistungsfähigkeit eines Industriebetriebes und damit die Sicherheit der Arbeitsplätze hängen entscheidend von den eingesetzten Produktionsmitteln, den angewandten Produktionsverfahren und der eingeführten Produktionsorganisation ab. Erst das optimale Zusammenspiel von Mensch, Organisation und Technik erlaubt es, alle Potenziale für den Unternehmenserfolg auszuschöpfen.

Um in dem Spannungsfeld Kosten, Zeit und Qualität bestehen zu können, müssen Produktionsstrukturen ständig neu überdacht und weiterentwickelt werden. Dabei ist es notwendig, die Komplexität von Produkten, Produktionsabläufen und -systemen einerseits zu verringern und andererseits besser zu beherrschen.

Ziel der Forschungsarbeiten des *iwb* ist die ständige Verbesserung von Produktentwicklungs- und Planungssystemen, von Herstellverfahren sowie von Produktionsanlagen. Betriebsorganisation, Produktions- und Arbeitsstrukturen sowie Systeme zur Auftragsabwicklung werden unter besonderer Berücksichtigung mitarbeiterorientierter Anforderungen sowie von Nachhaltigkeitsaspekten entwickelt. Die dabei notwendige Steigerung des Automatisierungsgrades darf jedoch nicht zu einer Verfestigung arbeitsteiliger Strukturen führen. Fragen der optimalen Einbindung des Menschen in alle Planungs- und Entwicklungsprozesse spielen deshalb eine sehr wichtige Rolle.

Die im Rahmen dieser Buchreihe erscheinenden Bände stammen thematisch aus den Forschungsbereichen des *iwb*. Diese reichen von der Entwicklung von Produktionssystemen über deren Planung bis hin zu den eingesetzten Technologien in den Bereichen Fertigung und Montage. Die Steuerung und der Betrieb von Produktionssystemen, die Qualitätssicherung, die Verfügbarkeit und die Autonomie sind Querschnittsthemen hierfür. In den Forschungsberichten des *iwb* werden neue Ergebnisse und Erkenntnisse aus der praxisnahen Forschung des Institutes veröffentlicht. Diese Buchreihe soll dazu beitragen, den Wissenstransfer zwischen dem Hochschulbereich und den Anwendenden zu verbessern.

Gunther Reinhart

Michael Friedrich Zäh

*Wer immer tut, was er schon kann,
bleibt immer das, was er schon ist.*

HENRY FORD

Vorwort

Während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (*iwb*) der Technischen Universität München haben mich viele Menschen unterstützt. Diesen möchte ich aufrichtig danken.

Mein ausdrücklicher Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Friedrich Zäh, der mich mit großem Vertrauen förderte und forderte und mir stets eine wertvolle Unterstützung war. Herrn Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart möchte ich für die wohlwollende Zusammenarbeit am *iwb* danken. Für die Übernahme des Koreferats bin ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen sehr verbunden und Herrn Prof. Dr.-Ing. Veit Stefan Senner danke ich für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Auch danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen, die meine Zeit am *iwb* so sehr bereicherten. Besonders hervorheben möchte ich Herrn Alexander Fuchs, Herrn Stefan Liebl und Herrn Markus Krutzlinger, die mir fachlich und persönlich eine große Unterstützung waren. Meinen Studierenden, darunter vor allem Gottfried, Vanessa, Alexander, Yiwen und Andreas, danke ich für ihre hohe Leistungsbereitschaft, die wertvollen und kreativen Beiträge sowie dafür, dass auch ich von ihnen lernen durfte. Frau Dr.-Ing. Susanne Vernim und Frau Dr.-Ing. Corinna Liebl, denen ich freundschaftlich sehr verbunden bin, danke ich für die gewissenhafte Durchsicht meiner Arbeit und ihre konstruktiven Hinweise zu deren Finalisierung. Herrn Herbert Eicker, als Lektor meines Vertrauens, danke ich für die spannenden Gespräche über die deutsche Sprache. Überaus dankbar bin ich zudem Herrn Dr.-Ing. Markus Reichmann dafür, dass er seine große Expertise im Bereich der Mikrowellentechnik stets mit mir teilte und mich bis zur Fertigstellung dieser Arbeit damit unterstützte.

Mein bisheriger Weg und die vorliegende Arbeit wären ohne die Unterstützung meiner Familie nicht möglich gewesen. Für ihre bedingungslose Unterstützung und liebevolle Geduld von klein auf danke ich meinen Eltern Ulrike und Horst von Herzen. Meinen Schwiegereltern, Sigrid und Andreas, bin ich für das Aufzeigen neuer Wege sehr dankbar.

Meinem Ehemann Lukas bin ich für seinen immerwährenden Glauben an mich und an meine Fähigkeiten, seine einzigartig positive Art und die Bereitschaft, auch diesen Weg gemeinsam zu gehen, in tiefster Liebe verbunden.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	V
Verzeichnis der Formelzeichen	VII
1 Einleitung	1
1.1 Reaktive Partikel als innovative Wärmequelle	1
1.2 Allgemeine Zielsetzung und Betrachtungsbereich	3
1.3 Einordnung und Aufbau der Arbeit	3
2 Grundlagen	5
2.1 Allgemeines	5
2.2 Klassifizierung reaktiver Stoffsysteme	5
2.2.1 Einführung und Begriffsdefinition	5
2.2.2 Edukte und synthetisierte Werkstoffgruppen	8
2.2.3 Reaktionstypen und Aggregatzustände	10
2.2.4 Reaktives Stoffsystem aus Nickel und Aluminium	13
2.3 Chemische Thermodynamik	17
2.3.1 Freie Enthalpie und Reaktionsenthalpie	17
2.3.2 Kriterien der Selbsterhaltung	19
2.4 Reaktionsaktivierung und -verlauf	21
2.4.1 Reaktionsmodi reaktiver Stoffsysteme	21
2.4.2 Temperaturprofil der Reaktion	22
2.4.3 Unterscheidung von Reaktionszonen	25
2.5 Elektromagnetische Felder und Wellen	27
2.5.1 Ausbreitung elektromagnetischer Wellen	27
2.5.2 Materialgleichungen und Werkstoffeigenschaften	30
2.5.3 Verhalten von Mikrowellen an Grenzflächen	32
2.5.4 Erwärmung mittels Mikrowellen	36
2.6 Mikrowellenerzeugung und -leitung	38
2.6.1 Funktionsweise und Schutz eines Magnetrons	38

2.6.2	Eigenschaften von Wellenleitern	41
2.6.3	Eigenschaften von Hohlraumresonatoren	44
2.7	Zusammenfassung	45
3	Stand der Forschung und Technik	47
3.1	Allgemeines	47
3.2	Herstellung reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium	48
3.2.1	Partikel mit einer lamellaren Struktur	48
3.2.2	Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur	49
3.3	Reaktionen reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium	55
3.3.1	Einflussgrößen der Reaktion	55
3.3.2	Postulierte Reaktionsmechanismen	58
3.3.3	Anwendungsbeispiele in der Fügetechnik	64
3.4	Wirkung von Mikrowellen auf Partikel aus Nickel und Aluminium	67
3.4.1	Wirkung von Mikrowellen auf metallische Partikel	67
3.4.2	Wirkung von Mikrowellen auf reaktive Stoffsysteme	71
3.4.3	Fügen mittels Mikrowellen und reaktiver Stoffsysteme	73
3.5	Zusammenfassung	75
4	Forschungsansatz	77
4.1	Allgemeines	77
4.2	Ableitung des Handlungsbedarfs	77
4.3	Spezifizierte Zielsetzung	79
4.4	Vorgehensweise und Forschungsmethodik	79
5	Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel	83
5.1	Allgemeines	83
5.2	Grundlegendes zur chemischen Vernickelung von Aluminium	83
5.2.1	Vorbehandlung von Aluminiumwerkstoffen	83
5.2.2	Elektrolyt-Bestandteile und Prozessgrößen zur Vernickelung	84
5.3	Entwicklung einer Syntheseroute	87
5.3.1	Vorbehandlung von Aluminiumpartikeln	87
5.3.2	Vernickelung von Aluminiumpartikeln	89
5.3.3	Syntheseroute und Versuchsraum	91
5.4	Bewertung der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel	99
5.4.1	Vorgehen für die Bewertung und Auswertemethodik	99
5.4.2	Stabilität des Elektrolyten	102

5.4.3	Stoffliche und morphologische Eigenschaften der Partikel . . .	104
5.4.4	Wirkzusammenhänge und Strategie der Prozessführung	107
5.5	Zusammenfassung	111
6	Reaktionsaktivierung und Charakterisierungsmethoden	113
6.1	Allgemeines	113
6.2	Entwicklung eines Versuchsaufbaus	113
6.2.1	Anforderungen	113
6.2.2	Auslegung und Funktionsprinzip	115
6.3	System- und Messtechnik zur Leistungsmessung	119
6.3.1	Messmethoden und -stellen	119
6.3.2	Befähigung der Leistungsmesstechnik	120
6.3.3	Vorgehen zur Auswertung der Leistungsmessdaten	121
6.4	System- und Messtechnik zur Temperaturmessung	122
6.4.1	Temperaturmessmethoden in Mikrowellenfeldern	122
6.4.2	Befähigung der Infrarot-Thermografie	125
6.4.3	Vorgehen zur Auswertung der Infrarot-Thermografie-Daten	127
6.5	Zusammenfassung	129
7	Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens	131
7.1	Allgemeines	131
7.2	Versuchsraum und Versuchsdurchführung	131
7.2.1	Auswahl der reaktiven Partikel	131
7.2.2	Präparation der reaktiven Partikel	133
7.2.3	Aktivierung der reaktiven Partikel	134
7.3	Eigenschaften der Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur	136
7.3.1	Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen	136
7.3.2	Bewertung des resultierenden Reaktionsverhaltens	140
7.3.3	Weitere Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge	144
7.4	Eigenschaften der Partikel mit einer lamellaren Struktur	151
7.4.1	Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen	151
7.4.2	Bewertung des resultierenden Reaktionsverhaltens	154
7.4.3	Weitere Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge	157
7.5	Vergleich der Eigenschaften der reaktiven Partikel	161
7.6	Zusammenfassung	162

8	Fügen mittels reaktiver Partikel	165
8.1	Allgemeines	165
8.2	Möglichkeiten und Einschränkungen	165
8.3	Einsatz reaktiver Partikel in der Klebtechnik	169
8.3.1	Reaktive Partikel als Additiv in Klebstoffen	169
8.3.2	Kleben mittels reaktiver Partikel und Mikrowellen	171
8.4	Technologische und wirtschaftliche Bewertung	173
8.5	Zusammenfassung	175
9	Schlussbetrachtung	177
9.1	Zusammenfassung	177
9.2	Ausblick	180
	Literatur	183
	Verzeichnis betreuter Studienarbeiten	231
	Anhang	237
A.1	Elektromagnetische Feldtheorie	237
A.2	Herstellung lamellarer Partikel mittels Planeten-Kugelmühlen	240
A.3	Exemplarische Studien zu wichtigen Einflussgrößen	242
A.4	Magnetische Verlustmechanismen	248
A.5	Informationen zur chemischen Synthese	249
A.6	Bewertungen und Ergebnisse der chemischen Synthese	253
A.7	Weiterführende Informationen zum Versuchsaufbau	264
A.8	Ergebnisse des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens	267
A.9	Informationen und Ergebnisse zum Kleben	271

Abkürzungsverzeichnis

ANOVA	Varianzanalyse (engl.: <u>a</u> nalysis of <u>v</u> ariance)
BTP	Verhältnis der Masse der Mahlkugeln zur Masse des Mahlguts (engl.: <u>b</u> all to <u>p</u> owder ratio)
CS	Verbrennungssynthese (engl.: <u>c</u> ombustion <u>s</u> ynthesis)
DCS	dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: <u>d</u> ynamic <u>s</u> canning calorimetry)
DTA	Differenz-Thermoanalyse (engl.: <u>d</u> ifferential <u>t</u> hermal <u>a</u> nalysis)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (engl.: <u>e</u> thylenediaminetetra <u>a</u> cetic acid)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <u>e</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray spectroscopy)
E-Welle	transversal-magnetische Welle
FBG	<u>F</u> aser- <u>B</u> ragg- <u>G</u> itter
FF	<u>F</u> orschungs <u>f</u> rage
HEBM	hochenergetisches Mahlen (engl.: <u>h</u> igh <u>e</u> nergy <u>b</u> all <u>m</u> illing)
H-Welle	transversal-elektrische Welle
i. d. R.	<u>i</u> n <u>d</u> er <u>R</u> egel
i. O.	<u>i</u> n <u>O</u> rdnung
ISM	Frequenzen für kommerzielle, wissenschaftliche und medizinische Anwendungen (engl.: <u>i</u> ndustrial, <u>s</u> cientific, and <u>m</u> edical)
ITU	Internationale Fernmeldeunion (engl.: <u>I</u> nternational <u>T</u> elecommunication <u>U</u> nion)
kbz	<u>k</u> ubisch- <u>f</u> lächen <u>z</u> entriert
KHP	<u>K</u> ern- <u>H</u> ülle- <u>P</u> artikel
LP	<u>l</u> amellarer <u>P</u> artikel
MASHS	selbstfortschreitende Hochtemperatursynthese mit mechanisch voraktivierten Partikeln (engl.: <u>m</u> echanically <u>a</u> ctivated <u>s</u> elf-propagating <u>h</u> igh-temperature <u>s</u> ynthesis)

Abkürzungsverzeichnis

MSR	mechanisch induzierte selbstfortschreitende Hochtemperatursynthese (engl.: <u>m</u> echanically induced <u>s</u> elf-propagating <u>r</u> eaction)
MTO	Maß zur Beschreibung der Standzeit eines Elektrolyten für eine außenstromlose Reduktion (engl.: <u>m</u> etal <u>t</u> urn <u>o</u> ver)
n. a.	<u>n</u> icht <u>a</u> nwendbar
OLR	<u>o</u> rdinale <u>l</u> ogistische <u>R</u> egression
PM	<u>P</u> ulver <u>m</u> ischung
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskopie
RFBG	<u>r</u> egeneriertes <u>F</u> aser- <u>B</u> ragg- <u>G</u> itter
RMS	reaktives Multischichtsystem (engl.: <u>r</u> eactive <u>m</u> ultilayer <u>s</u> ystem)
SHS	selbstfortschreitende Hochtemperatursynthese (engl.: <u>s</u> elf-propagating <u>h</u> igh-temperature <u>s</u> ynthesis)
ST	3- <u>S</u> tift- <u>T</u> uner
Std.abw.	<u>S</u> tandard <u>a</u> bweichung
TEM	<u>T</u> ransmissionselektronen <u>m</u> ikroskopie
TE-Welle	<u>t</u> ransversal- <u>e</u> lektrische Welle
TEM-Welle	<u>t</u> ransversal- <u>e</u> lektromagnetische Welle
TGA	thermogravimetrische Analyse (engl.: <u>t</u> hermogravimetric <u>a</u> nalysis)
TM-Welle	<u>t</u> ransversal- <u>m</u> agnetische Welle
TRXRD	zeitaufgelöste Röntgendiffraktometrie (engl.: <u>t</u> ime- <u>r</u> esolved <u>X</u> - <u>r</u> ay <u>d</u> iffraction)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: <u>X</u> - <u>r</u> ay <u>d</u> iffraction)

Verzeichnis der Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
a	m	Hohlleiterbreite
a_c	m/s^2	Coriolisbeschleunigung
a_ω	m/s^2	Zentrifugalbeschleunigung durch den Mahlbecher (Planet)
a_Ω	m/s^2	Zentrifugalbeschleunigung durch die Hauptscheibe (Sonne)
b	m	Hohlleiterhöhe
\mathbf{B}	$\text{V} \cdot \text{s/m}^2$	magnetische Flussdichte (Vektorfeld)
c	g/l	Konzentration
c_r	m	Hohlraumresonatorlänge
c_{Welle}	m/s	Ausbreitungsgeschwindigkeit
c_0	m/s	Vakuumlichtgeschwindigkeit
C_p	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	molare Wärmekapazität
\overline{C}_p	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	gemittelte molare Wärmekapazität
d	–	Transmissionsfaktor
d_e	m	Eindringtiefe des elektrischen Feldes
d_m	m	Eindringtiefe des magnetischen Feldes
d_p	m	Durchmesser eines Partikels
d_{50}	m	mittlerer Partikeldurchmesser
\mathbf{D}	$\text{A} \cdot \text{s/m}^2$	elektrische Flussdichte (Vektorfeld)
e	–	eulersche Zahl
E	V/m	elektrische Feldstärke (Betrag)
\vec{E}	V/m	elektrische Feldstärke (Vektor)
\mathbf{E}	V/m	elektrische Feldstärke (Vektorfeld)
E^0	V	Normalpotenzial
f	$1/\text{s}$	Frequenz

Verzeichnis der Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
f_c	1/s	Cut-off-Frequenz
f_r	1/s	Resonanzfrequenz
G	J	freie Enthalpie
ΔG	J	Änderung der freien Enthalpie
H	A/m	magnetische Feldstärke (Betrag)
\vec{H}	A/m	magnetische Feldstärke (Vektor)
\mathbf{H}	A/m	magnetische Feldstärke (Vektorfeld)
ΔH	J	Änderung der Enthalpie
ΔH_f^0	J/mol	(molare) Standard-Reaktionsenthalpie
$\Delta H_{r,m}$	J/mol	molare Reaktionsenthalpie
j	–	imaginäre Einheit
\mathbf{J}	A/m ²	Stromdichte (Vektorfeld)
K	–	(mathematische) Menge
M	–	Metall
MO	–	Metalloxid
p	–	Signifikanzniveau (p -Wert)
pK_n	–	dekadischer Logarithmus der Bruttostabilitätskonstante
p_0	bar	Standard-Druck
P	–	Produkt
r	–	Reflexionsfaktor
\vec{S}	W/m ²	Poynting-Vektor
ΔS	J/K	Änderung der Entropie
t	s	Zeit(punkt)
t_e	s	End-Zeitpunkt
t_i	s	Zeitpunkt i mit $i \in \mathbb{N}$
t_{st}	s	Start-Zeitpunkt
T	K	Temperatur
\bar{T}	K	arithmetischer Mittelwert von Temperaturwerten
T_{ad}	K	adiabate Reaktionstemperatur
T_b	K	Siedetemperatur
T_c	K	maximale Reaktionstemperatur
T_{Curie}	K	Curie-Temperatur
T_i	K	Temperatur i mit $i \in \mathbb{N}$

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
T_{ig}	K	Aktivierungstemperatur
T_m	K	Schmelztemperatur
T_{st}	K	Anfangstemperatur
T_0	K	Standard-Temperatur
x	m	Raumkoordinate
x_i	m	Ort i mit $i \in \mathbb{N}$
X	–	Edukt
y	m	Raumkoordinate
Y	–	Edukt
z	m	Raumkoordinate
Z_F	Ω	Feldwellenwiderstand
Z_{FE}	Ω	Feldwellenwiderstand der E-Welle
Z_{FH}	Ω	Feldwellenwiderstand der H-Welle
Z_{F0}	Ω	Feldwellenwiderstand des freien Raumes

Griechische Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
α	1/m	Dämpfung
α_D	1/m	Dämpfung für Dielektrika
α_L	1/m	Dämpfung elektrisch leitfähiger Werkstoffe
$\tan \delta_\epsilon$	–	Permittivitäts-Verlustfaktor
$\tan \delta_\mu$	–	Permeabilitäts-Verlustfaktor
ϵ	$A \cdot s / (V \cdot m)$	Permittivität
ϵ_0	$A \cdot s / (V \cdot m)$	elektrische Feldkonstante
ϵ_r	–	Permittivitätszahl
ϵ_r^*	–	komplexe Permittivitätszahl
ϵ_r'	–	Realteil der komplexen Permittivität
ϵ_r''	–	Imaginärteil der komplexen Permittivität
l	–	Anzahl der Feldmaxima in x -Richtung
κ	–	Bandnummer

Verzeichnis der Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
λ	m	Wellenlänge
λ_c	m	kritische Wellenlänge
λ_h	m	Wellenlänge im Hohlleiter
λ_0	m	Freiraumwellenlänge
μ	V · s / (A · m)	Permeabilität
μ_0	V · s / (A · m)	magnetische Feldkonstante
μ_r	–	Permeabilitätszahl
μ_r^*	–	komplexe Permeabilitätszahl
μ_r'	–	Realteil der komplexen Permeabilität
μ_r''	–	Imaginärteil der komplexen Permeabilität
ν	–	Anzahl der Feldmaxima in y-Richtung
ρ	A · s / m ³	Raumladungsdichte (Skalarfeld)
ρ_e	$\Omega \cdot m$	elektrischer Widerstand
σ	S/m	elektrische Leitfähigkeit
σ_T	K	Standardabweichung von Temperaturwerten
Σ	–	Summe
τ	–	Anzahl der Feldmaxima in z-Richtung
ω	1/s	Kreisfrequenz
ω_p	rad/s	Winkelgeschwindigkeit des Mahlbechers (Planet)
Ω_S	rad/s	Winkelgeschwindigkeit der Hauptscheibe (Sonne)

Tiefgestellte Zeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
i, j	–	Laufindex
m, n	–	stöchiometrischer Koeffizient
r	–	rücklaufend (reflektiert)
t	–	transmittiert

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
v	–	vorlaufend
x, y	–	Raumkoordinate

Hochgestellte Zeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
g	–	gasförmig (engl.: gaseous)
i	–	Laufindex
l	–	flüssig (engl.: liquid)
m, n, o, p, q, r	–	Endwert
s	–	fest (engl.: solid)

Chemische Verbindungen

Summenformel	Bezeichnung
Al_2O_3	Aluminium(III)-oxid
As_2O_5	Arsen(V)-oxid
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	Ethylendiamin (Ethan-1,2-diamin)
$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	Imidazol (1H-Imidazol)
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Ethylendiamintetraessigsäure
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	Natriumcitrat (Trinatrium-2-hydroxypropan-1,2,3-tricarboxylat)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4$	Nickel(II)-acetat
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Essigsäure (Ethansäure)
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	Glycolsäure (Hydroxyethansäure)
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Ethylenglycol (Ethan-1,2-diol)
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	Malonsäure (Propan-1,3-disäure)

Verzeichnis der Formelzeichen

Summenformel	Bezeichnung
$C_6H_8O_7$	Citronensäure (2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure)
C_2H_7B	Dimethylboran
$C_5H_{10}NS_2Na$	Natriumdiethyldithiocarbamat
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CrO_3	Chrom(VI)-oxid
Fe_2O_3	Eisen(II)-oxid
Fe_3O_4	Eisen(III)-oxid
H_3BO_3	Borsäure
H_3PO_4	Phosphorsäure
NH_3	Ammoniak
N_2H_4	Hydrazin
NH_4Cl	Ammoniumchlorid
NH_4F	Ammoniumfluorid
NaF	Natriumfluorid
NaH_2PO_2	Natriumhypophosphit
$NaOH$	Natriumhydroxid
Ni_mAl_n	Nickelaluminid
$NiCl_2$	Nickel(II)-chlorid
NiO	Nickel(II)-oxid
$Ni(OH)_2$	Nickel(II)-hydroxid
$NiSO_4$	Nickel(II)-sulfat
SiC	Siliciumcarbid
SnO_2	Zinn(IV)-oxid
$Y_3Fe_2(FeO_4)_3$	Yttrium-Eisen-Granat 1
$Y_3Fe_5O_{12}$	Yttrium-Eisen-Granat 2

1 Einleitung

1.1 Reaktive Partikel als innovative Wärmequelle

Fortwährende Innovationen bilden die Grundlage der erfolgreichen Produktionstechnik und sind zugleich das zentrale Bestreben von Industrie und Forschung. Der Begriff *Innovation* umfasst weit mehr als eine Idee oder Erfindung (SCHUMPETER 1947, S. 152). Entscheidend ist, ob es zu einer industriellen Anwendung, d. h. zu einer wirtschaftlichen Veränderung, kommt (SCHUMPETER 1961, S. 91 ff.). Ein großer Bedarf nach Innovationen besteht im Bereich der Fügetechnik, welcher in Produktionsprozessen eine zentrale Bedeutung zukommt und die sich im beständigen Wandel befindet.

Der vermehrte Einsatz neuartiger, funktionaler Werkstoffe, hochfester Verbundwerkstoffe aus Metallen, Polymeren und Keramiken sowie die leichtbau- und beanspruchungsgerechte Gestaltung von Bauteilgeometrien kennzeichnen diesen Wandel. Jedoch stellen diese Entwicklungen nicht nur essenzielle Maßnahmen für ressourceneffiziente Produkte, sondern auch produktionstechnische Herausforderungen (ZÄH ET AL. 2018, S. 40) dar. Folglich können derartige Veränderungen nur zu einem Erfolg führen, „wenn [zugleich] geeignete fügetechnische Konzepte erarbeitet werden“ (ABELE & REINHART 2011, S. 97). Eine zielführende Strategie, welche die Ressourceneffizienz des Fügeprozesses erhöht und für das Fügen artverschiedener Werkstoffe mit unterschiedlichen Schmelztemperaturen, Wärmeleitfähigkeiten und Wärmeausdehnungskoeffizienten notwendig ist, ist die Flexibilisierung des Energieeintrags.

Eine potenzialträchtige Technologie, die dies ermöglicht, ist das Fügen mittels reaktiver Stoffsysteme. Diese zeichnen sich durch ihre einzigartige Eigenschaft aus, nach einem einmaligen Energieeintrag in einer exothermen, selbsterhaltenden Reaktion zu reagieren und innerhalb weniger Sekunden (VARMA ET AL. 1996, S. 2) Temperaturen von bis zu 4000 K (LEVASHOV ET AL. 2017, S. 204) zu generieren. Die freigesetzte Reaktionsenthalpie wird durch die Eigenschaften der Edukte des reaktiven Stoffsystems definiert. Demzufolge repräsentieren reaktive Stoffsysteme eine flexible und anpassbare Wärmequelle, welche zwischen den Fügepartnern platziert wird (Abbildung 1.1). Vorteilhaft ist, dass aufgrund der hohen Reaktionsrate nur ein kurzzeitiger Energieeintrag in

1 Einleitung

die Fügepartner stattfindet, welcher diese oder ein Lot lokal aufschmilzt und zu einem stoffschlüssigen Fügeverbund führt. Von besonderer Bedeutung sind reaktive Stoffsysteme aus Nickel und Aluminium (VARMA ET AL. 1998, S. 101). Diese eignen sich für fügetechnische Anwendungen aufgrund der in einem großen Bereich anpassbaren Energiefreisetzung sowie aufgrund der mechanisch-technologischen Eigenschaften der durch die Reaktion synthetisierten Nickelaluminide (SAUTHOFF 1995, S. 38 ff.).

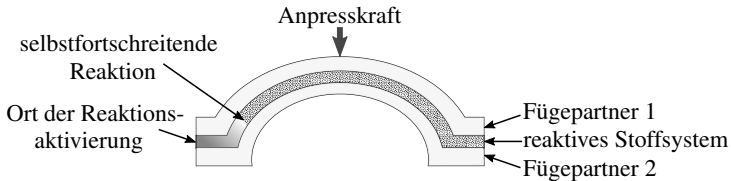


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips für das Fügen mit reaktiven Stoffsystemen zur Herstellung von Multi-Werkstoff-Verbunden

Kommerziell sind reaktive Stoffsysteme derzeit als sogenannte reaktive Multischichtsysteme erhältlich, welche beispielsweise zur Zellkontaktierung von Batteriemodulen eingesetzt werden (THEODOSSIADIS & ZÄH 2017, S. 4 f.). Diese folienartigen Materialien weisen jedoch Nachteile auf, die ihre Anwendbarkeit in der Füge-technik einschränken. Die Herstellung mittels Magnetronspütern ist kosten- und zeitintensiv (MUKASYAN ET AL. 2015, S. 17). Außerdem entstehen während des Herstellungsprozesses Eigenspannungen (ADAMS 2015, S. 109), wodurch die reaktiven Multischichtsysteme spröde und zerbrechlich werden und sich folglich nicht bzw. nur bedingt für gekrümmte Flächen eignen (GU ET AL. 2013, S. 493). Dennoch veranschaulicht die kommerzielle Verfügbarkeit, dass eine Nachfrage nach dem Fügen mit reaktiven Stoffsystemen besteht.

Eine vielversprechende Alternative, welche ebenfalls den reaktiven Stoffsystemen zuzuordnen ist und sich auch für komplexe Geometrien eignet, sind reaktive Partikel (SCHREIBER & ZÄH 2018, S. 48 f.). Diese vereinen die Edukte eines reaktiven Stoffsystems innerhalb jedes Partikels und repräsentieren demnach individuelle und unabhängige Wärmequellen, welche zwischen den Fügepartnern mit unterschiedlichen Werkstoffeigenschaften platziert werden können. Die Energiefreisetzung durch die selbsterhaltende, exotherme Reaktion wird mittels der Eigenschaften der Partikel, wie beispielsweise der Partikelgröße, des stöchiometrischen Verhältnisses oder der Anordnung der Edukte, vorgegeben. Im Unterschied zu bloßen Pulvermischungen der jeweiligen Edukte, welche für die selbsterhaltende Reaktion einen ausreichenden Kontakt erfordern und daher

verdichtet werden müssen, können reaktive Partikel lose oder einzeln verwendet werden. Zur Reaktionsaktivierung dieser vereinzelt vorliegenden reaktiven Partikel eignen sich in besonderem Maße Mikrowellen (GROHMANN ET AL. 2020, S. 1). Die elektromagnetischen Wellen ermöglichen hohe Heizraten für eine schnelle Reaktionsaktivierung, hohe Fügegeschwindigkeiten sowie eine volumetrische und selektive Erwärmung. Zudem kann die Reaktion, ungeachtet der hohen Reaktionsraten, durch die Mikrowellen auch nach der Aktivierung noch beeinflusst werden.

Gemäß diesen Ausführungen repräsentiert das Fügen mittels reaktiver Partikel eine zukunftsorientierte Weiterentwicklung der Fügetechnik zur Herstellung ressourceneffizienter Produkte in Multi-Werkstoff-Bauweise. Allerdings ist diese neuartige Technologie noch nicht ausreichend untersucht, um sich industriell zu etablieren und somit zu einer Innovation in der Produktionstechnik zu werden.

1.2 Allgemeine Zielsetzung und Betrachtungsbereich

Das Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit ist es, das Prozessverständnis für den Einsatz reaktiver Partikel als Wärmequelle in der Fügetechnik zu erhöhen. Auf diese Weise wird eine Technologie für die praktische Anwendung befähigt, die es ermöglicht, Multi-Werkstoff-Verbunde sowie Bauteile mit Freiformflächen zu fügen, ohne die Fügepartner hohen thermischen Belastungen auszusetzen. Dies erweitert die Fertigungsoptionen für massereduzierte und lastragende Strukturen. In der hier vorliegenden wissenschaftlichen Auseinandersetzung werden Partikel im Größenbereich von Mikrometern thematisiert, welche innerhalb eines Partikels die Edukte Nickel und Aluminium vereinen. Nanopartikel sind aufgrund der andersartigen Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge kein Bestandteil dieser Arbeit. Zur Aktivierung der reaktiven Partikel werden Mikrowellen mit einer industriell etablierten Frequenz von 2,45 GHz gewählt.

1.3 Einordnung und Aufbau der Arbeit

Die Zielsetzung und der Betrachtungsbereich dieser Arbeit verdeutlichen deren Verortung im Bereich der Ingenieurwissenschaft, welche nach ULRICH & HILL (1976a, S. 305) den angewandten Wissenschaften zuzuordnen ist. Begrifflich ist die damit einhergehende Anwendungsforschung, welche nutzenorientiert ist, von der Grundlagenforschung, welche rein erkenntnisorientiert ist, zu unterscheiden (CARRIER 2016, S. 8). Diese Gegenüberstellung schließt jedoch nicht aus, „dass ein und dasselbe Forschungsvorhaben beide Ziele verfolgen kann, also zugleich das Naturverstehen vertieft und den

1 Einleitung

praktischen Nutzen mehr“ (CARRIER 2016, S. 8). Da die Zielsetzung dieser Arbeit die Generierung von industriell nutzbarem Wissen für eine neuartige Füge-technologie beinhaltet, bedurfte es zu ihrer Erstellung sowohl erkenntnis- als auch nutzenorientierter Forschung. Weiterhin ist die Arbeit, aufgrund der Notwendigkeit der Verknüpfung der Disziplinen Produktionstechnik, Füge-technik, Werkstofftechnik, chemische Verfahrenstechnik und Hochfrequenztechnik, in hohem Maße interdisziplinär.

Zur Zielerreichung bedarf es daher einer strukturierten Aufarbeitung der für diese Arbeit wesentlichen, theoretischen Grundlagen. Die Schwerpunkte des Kapitels 2 bilden die Eigenschaften reaktiver Stoffsysteme sowie die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen. Relevante wissenschaftliche Vorarbeiten zur Herstellung und zu den Reaktionen reaktiver Partikel, den Wechselwirkungen von Mikrowellen mit metallischen Partikeln und dem Einsatz von reaktiven Partikeln und Mikrowellen in der Füge-technik werden im Kapitel 3 zusammengefasst. Die differenzierte Kenntnis des Stands der Forschung und Technik ermöglicht es im Kapitel 4, signifikante Forschungslücken zu identifizieren und einen stichhaltigen Handlungsbedarf zu formulieren. Aus diesem leiten sich eine spezifizier- te Zielsetzung und Forschungsziele in Form von Forschungsfragen ab. Zur Klärung der Forschungsfragen wird eine Forschungsmethodik vorgestellt, welche zugleich eine wissenschaftstheoretische Einordnung dieser Arbeit erlaubt.

Das Kapitel 5, in welchem die Herstellung hochreiner Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur beschrieben wird, kennzeichnet den Einstieg in die experimentellen Forschungsergebnisse und den Ausgangspunkt des gewählten, ganzheitlichen Forschungsansatzes. Im Kapitel 6 folgt die Entwicklung eines Versuchsaufbaus, welcher sowohl eine prozesssichere Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen als auch eine zeitlich und örtlich hoch auflösende Charakterisierung der exothermen Reaktionen ermöglicht. Mit der Syntheseroute und dem Versuchsaufbau waren die Voraussetzungen geschaffen, um gemäß Kapitel 7 das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten verschiedener reaktiver Partikel zu evaluieren. Den Abschluss des ganzheitlichen Forschungsansatzes bildet Kapitel 8. In diesem findet sich eine Darlegung zum Übertrag des generierten Prozessverständnisses in die industrielle Praxis, indem das Fügen mittels reaktiver Partikel und Mikrowellen demonstriert und technologisch und wirtschaftlich bewertet wird. Das Kapitel 9 dient der Zusammenfassung dieser wissenschaftlichen Arbeit sowie der Erläuterung der wichtigsten Handlungsfelder für weiterführende Forschungsarbeiten.

2 Grundlagen

2.1 Allgemeines

Die Erforschung von reaktiven Partikeln als Wärmequelle für die Füge­technik und deren Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen sind in hohem Maße interdisziplinär. Sie erfordern Kenntnisse im Bereich der Werkstoffwissenschaften, der Chemie, der Verbrennungslehre, der Thermodynamik sowie der Hochfrequenztechnik. Die wesentlichen Grundlagen sollen in den nachfolgenden Abschnitten konzertiert erörtert werden. Zunächst wird das Fachgebiet der selbstfortschreitenden Hochtemperatursynthese vorgestellt. Wichtige Charakteristika reaktiver Stoffsysteme werden anhand von Klassifizierungen aufgezeigt. Die Werkstoffeigenschaften des reaktiven Stoffsystems aus Nickel und Aluminium, als Forschungsgegenstand dieser Arbeit, und die der Nickelaluminide werden vertieft diskutiert. Die Triebkräfte der Reaktion sind für alle reaktiven Stoffsysteme gleich und werden im Rahmen einer Betrachtung der chemischen Thermodynamik adressiert. Weiterhin sind die Reaktionsaktivierung, deren Konsequenzen für den Reaktionsverlauf sowie resultierende zeitliche und räumliche Temperaturprofile insbesondere für die Nutzung reaktiver Partikel als Wärmequelle von Bedeutung. Darüber hinaus werden die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen auf Basis der Maxwell'schen Gleichungen erarbeitet und verschiedenste Interaktionsmechanismen von Mikrowellen mit Materie erläutert. Die Funktionsweisen von in der Hochfrequenztechnik etablierten Bauelementen verdeutlichen die Komplexität der technischen Nutzung von Mikrowellen zur prozesssicheren Reaktionsaktivierung von reaktiven Stoffsystemen.

2.2 Klassifizierung reaktiver Stoffsysteme

2.2.1 Einführung und Begriffsdefinition

Der Begriff *reaktives Stoffsystem* kennzeichnet in der vorliegenden Arbeit Kombinationen aus mindestens zwei Elementen bzw. Edukten in einem spezifischen stöchiometrischen Verhältnis, welche ohne die zusätzliche Wirkung eines Katalysators nach

2 Grundlagen

einer einmaligen Energiezufuhr in einer sich selbst erhaltenden, exothermen Reaktion miteinander reagieren können. Je nach reaktivem Stoffsystem können Temperaturen von bis zu 4000 K (LEVASHOV ET AL. 2017, S. 204) und Heizraten von bis zu 10^6 K/s (VARMA & MUKASYAN 2004, S. 527) innerhalb weniger Sekunden (VARMA ET AL. 1996, S. 2) erreicht werden. Diese vorteilhaften Reaktionseigenschaften reaktiver Stoffsysteme begründen die Technologie der *selbstfortschreitenden Hochtemperatursynthese* (engl.: *self-propagating high-temperature synthesis*; SHS), welche häufig synonym als *Verbrennungssynthese* (engl.: *combustion synthesis*; CS) bezeichnet wird (MERZHANOV 2004, S. 4; ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. xiii). Beide Bezeichnungen enthalten wichtige Hinweise zur Beschreibung und Abgrenzung der SHS.

Eine *Verbrennung* ist eine exotherme Oxidationsreaktion (BAEHR & KABELAC 2012, S. 443), wobei die Anwesenheit von Sauerstoff (in Verbindung mit einer Zündquelle) eine hinreichende, jedoch keine notwendige Bedingung ist. Liegen die Edukte gasförmig vor oder entstehen während der Verbrennung brennbare Gase, ist eine Flamme zu beobachten. Eine Selbsterhaltung ist bei stark exothermen Reaktionen möglich, jedoch ebenfalls kein notwendiges Kriterium. Als Gemeinsamkeiten von Verbrennungsprozessen und Reaktionen im Bereich der SHS können die Exothermie der Reaktion sowie hohe Reaktionstemperaturen und -raten genannt werden. Die Ausbildung von Flammen ist ebenfalls möglich (SHAFIROVICH ET AL. 2002, S. 130). Zumeist kommt es zu einer Art Leuchterscheinung, da die reaktiven Stoffsysteme durch die Energiefreisetzung zu glühen beginnen. Der wichtigste Unterschied zu einer Verbrennung ist, dass im Bereich der SHS ausreichend Energie bei einer Reaktion freigesetzt werden muss, sodass sich diese nach einer einmaligen Energiezufuhr selbsterhaltend ausbreiten kann.

Durch eine hohe Energiefreisetzung sich selbst erhaltende chemische Reaktionen sind seit dem Jahr 1895 bekannt, in welchem Goldschmidt die Grundlagen für die heute industriell etablierte *Thermitreaktion* schuf (SCHUTZRECHT 96317). Die als *Thermit* bekannte Kombination aus Aluminium und Eisen(III)-oxid reagiert in einer exothermen, selbstfortschreitenden Redoxreaktion zu Aluminium(III)-oxid und elementarem Eisen. Zwar bilden Redoxreaktionen einen wichtigen Bestandteil der SHS, jedoch existiert noch eine Vielzahl weiterer chemischer Reaktionen hierfür (vgl. Abschnitt 2.2.3). Als fundamentales Beispiel für eine selbsterhaltende Reaktion eines reaktiven Stoffsystems ist das sogenannte *Phänomen der festen Flamme* (engl.: *solid flame phenomenon*)¹

¹ Laut MERZHANOV (2012, S. iii) lautet die ursprünglich patentierte Bezeichnung „phenomenon of autowave localization of autoretarding solid-phase reactions“.

zu nennen (MERZHANOV 1994, S. 307). Dabei handelt es sich um eine selbsterhaltende, gasfreie Reaktion, bei welcher die Edukte und die entstehenden (Zwischen-)Produkte ausschließlich im festen Aggregatzustand vorliegen (MERZHANOV 1994, S. 313). Die auf Basis des reaktiven Stoffsystems aus Titan und Bor ($Ti + 2 B$) gewonnenen Erkenntnisse waren jedoch umstritten, da mindestens eine flüssige Komponente als Voraussetzung für die Selbsterhaltung der Reaktion (SU ET AL. 2014, S. 6) und für Stofftransportphänomene (SHUCK ET AL. 2016b, S. 487) erachtet wurde. Untersuchungen mit dem reaktiven Stoffsystem aus Tantal und Kohlenstoff ($Ta + C$) ermöglichten den Nachweis des Phänomens der festen Flamme mit Reaktionstemperaturen unterhalb der Schmelztemperaturen der Edukte und unterhalb der Temperatur des Eutektikums des reaktiven Stoffsystems (SHUCK ET AL. 2016b, S. 492). Die Entdeckung dieses Phänomens wird als Meilenstein und wesentlicher Ausgangspunkt der Entwicklung der Technologie der SHS angesehen (MERZHANOV 1995, S. 378).

Besonders konnte sich die SHS als Produktionstechnologie für Hochleistungswerkstoffe etablieren, was durch die Endungen *-synthese* der Begriffe SHS und CS betont wird. Die hohen Reaktionstemperaturen und -raten sind hierbei von großem Vorteil, da vorhandene Verunreinigungen verdampfen oder sublimieren (VARMA ET AL. 1998, S. 117) und dadurch Produkte mit hoher Reinheit entstehen. Zudem handelt es sich bei der SHS aufgrund des einmaligen Energieeintrags und der ausgeprägten Energiefreisetzung um einen vergleichsweise energiearmen und kurzen Prozess, welcher mit einfachem Equipment realisiert werden kann (MORSI 2001, S. 4). Beispielhafte Produkte sind Nanopartikel und Keramiken (LEVASHOV ET AL. 2017, S. 227), Formgedächtnislegierungen (MERZHANOV 1995, S. 373), Strukturwerkstoffe (YI & MOORE 1990, S. 1167), Metallschäume (HUNT ET AL. 2006, S. 620) und abrasive Pulver (MERZHANOV & BOROVINSKAYA 2008, S. 254). Einsatz finden die Produkte als Beschichtungen (LEVASHOV ET AL. 2017, S. 227), hochtemperaturbeständige Schmiermittel (YI & MOORE 1990, S. 1167), Katalysatoren und Filter für Flüssigkeiten und Gase und in Turbinen für Verbrennungsmotoren (MERZHANOV & BOROVINSKAYA 2008, S. 259 f.). Weiterhin existieren weltweit großtechnische Produktionsanlagen, welche die SHS erfolgreich nutzen (LEVASHOV ET AL. 2017, S. 227). Die Vielfalt der erhaltenen Werkstoffe und der möglichen Anwendungen ist vor allem darauf zurückzuführen, dass bisher mehr als 1000 reaktive Stoffsysteme untersucht wurden (VARMA & MUKASYAN 2004, S. 527). Da sich diese maßgeblich unterscheiden, empfiehlt sich eine Klassifizierung.

2.2.2 Edukte und synthetisierte Werkstoffgruppen

Feststoffförmige Edukte

Eine Klassifizierung reaktiver Stoffsysteme kann beispielsweise auf Basis des Aggregatzustands der Edukte erfolgen. Grundsätzlich können diese fest, flüssig oder gasförmig vorliegen, wobei den feststoffförmigen Edukten eine große Bedeutung im Bereich der SHS zukommt (Abbildung 2.1). Weitere Formen von Edukten, wie beispielsweise reaktive Nano-Drähte (GU ET AL. 2013, S. 494), sind deutlich weniger weit verbreitet.

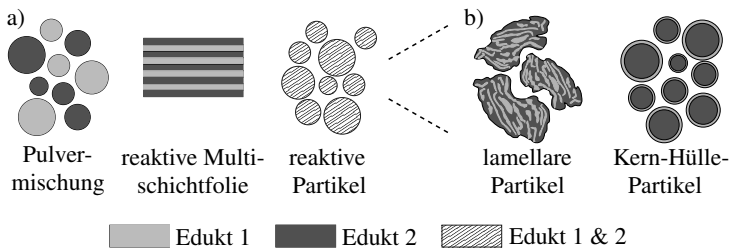


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der wichtigsten Formen feststoffförmiger Edukte (a) und der intrinsischen Struktur von reaktiven Partikeln (b)

Im Bereich der SHS werden vor allem *Pulvermischungen*, d. h. homogenisierte Mischungen von Pulverwerkstoffen, der reaktionsfähigen Edukte oder Elemente verwendet, welche entweder lose oder als Pellet als Ausgangswerkstoffe dienen (MERZHANOV 2004, S. 1780). Während bei Pellets eine zu große Wärmeleitfähigkeit aufgrund einer starken Verdichtung die Selbsterhaltung der Reaktion behindern kann (MORSI 2001, S. 4), besteht bei losen Pulvermischungen die Herausforderung darin, einen ausreichenden Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln zu gewährleisten. Da dieser eine essenzielle Voraussetzung für das Stattfinden einer selbsterhaltenden Reaktion ist, bedarf es, wenn ferner eine geringe Porosität gefordert wird, einer Verdichtung.

Reaktive Stoffsysteme in Form von Folien werden als sogenannte *reaktive Multischichtsysteme* (engl.: *reactive multilayer systems*; *RMS*) oder synonym als *reaktive Multischichtfolien* (engl.: *reactive multilayer foils*) bezeichnet. Sie bestehen aus alternierenden Lagen der reaktionsfähigen Elemente mit Einzelschichtdicken von 2 bis 1000 nm (SCHUTZRECHT US005547715A) und einer Gesamtdicke von 0,1 bis 300 μm (ADAMS 2015, S. 98 f.). Die freigesetzte Reaktionsenthalpie ist vom Aufbau der RMS, dem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte und maßgeblich vom jeweiligen Stoffsystem abhängig. Hergestellt werden RMS vorrangig mittels Magnetronspütern oder Elektro-

nenstrahlverdampfung (ADAMS 2015, S. 101), was jedoch eine Beschränkung für die verwendbaren Elemente darstellt. Ein weiteres, jedoch aufgrund der größeren Einzelschichtdicken weniger verbreitetes Verfahren ist das Kaltwalzen (BATTEZZATI ET AL. 1999). RMS einiger reaktiver Stoffsysteme sind bereits kommerziell verfügbar.

Pulvermischungen und RMS unterscheiden sich maßgeblich darin, dass ein vereinzelter Partikel, im Gegensatz zu einer einzelnen RMS, nicht reaktionsfähig ist. Jedoch gibt es spezielle Partikel, die individuell reagieren können und beide Edukte in noch nicht reagierter Form enthalten. Da weder in der deutsch- noch in der englischsprachigen Fachliteratur ein einheitlich verwendeter Oberbegriff vorhanden ist, werden diese Partikel in der vorliegenden Arbeit als *reaktive Partikel* bezeichnet. Die beiden wichtigsten Vertreter sind *Partikel mit einer lamellaren Struktur* und *einer Kern-Hülle-Struktur*. Da für diese *Partikelarten* ebenfalls keine einheitlich verwendeten Fachbegriffe zur Verfügung stehen, werden sie als *lamellare Partikel* und *Kern-Hülle-Partikel* tituliert. Innerhalb eines lamellaren Partikels finden sich feine Lamellen der Edukte, während bei Kern-Hülle-Partikeln diese entweder als Kern oder als diesen umgebende Hülle vorliegen. Die Herstellungsarten werden in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 erläutert.

Synthetisierte Werkstoffgruppen

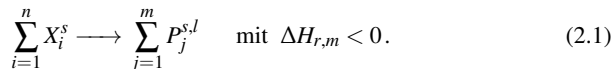
Zur Beherrschung der Vielfalt der reaktiven Stoffsysteme werden diese entsprechend den synthetisierten Produkten zu Werkstoffgruppen zusammengefasst. Diese beinhalten Boride, Carbide, Chalkogenide, Nitride, Hydride, Silicide und intermetallische Phasen (MOORE & FENG 1995a, S. 245). Eine Herausforderung bei der Klassifizierung kommt allerdings dadurch zustande, dass Werkstoffgruppen auf Basis enthaltener Elemente, physikalisch-chemischer Eigenschaften oder anderer Kriterien (z. B. der Schweißbarkeit bzw. -eignung) gebildet werden können. Ferner werden die Begriffe *intermetallische* und *intermediäre Phase* nicht klar voneinander abgegrenzt. Eine *intermetallische Phase* besteht aus zwei oder mehr Metallen, welche in einem Verhältnis vorliegen, das „nicht genau den Valenzregeln“ (HORNBÖGEN ET AL. 2012, S. 57) entspricht. Weiterhin sind intermetallische Phasen dadurch gekennzeichnet, dass der Gittertyp nicht mit dem der Komponenten übereinstimmt (MERKEL & THOMAS 2008, S. 45). Gemäß HORNBÖGEN & WARLIMONT (2015, S. 40) beschränken sich intermetallische Phasen nicht ausschließlich auf Metalle, sondern beinhalten auch Verbindungen eines Metalles mit einem Halbmetall (z. B. Silicium, Bor) oder mit einem Nichtmetall (z. B. Kohlenstoff, Stickstoff). MERKEL & THOMAS (2008, S. 45) hingegen definieren Verbindungen, in denen nur eine Komponente metallisch ist, als *intermediäre Phasen*.

2.2.3 Reaktionstypen und Aggregatzustände

Wesentliche Reaktionstypen

Reaktive Stoffsysteme können ferner auf Basis ihres Reaktionstyps klassifiziert werden. Die Unterscheidung erfolgt anhand der chemischen Reaktion (Bildung intermetallischer oder intermediärer Phasen, Redoxreaktion, Fällungsreaktion) und der Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig) der Edukte oder der Zwischenprodukte. Da diese Aspekte verschiedenartig in der Fachliteratur kombiniert werden, existiert eine Vielzahl von Darstellungen der Reaktionstypen. Nachfolgend werden drei, im Bereich der SHS relevante, Reaktionstypen erläutert.

Der erste Reaktionstyp kennzeichnet *gasfreie Reaktionen* (Typ I) und findet sich unter anderem unter den englischen Bezeichnungen „gasless CS from elements“ (VARMA ET AL. 1998, S. 82) oder „gasless CS“ (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 4). Die Edukte X_i liegen im festen Zustand ($s = \text{solid}$) vor. Während der Reaktion können diese durch die freigesetzte molare Reaktionsenthalpie $\Delta H_{r,m}$ zwar schmelzen ($l = \text{liquid}$), jedoch nicht verdampfen oder sublimieren ($g = \text{gaseous}$) (VARMA ET AL. 1998, S. 82)²:



Die Produkte P_j liegen nach der Abkühlung normalerweise als Feststoffe³ vor. In der einfachsten Form handelt es sich bei Gleichung (2.1) um eine Reaktion zwischen zwei Elementen ($n = 2$) unter der exothermen Bildung eines Produktes ($m = 1$). Das in dieser Arbeit untersuchte reaktive Stoffsystem aus Nickel und Aluminium reagiert gemäß diesem Reaktionstyp (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 6).

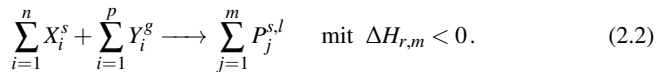
Ob während der Reaktion flüssige Phasen auftreten, hängt maßgeblich von der freigesetzten Reaktionsenthalpie ab. Dass dies nicht in Gleichung (2.1) ersichtlich wird, verdeutlicht, dass es sich bei dieser und den nachfolgenden Gleichungen um Gesamtreaktionsgleichungen handelt, welche unabhängig vom zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus formuliert werden. Gehen alle Komponenten während der Reaktion in den flüssigen Zustand über, ist die Herstellung endkonturnaher Gussstücke möglich.

² Die Gleichungen (2.1) bis einschließlich (2.4) werden bewusst ohne stöchiometrische Koeffizienten dargestellt.

³ VARMA ET AL. (1998, S. 82 ff.) spezifizieren den Zeitpunkt des Reaktionsendes nicht, sodass direkt nach der Reaktion auch flüssige Produkte möglich sind.

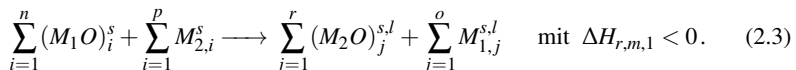
Bleiben alle Edukte während der Reaktion im festen Zustand, handelt es sich um Reaktionstypen des Phänomens der festen Flamme. Diese werden auch als *Festkörperreaktionen* bezeichnet und finden sich zudem unter dem Begriff „solid-solid SHS processes“ (MUNIR & ANSEMI-TAMBURINI 1989, S. 296 ff.). Festkörperreaktionen sind diffusionslimitiert, da der Stofftransport ausschließlich über Diffusionsprozesse stattfinden kann. Neben binären werden auch ternäre und mehrkomponentige reaktive Stoffsysteme dieses Reaktionstyps untersucht (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 8).

Der zweite Reaktionstyp umfasst *Reaktionen zwischen Gasen und Feststoffen* (Typ II) und wird als „gas-solid CS“, „infiltration CS“ (VARMA ET AL. 1998, S. 82), „combustion in gas-solid systems“ oder „infiltration combustion“ (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 11) bezeichnet. In diesem Fall bedarf es für die Reaktion eines zusätzlichen gasförmigen Eduktes Y_i^g (nach VARMA ET AL. (1998, S. 82)):



Beispiele für gasförmige Edukte Y_i^g sind Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid (VARMA ET AL. 1998, S. 82). Eine große Anzahl an Studien findet sich insbesondere für Reaktionen zwischen Metallen und Stickstoff (MOORE & FENG 1995b, S. 279), wobei Reaktionen mit Wasserstoff die zweitwichtigste Gruppe bilden (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 12) und Sauerstoff als mögliches Edukt eine eher untergeordnete Rolle spielt (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 11).

Reaktionen mit einer Reduktion (Typ III) werden als „reduction CS“ (VARMA ET AL. 1998, S. 82) oder „combustion of metallothermic compositions“ (MERZHANOV 1996, S. 230) bezeichnet und bestehen aus zwei Reaktionsschritten. Im ersten Schritt findet eine Redoxreaktion statt, in welcher ein Metalloxid M_1O mithilfe eines metallischen Reduktionsmittels M_2 unter Bildung eines anderen Metalloxids M_2O zu einer Komponente M_1 im elementaren Zustand reduziert wird (nach VARMA ET AL. (1998, S. 83)):

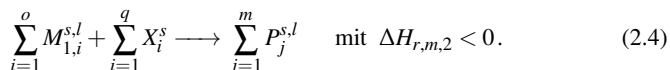


Basierend auf der Analogie zur Thermitreaktion werden derartige Reaktionen auch als „thermite-type SHS reactions“ (MOORE & FENG 1995b, S. 281) und die reaktiven Stoffsysteme als „thermite type systems“ (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 18) benannt. Der Begriff *Thermit* kennzeichnet zwar „vorzugsweise ein Gemisch, das im wesentlichen aus Eisenoxyd und Aluminium besteht“ (GOLDSCHMIDT 1914b, S. 94), jedoch umfasst dieser auch andere reaktive Stoffsysteme. So handelt es sich bei M_1

2 Grundlagen

zumeist um Metalle (z. B. Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Ti etc.) oder um Halbmetalle (z. B. B, Si) (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 18). Typische Reduktionsmittel M_2 sind Metalle (z. B. Al, Mg, Ti), deren Standardpotenzial niedriger ist als das des Metalles M_1 .

Der zweite Reaktionsschritt basiert vor allem auf Gleichung (2.1) des Typs I, wobei M_2 und X_i auch identisch sein können (nach VARMA ET AL. (1998, S. 83)):



Bisher wurden feste (Typ I und III) und gasförmige Edukte (Typ II) betrachtet. Jedoch existieren auch *lösungsbasierte Reaktionen*, bei denen beide Edukte im flüssigen Zustand vorliegen. Die „solution CS“ wird insbesondere zur Herstellung von Nanopartikeln genutzt (MUKASYAN ET AL. 2007, S. 1789). Jedoch ist dieser, auf einer Fällungsreaktion basierende, Reaktionstyp im Bereich der SHS weniger verbreitet.

Dass die Unterscheidung der Reaktionstypen auf Basis der chemischen Reaktion sowie der Aggregatzustände der Edukte und Zwischenprodukte erfolgt, erschwert eine eindeutige Klassifizierung. Eine weitere Möglichkeit hierfür ist die systematische Betrachtung der Aggregatzustände ausschließlich während der Reaktion.

Aggregatzustände der Edukte

Eine wichtige, theoretische Größe zur Klassifizierung reaktiver Stoffsysteme ist die *adiabate Reaktionstemperatur*, welche in der Verbrennungslehre als adiabate Verbrennungstemperatur oder adiabate Flammentemperatur bezeichnet wird. Zur Vermeidung der Assoziation von unzutreffenden Analogien werden die beiden letztgenannten Begriffe in dieser wissenschaftlichen Arbeit nicht verwendet.

Die adiabate Reaktionstemperatur T_{ad} kennzeichnet die Temperatur der Produkte, die erreicht wird, wenn die Reaktion vollständig und unter adiabaten Bedingungen abläuft (GLASSMAN ET AL. 2015, S. 1). Weiterführende Erklärungen zur Bestimmung der adiabaten Reaktionstemperatur werden im Abschnitt 2.3 dargelegt. Eine Klassifizierung reaktiver Stoffsysteme auf Basis dieser Größe kann erfolgen, indem die Schmelz- T_m (VARMA ET AL. 1996, S. 3) oder die Siedetemperaturen T_b der Edukte mit der adiabaten Reaktionstemperatur des reaktiven Stoffsystems verglichen wird (SUBRAHMANYAM & VIJAYAKUMAR 1992, S. 6250)⁴. Somit werden für binäre reaktive Stoffsysteme sechs Reaktionen unterschieden (Tabelle 2.1).

⁴ Dies ist eine Sekundärquelle. Die Klassifizierung basiert ursprünglich auf einer in kyrillischer Schrift verfassten russischsprachigen Veröffentlichung von MERZHANOV (1983).

Tabelle 2.1: Klassifikation reaktiver Stoffsysteme mit zwei Edukten ($i = 1,2$) auf Basis der adiabaten Reaktionstemperatur nach SUBRAHMANYAM & VIJAYAKUMAR (1992, S. 6250 f.)

Nr.	Relation zu T_{ad}	Bezeichnung
1	$T_{ad} < T_b^{1,2}$	gasfreie Reaktion (engl.: gasless reaction)
2	$T_m^{1,2} < T_{ad} < T_b^{1,2}$	Reaktion zwischen Flüssigkeiten (engl.: liquid phase reaction)
3	$T_m^1 < T_{ad} < T_m^2$	Reaktion zwischen einem Feststoff und einer Flüssigkeit (engl.: solid-liquid reaction)
4	$T_{ad} < T_m^{1,2}$	Festkörperreaktion (engl.: solid-solid reaction)
5	$T_b^1 < T_{ad} < T_b^2$	Reaktion mit einem Gas (engl.: solid-gas reaction / liquid-gas reaction)
6	$T_{ad} > T_b^{1,2}$	Reaktion zwischen Gasen (engl.: combustion condensation)

Der Vorteil dieser Klassifikation ist die zugrunde liegende klare Systematik. Dennoch ergeben sich unterschiedliche Interpretationsmöglichkeiten. So bilden beispielsweise die Reaktionen 2, 3 und 4 mögliche Untergruppen der Reaktion 1. Ob und wie viele Komponenten eines reaktiven Stoffsystems vom festen in den flüssigen Aggregatzustand übergehen, hängt nicht nur von der adiabaten Reaktionstemperatur, sondern auch von zusätzlichen Einflussgrößen, wie der Partikelgröße (SUBRAHMANYAM & VIJAYAKUMAR 1992, S. 6259) oder der Form der Edukte (vgl. Abschnitt 3.3.2), ab.

Die vorgestellten Klassifizierungen verdeutlichen, dass im Bezug auf reaktive Stoffsysteme verschiedene Kriterien und Einflussgrößen zu berücksichtigen sind. Ein zentraler Aspekt für das Verständnis der exothermen Reaktion eines reaktiven Stoffsystems ist außerdem durch die Werkstoffeigenschaften der Edukte und Produkte gegeben.

2.2.4 Reaktives Stoffsystem aus Nickel und Aluminium

Die Kombination der Elemente Nickel und Aluminium ist im Bereich der SHS das am meisten untersuchte reaktive Stoffsystem aus der Werkstoffgruppe der intermetallischen Phasen (LEVASHOV ET AL. 2017, S. 218). Dies ist darauf zurückzuführen, dass dieses vielfach als Modellsystem verwendet wurde und wird (MORSI 2001, S. 2). Im Folgenden werden die Edukte Nickel und Aluminium vorgestellt, deren Werkstoffeigenschaften und

2 Grundlagen

Zustand (z. B. oxidiert / nicht oxidiert) das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten eines reaktiven Stoffsystems maßgeblich beeinflussen. Darüber hinaus wird auf die Besonderheiten der Nickelaluminide als Produkte eingegangen.

Nickel

Die Werkstoffeigenschaften des Elements Nickel sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. In Verbindungen weist das in elementarer Form kubisch-flächenzentrierte (kfz) Nickel hauptsächlich die Oxidationsstufe +2 und in dieser die Koordinationszahlen 4, 5 und 6 auf. Mit Wasser bildet Nickel oktaedrische Komplexe (vgl. Abschnitt 5.3.3). Nickelstäube sind stark toxisch und krebserregend. (HOLLEMAN ET AL. 2007, S. 1709 ff.)

Tabelle 2.2: Überblick über die Werkstoffeigenschaften von Nickel und Aluminium bei 298 K nach (1) MERKEL & THOMAS (2008, S. 351 f.), (2) HOLLEMAN ET AL. (2007, S. 1710 f.), (3) OETTEL & SCHUMANN (2011, S. 789), (4) PFANHAUSER (1941, S. 24), (5) OSTERMANN (2014, S. 212 ff.) und (6) GAIDA (2012, S. 152)

Eigenschaft	Nickel	Aluminium
Schmelztemperatur	1728 K ⁽¹⁾	933 K ⁽⁵⁾
Siedetemperatur	3003 K ⁽²⁾	2743 K ⁽⁵⁾
Dichte	$8,91 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ⁽²⁾	$2,70 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ⁽⁵⁾
Wärmeausdehnung	$13,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁽¹⁾	$23,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁽⁵⁾
Bravais-Kristallstruktur	kfz ⁽³⁾	kfz ⁽⁵⁾
Normalpotenzial	-0,25 V ⁽⁴⁾	-1,66 V ⁽⁶⁾

Reines Nickel ist passivierbar und bildet an der Umgebungsluft spontan eine Oxidschicht aus. Beim Auftreffen von Sauerstoffmolekülen auf der Nickeloberfläche werden diese durch Chemisorption festgehalten. Es entstehen Nickeloxid-Keime, welche so lange wachsen, bis die gesamte Oberfläche des reinen Metalles mit einer zusammenhängenden Schicht aus Nickel(II)-oxid (NiO) bedeckt ist. Durch die gleichzeitige Diffusion von Elektronen und Ni²⁺-Ionen über (Kationen-)Leerstellen an die Grenzfläche zwischen Nickel(II)-oxid und Umgebung kann die Oxidschicht, vor allem bei erhöhten Temperaturen, weiter nach außen wachsen. (MOORE 1977, S. 113 ff.)

Bei Standard-Temperatur ($T_0 = 298 \text{ K}$) und -Druck ($p_0 = 1,013 \text{ bar}$) beträgt die Dicke einer natürlich gewachsenen Nickeloxidschicht $0,4 \pm 0,2 \text{ nm}$ (MATHIEU ET AL. 1985,

S. 334). In feuchter Luft kommt es zusätzlich zur Adsorption von Hydroxylgruppen und von Wasser auf der Nickeloxidschichtoberfläche, wodurch Nickel auch in anderen Oxidationsstufen vorliegen kann (MORONEY ET AL. 1983, S. 1769).

Aluminium

Aluminium, dessen Werkstoffeigenschaften ebenfalls in Tabelle 2.2 aufgeführt sind, ist ein Leichtmetall. Dieses reagiert, bevorzugt in der Oxidationsstufe +3, mit Nichtmetallen, Metallen und Metalloxiden zum Teil in stark exothermen Reaktionen (HOLLEMAN ET AL. 2007, S. 1141). Auch mit Wasser kommt es zu einer exothermen Reaktion unter zusätzlicher Freisetzung von Wasserstoff (vgl. Abschnitt 5.2.1).

An der Umgebungsluft passiviert Aluminium und bildet eine festhaftende Oxidschicht aus, welche als Korrosionsschutz dient (OETTEL & SCHUMANN 2011, S. 817) und sich bei einer Beschädigung unmittelbar erneut bildet (HUNTER & FOWLE 1956, S. 482). Die Dicke natürlicher Oxidschichten, welche ohne zusätzliche Einwirkungen bei Standard-Temperatur entstanden sind, beträgt 1 bis 3 nm und für feuchte Luft bis zu 10 µm (OSTERMANN 2014, S. 223 f.). Nach ALTENPOHL & ZEIGER (1965, S. 844) setzen sich diese Oxidschichten, ausgehend vom Grundwerkstoff Aluminium, aus einer Sperrschicht und einer darüber liegenden Deckschicht zusammen. Die porenfreie Sperrschicht (ca. 1 bis 2 nm Dicke) besteht aus Aluminium(III)-oxid (Al_2O_3), wohingegen die poröse Deckschicht (ca. 5 nm bis 10 nm Dicke) zusätzliche kristalline Anteile an $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthalten kann (ALTENPOHL & ZEIGER 1965, S. 844). Das Schichtwachstum einer natürlichen Oxidschicht erfolgt durch die Diffusion von O^{2-} -Ionen durch die vorhandene Oxidschicht an die Grenzfläche zwischen (elementarem) Aluminium und Oxidschicht (MAIER ET AL. 2015, S. 261). Folglich wächst die Oxidschicht in Richtung des Grundwerkstoffs. Weiterhin kommt es in feuchter Luft zur Adsorption von Hydroxylgruppen und von Wasser auf der Deckschicht. Die Dicke der Schicht an auf der Deckschicht adsorbierten Hydroxylgruppen wird von MCCAFFERTY & WIGHTMAN (1998, S. 558) mit 0,7 nm angegeben.

Für die Anwendung des reaktiven Stoffsystems aus Nickel und Aluminium in der Fügetechnik ist Aluminium(III)-oxid von großer Wichtigkeit, da dieses eine Schmelztemperatur von 2326 K (OSTERMANN 2014, S. 216) besitzt, welche signifikant höher als die des elementaren Aluminiums ist. Zwar weist Nickel(II)-oxid eine vergleichbar hohe Schmelztemperatur von 2230 K (HAYNES 2017, S. 4–75) auf, jedoch spielt diese aufgrund des Reaktionsmechanismus (vgl. Abschnitt 3.3.2) eine untergeordnete Rolle.

2 Grundlagen

Nickelaluminide

Als Nickelaluminide werden die intermetallischen Phasen bzw. die Produkte des reaktiven Stoffsystems aus Nickel und Aluminium bezeichnet (Abbildung 2.2).

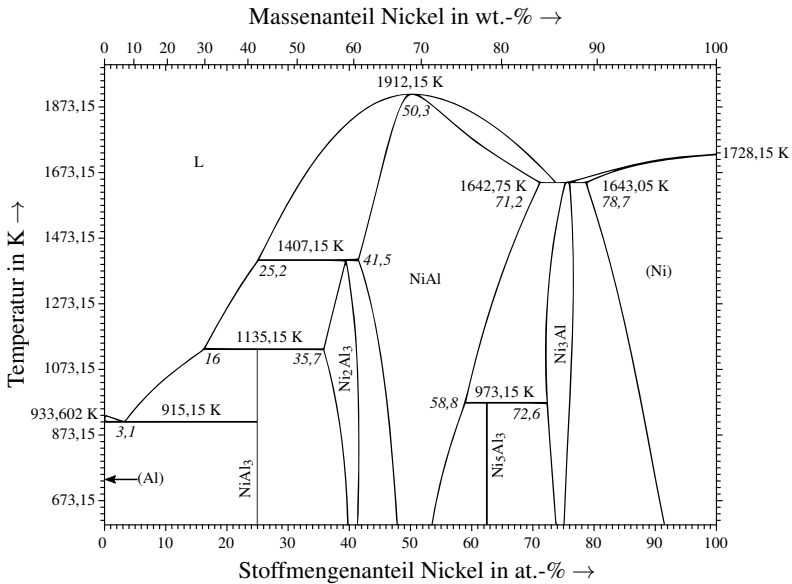


Abbildung 2.2: Phasendiagramm von Nickel und Aluminium nach CHEN ET AL. (2011, S. 194) und OKAMOTO (2019, S. 831) (kursive Angaben kennzeichnen den Stoffmengenanteil in at.-%)

Aufgrund ihrer vorteilhaften Werkstoffeigenschaften werden diese beispielsweise als Beschichtung für nickelbasierte Superlegierungen verwendet, deren Einsatztemperaturen oberhalb von 813 K (DONACHIE & DONACHIE 2008, S. 2 ff.) liegen. Bei Standard-Temperatur existieren die fünf thermodynamisch stabilen intermetallischen Phasen NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₅Al₃ und Ni₃Al. Den intermetallischen Phasen NiAl und Ni₃Al kommt eine besondere Bedeutung aufgrund ihrer guten mechanisch-technologischen Eigenschaften (SAUTHOFF 1995, S. 38 ff.) und ihrer geordneten Kristallstruktur (MIRACLE 1993, S. 649; DEY 2003, S. 248) zu. Die Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen sowie gegenüber Oxidation und Korrosion ist bei Nickelaluminiden auf die Ausbildung einer geschlossenen Deckschicht aus Al₂O₃ zurückzuführen, welche sich ab einem Aluminiumanteil von mindestens 20 wt.-% (MAIER ET AL. 2015, S. 481)

bildet. Folglich wird Ni_3Al mit einem Massenanteil von 13 wt.-% Aluminium vor allem zur Festigkeitssteigerung in Superlegierungen eingesetzt, während NiAl einen hochtemperaturbeständigen Strukturwerkstoff darstellt (LIU & KUMAR 1993, S. 38 ff.).

Die umfangreichen Untersuchungen des reaktiven Stoffsystems Ni + Al können einerseits mit den Werkstoffeigenschaften begründet werden. NiAl besitzt eine Schmelztemperatur von 1912 K (CHEN ET AL. 2011, S. 194), eine Dichte von $5,86 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ sowie eine Wärmeleitfähigkeit von $76 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ (LIU & KUMAR 1993, S. 40). Andererseits entstehen Nickelaluminide in einer stark exothermen Reaktion, wobei NiAl die höchste molare Reaktionsenthalpie $\Delta H_{r,m}$ aufweist (Abbildung 2.3⁵).

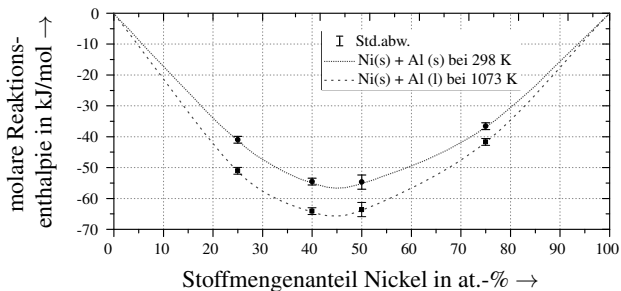


Abbildung 2.3: Darstellung der molaren Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils an Nickel nach CHRIFI-ALAOUI ET AL. (2004, S. 124)

2.3 Chemische Thermodynamik

2.3.1 Freie Enthalpie und Reaktionsenthalpie

Ein kennzeichnendes Merkmal von reaktiven Stoffsystemen ist die Selbsterhaltung der Reaktion. Diese Eigenschaft wird im Folgenden auf Basis der freien Enthalpie, der Standard-Reaktionsenthalpie sowie der adiabaten Reaktionstemperatur erläutert.

⁵ Für die intermetallische Phase Ni_5Al_3 wird in Abbildung 2.3 kein Wert angegeben, da diese sich in den Untersuchungen von CHRIFI-ALAOUI ET AL. (2004, S. 121) nicht homogen ausbildete.

2 Grundlagen

Eine für die chemische Thermodynamik zentrale Größe ist die *freie Enthalpie*, welche auch als Gibbs-Energie oder Gibbs'sche freie Enthalpie bezeichnet wird (ATKINS & PAULA 2012, S. 102). Änderungen der freien Enthalpie ΔG berechnen sich entsprechend den Änderungen der Enthalpie ΔH und der Entropie ΔS (CZESLIK ET AL. 2010, S. 68):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (2.5)$$

Die Bedeutung der freien Enthalpie für chemische Reaktionen liegt darin, dass diese bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck nur freiwillig verlaufen, wenn die freie Enthalpie minimiert wird (ATKINS & PAULA 2012, S. 104 f.). Für reaktive Stoffsysteme kann daraus geschlossen werden, dass selbsterhaltende Reaktionen nur freiwillig ablaufen, wenn sie mit einer Reduzierung der freien Enthalpie einhergehen.

Ein weiteres Kriterium für die Freiwilligkeit eines Prozesses bzw. einer chemischen Reaktion ist entsprechend dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, dass die Gesamtentropie zunimmt. Da reaktive Stoffsysteme auf irreversible Weise reagieren (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 57), was die Gesamtentropie erhöht, ist dieses Kriterium bei ihnen erfüllt. Außerdem muss gemäß der Gleichung (2.5) die Enthalpieänderung für eine freiwillige chemische Reaktion negativ sein oder zumindest kleiner als das Produkt aus der Temperatur und der Entropieänderung. Da eine ausgeprägte Energiefreisetzung in Form von Wärme charakteristisch für reaktive Stoffsysteme ist, kann festgehalten werden, dass die Reaktionen reaktiver Stoffsysteme freiwillig ablaufen.

Im Folgenden wird angenommen, dass die Volumenarbeit, auch bei Reaktionen von Gasen und Feststoffen (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 47 f.), sowie weitere Arten von Arbeit im Vergleich zur freigesetzten Wärme vernachlässigbar sind. Demnach bezeichnet die *molare Reaktionsenthalpie* $\Delta H_{r,m}$ die Reaktionsenergie, welche in Form von Wärme freigesetzt (oder aufgenommen) wird. Diese ist unabhängig vom Reaktionsmechanismus (-verlauf) und davon, ob Zwischenstufen vorliegen. Für eine exotherme Reaktion ist ihr Wert per Definition stets kleiner als Null. Häufig wird zur Beschreibung von reaktiven Stoffsystemen die *molare Standard-Reaktionsenthalpie* ΔH_f^0 angeführt. Diese Größe definiert die Reaktionsenthalpie, welche zur Bildung von 1 mol des Produktes bei Standard-Temperatur und -Druck notwendig ist. Die molare Standard-Reaktionsenthalpie kann entweder experimentell, beispielsweise mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie, oder theoretisch auf Basis des Satzes von Hess bestimmt werden (MORTIMER & MÜLLER 2007, S. 51 f.).

Für die Bildung eines einphasigen Produktes im festen Zustand unter der Annahme adiabater Bedingungen kann sie auch mithilfe der molaren Wärmekapazität C_p des Produktes berechnet werden (nach YI & MOORE (1990, S. 1160)):

$$\Delta H_f^0 = - \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(T) dT. \quad (2.6)$$

Ist die adiabate Reaktionstemperatur des reaktiven Stoffsystems gleich groß oder größer als die Schmelztemperatur des Produktes, müssen die vorhandenen festen und flüssigen Phasen des Produktes sowie die Phasenübergänge ebenfalls berücksichtigt werden, wodurch die Gleichung (2.6) selbst bei einer adiabaten Reaktion zwischen zwei Edukten komplex wird (HOLT & DUNMEAD 1991, S. 313).

2.3.2 Kriterien der Selbsterhaltung

Eine freiwillig ablaufende, irreversible und exotherme Reaktion ist jedoch nicht zwingend selbsterhaltend. Entscheidend ist, dass die freigesetzte Wärme größer ist als die gesamten Wärmeverluste durch Konvektion, Konduktion und Strahlung (SUBRAHMANYAM & VIJAYAKUMAR 1992, S. 6260). Ein empirischer Richtwert für die Bestimmung der Selbsterhaltung einer Reaktion ist (MUNIR 1988, S. 344):

$$\Delta H_f^0 / C_p(T_0) \geq 2000 \text{ K}. \quad (2.7)$$

Einen weiteren Richtwert bietet die *adiabate Reaktionstemperatur* T_{ad} , welche im Bereich der SHS ein fundamentales Charakteristikum reaktiver Stoffsysteme darstellt. Die Abschätzung dieser theoretischen Größe basiert in der Regel auf erweiterten Formen von Gleichung (2.6), welche zusätzliche Terme für die Bestimmung der temperaturabhängigen molaren Wärmekapazitäten oder Schmelzenthalpien enthalten (NAIBORODENKO ET AL. 1982, S. 910). Beim Vergleich der rechnerisch ermittelten Werte für die adiabate Reaktionstemperatur spielt die zugrunde gelegte Anfangstemperatur T_{st} der Edukte eine wichtige Rolle. Wird das reaktive Stoffsystem beispielsweise vorgeheizt ($T_{st} > T_0$), erhöht dies die adiabate Reaktionstemperatur (MOORE & FENG 1995a, S. 250) und die Gleichung (2.6) muss entsprechend angepasst werden.

2 Grundlagen

Ein häufig angeführtes, ebenfalls empirisches Kriterium für die Selbsterhaltung der Reaktion eines reaktiven Stoffsystems ist daher (MUNIR & ANSEMI-TAMBURINI 1989, S. 284)⁶:

$$T_{ad} \geq 1800 \text{ K.} \quad (2.8)$$

Bei den angegebenen Zahlenwerten handelt es sich um empirische Werte, welche auch Abweichungen, beispielsweise im Bereich der Halbleiter (SU ET AL. 2014), aufweisen. Da ferner Veränderungen der Reaktionsbedingungen (vgl. Abschnitt 2.4.2) trotz einer theoretisch ermittelten niedrigen adiabaten Reaktionstemperatur zu einer sich selbst erhaltenden Reaktion führen können, sind die Kriterien vor allem als Richtwerte zu verstehen. Eine alternative Möglichkeit ist die Definition eines Kriteriums auf Basis von thermodynamischen Betrachtungen des Wärmetransports. In dem von BOWEN & DERBY (1995, S. 3911) vorgeschlagenen Kriterium werden die adiabate Reaktionstemperatur, die Anfangstemperatur und die Aktivierungstemperatur T_{ig} des reaktiven Stoffsystems berücksichtigt:

$$\frac{(T_{ad} - T_{ig})}{(T_{ig} - T_{st})} \geq \frac{\bar{C}_{p, \text{Edukte}}}{\bar{C}_{p, \text{Produkte}}}. \quad (2.9)$$

Die Aktivierungstemperatur kennzeichnet hierbei die Temperatur, ab der das reaktive Stoffsystem in einer sich selbst erhaltenden Weise reagiert (vgl. Abschnitt 2.4.2). Die gemittelten molaren Wärmekapazitäten \bar{C}_p können auf Basis der entsprechenden Temperaturbereiche bestimmt werden (nach BOWEN & DERBY (1995, S. 3911)):

$$\bar{C}_{p, \text{Edukte}} = C_p(T_{ig}) - C_p(T_{st}), \quad (2.10)$$

$$\bar{C}_{p, \text{Produkte}} = C_p(T_{ad}) - C_p(T_{ig}). \quad (2.11)$$

Allerdings konnte die Gültigkeit des Ansatzes nach BOWEN & DERBY (1995, S. 3911) ebenfalls nicht für jedes reaktive Stoffsystem bestätigt werden, da die Partikelgröße als wichtige Einflussgröße in diesem nicht berücksichtigt wird.

Zusammenfassend erfüllen reaktive Stoffsysteme die Voraussetzungen für thermodynamisch freiwillig ablaufende Prozesse und reagieren darüber hinaus unter bestimmten Voraussetzungen selbsterhaltend. Jedoch benötigen sie immer einen (einmaligen) Energieeintrag, welcher nicht nur der Reaktionsaktivierung dient, sondern auch einen maßgeblichen Einfluss auf den resultierenden Reaktionsverlauf hat.

⁶ Dies ist eine Sekundärquelle. Das Kriterium basiert ursprünglich auf einer in kyrillischer Schrift verfassten russischsprachigen Veröffentlichung von MERZHANOV (1975).

2.4 Reaktionsaktivierung und -verlauf

2.4.1 Reaktionsmodi reaktiver Stoffsysteme

Bei reaktiven Stoffsystemen werden, unabhängig von der chemischen Reaktion oder dem Reaktionstyp (vgl. Abschnitt 2.2.3) und abhängig von der Art der Energieeinbringung, zwei grundsätzliche Reaktionsmodi unterschieden.

Ein lokal begrenzter bzw. theoretisch punktueller Energieeintrag initiiert den *Modus mit einer lokalen Reaktion*⁷ (Abbildung 2.4 a). Ausgehend vom Ort der Reaktionsaktivierung bildet sich eine räumlich begrenzte, zweidimensionale *Reaktionsfront* (engl.: *combustion wave*) aus (vgl. Position x_1), welche mit der Reaktionsfrontgeschwindigkeit durch das reaktive Stoffsystem fortschreitet. Diese ist jedoch nicht mit der Reaktionsgeschwindigkeit gleichzusetzen, welche zur Beschreibung der Reaktionskinetik verwendet wird. Die freigesetzte Reaktionsenthalpie führt fortwährend zur Reaktionsaktivierung angrenzender Bereiche, sodass die Reaktionsfront unter idealen Bedingungen erst endet, wenn alle Edukte in Produkte umgewandelt wurden. Eine Reaktionsaktivierung dieser Art kann beispielsweise mittels eines glühenden Wolframdrahtes (MOSSINO 2004, S. 322), eines Lasers (QIN ET AL. 2009, S. 227), einer elektrostatischen Entladung (GUNDUZ ET AL. 2014), einer Propanflamme (HADJIAFXENTI ET AL. 2013, S. 74) oder eines beschleunigten Projektils (MANUKYAN ET AL. 2012, S. 21029) erfolgen.

Die zweite Art der Energieeinbringung ist ein ganzheitlicher, homogener Energieeintrag in das gesamte reaktive Stoffsystem, welcher zu einer (theoretisch) simultanen Reaktion aller Edukte und dem *Modus mit einer ganzheitlichen Reaktion*⁸ führt (Abbildung 2.5 a). Die in der englischsprachigen Fachliteratur häufig verwendete Bezeichnung „thermal explosion“ ist zu vermeiden, da diese eine Ähnlichkeit mit Explosionen impliziert. Laut VARMA ET AL. (1998, S. 82) soll dadurch ausschließlich der charakteristische, starke Temperaturanstieg betont und keine Analogie zu einer Detonation mit einer Druckwelle hergestellt werden. Beispielhafte Arten zur Initiierung dieses Modus umfassen eine Erwärmung mittels eines Ofens, Halogenlampen (SYTSCHEV ET AL. 2017, S. 49), Mikrowellen (ROSA ET AL. 2013a, S. 2), Laser (MONAGHEDDU ET AL. 2002, S. 595)

⁷ In der englischsprachigen Fachliteratur wird dieser erste Modus auch als „propagating mode“ (MOORE & FENG 1995a, S. 244), „plane wave propagation mode“ (BISWAS & ROY 2004, S. 257), „mode of wave propagation“ (MERZHANOV 2004, S. 1779), „SHS mode“ (VARMA & LEBRAT 1992, S. 2179) etc. bezeichnet.

⁸ In der englischsprachigen Fachliteratur wird dieser zweite Modus auch als „simultaneous combustion mode“ (MOORE & FENG 1995a, S. 244), „volume CS“ (VARMA ET AL. 1998, S. 81) oder „thermal explosion“ (MUNIR & ANSELMINI-TAMBURINI 1989, S. 280; VARMA & LEBRAT 1992, S. 2179; BISWAS & ROY 2004, S. 257; ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 2) bezeichnet.

2 Grundlagen

sowie Induktion (ZHU ET AL. 2012, S. 51) oder eines elektrischen Stromflusses (SHT-EINBERG ET AL. 2010, S. 6112) für leitfähige reaktive Stoffsysteme. Diese Art der Reaktionsaktivierung eignet sich vor allem für reaktive Stoffsysteme, welche aufgrund einer vergleichsweise schwach exothermen Reaktion zu wenig Energie für eine stabile Reaktionsfront, die sich gleichmäßig fortbewegt, freisetzen (MUNIR 1988, S. 345).

Bei beiden Reaktionsmodi handelt es sich um idealisierte Grenzfälle. In der Praxis erfolgt ein Energieeintrag nicht punktuell, sondern stets in ein kleines Volumen, und es existieren Temperatur- oder Feldstärkegradienten. Als Resultat finden sich in der Wissenschaft und in der Industrie häufig Mischformen (MOORE & FENG 1995a, S. 248), die bei makroskopischer Betrachtung einem der beiden Reaktionsmodi zugeordnet werden können. Jedoch wurde auch festgestellt, dass sich der Reaktionsmodus auf die Mikrostruktur der Produkte auswirkt (MOORE & FENG 1995a, S. 265).

2.4.2 Temperaturprofil der Reaktion

Die Entstehung dieser Mikrostruktur sowie die Umwandlung der Edukte in Zwischenprodukte und Produkte werden maßgeblich durch den Verlauf der im reaktiven Stoffsystem vorliegenden Temperaturen beeinflusst. Im Bereich der SHS existieren vier wichtige, für die Reaktion charakteristische Temperaturen (MOORE & FENG 1995a, S. 248):

1. Die *Anfangstemperatur* T_{st} kennzeichnet die Temperatur des reaktiven Stoffsystems vor dem Energieeintrag. Normalerweise ist dies die Standard-Temperatur T_0 . Jedoch kann es erforderlich sein, ein reaktives Stoffsystem für eine selbsterhaltende Reaktion vorzuheizen (MORSI 2001, S. 4), sodass gilt $T_{st} > T_0$.
2. Sobald der durch die chemische Reaktion erzeugte Wärmefluss größer wird als die Wärmeverluste an die Umgebung, beginnt eine selbsterhaltende Reaktion, welche keines weiteren Energieeintrags bedarf. Die *Aktivierungstemperatur* T_{ig} kennzeichnet diesen Übergang (SUBRAHMANYAM & VIJAYAKUMAR 1992, S. 6260). Jedoch ist die Aktivierungstemperatur kein für ein reaktives Stoffsystem spezifischer, konstanter Wert (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 150).
3. Die während der Reaktion höchste messbare Temperatur wird als *maximale Reaktionstemperatur* T_c bezeichnet. Im Gegensatz zur adiabaten Reaktionstemperatur werden dabei Wärmeverluste berücksichtigt, wodurch die maximale Reaktionstemperatur um mehrere hundert Kelvin kleiner sein kann als die adiabate Reaktionstemperatur (MUNIR & ANSELMINI-TAMBURINI 1989, S. 287).

4. Die Annahme adiabater Bedingungen kann gemäß MORSI (2001, S. 2) durch die hohen Reaktionsraten gerechtfertigt werden. Demzufolge ist es bei einigen reaktiven Stoffsystemen (und einem minimierten Wärmeaustausch mit der Umgebung) möglich, dass die adiabate und die maximale Reaktionstemperatur identisch sind. Wichtig ist, dass die *adiabate Reaktionstemperatur* T_{ad} , im Gegensatz zu den drei zuvor beschriebenen Temperaturen, eine theoretische Größe (vgl. Abschnitt 2.3.1) ist und keine konstante Eigenschaft eines reaktiven Stoffsystems darstellt. Die adiabate Reaktionstemperatur ist abhängig von dem Reaktionsmodus (MORSI 2001, S. 3), den Partikelgrößen der Edukte (NAIBORODENKO ET AL. 1982, S. 911) und einem Vorheizen des reaktiven Stoffsystems (ROGACHEV & MUKASYAN 2015, S. 7). Ferner kann die adiabate Reaktionstemperatur gezielt herabgesetzt werden, wenn gleichartige Produkte zu den Edukten des reaktiven Stoffsystems hinzugefügt werden (VARMA & LEBRAT 1992, S. 2180).

Das zeitliche und räumliche Auftreten dieser vier Temperaturen sowie der gesamte Temperaturverlauf während der Reaktion werden in *Temperaturprofilen* veranschaulicht. Da deren Kenntnis zur Vermeidung von thermischen Schädigungen der Fügepartner essenziell ist, soll ihre Entstehung auf Basis der beiden Reaktionsmodi erläutert werden.

Im Modus mit einer lokalen Reaktion erfolgt ein räumlich begrenzter Energieeintrag in das reaktive Stoffsystem zum Start-Zeitpunkt t_{st} (Abbildung 2.4 a).

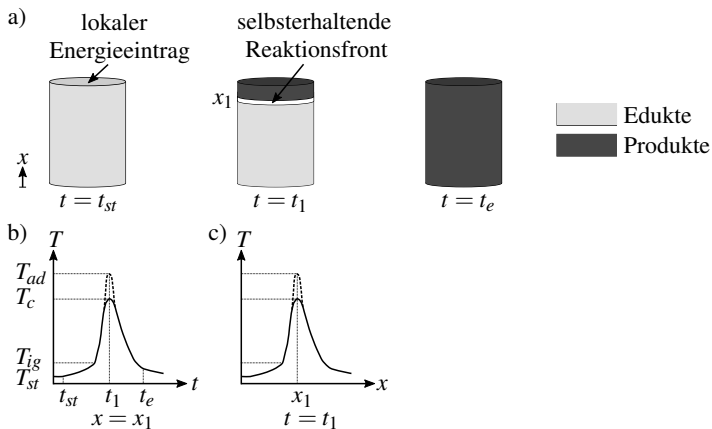


Abbildung 2.4: Darstellung des Modus mit einer lokalen Reaktion (a) nach MERZHANOV & BOROVINSKAYA (1975, S. 196) und MERZHANOV (1997, S. 2) und des zeitlichen (b) und räumlichen (c) Temperaturprofils

2 Grundlagen

Sobald die zylindrische Probe mit der Anfangstemperatur T_{st} die Aktivierungstemperatur T_{ig} erreicht hat, steigt die Temperatur aufgrund der freigesetzten Reaktionsenthalpie bis zur maximalen Reaktionstemperatur T_c (bzw. der adiabaten Reaktionstemperatur T_{ad}) stark an (b) und es bildet sich eine Reaktionsfront aus, welche sich entgegen der Raumkoordinate x durch die Probe bewegt. Wenn alle Edukte in Produkte umgewandelt sind, kühlt die Probe ab. Der End-Zeitpunkt t_e kennzeichnet einen Zeitpunkt während des Abkühlvorgangs, zu welchem ausschließlich Produkte vorliegen. Die sich ausbildende Reaktionsfront kann als Fläche beschrieben werden, welche in Abhängigkeit der Zeit und des Ortes selbsterhaltend durch das reaktive Stoffsystem mit der Reaktionsfrontgeschwindigkeit fortschreitet. Diese Abhängigkeiten spiegeln sich entsprechend im zeitlichen (b) und im räumlichen (c) Temperaturprofil wider.

Bei dem Modus mit einer ganzheitlichen Reaktion existieren vergleichbare Zusammenhänge im Bezug auf das zeitliche Temperaturprofil, jedoch auch essenzielle Unterschiede bezüglich des räumlichen Temperaturprofils und der Reaktionsfront. Ein gradientenfreier Energieeintrag in das gesamte Probenvolumen resultiert bei dem Modus mit einer ganzheitlichen Reaktion in einer homogenen Reaktion des reaktiven Stoffsystems (Abbildung 2.5 a). Zeitlich betrachtet (b) ergibt sich dasselbe Temperaturprofil wie beim zuvor beschriebenen Reaktionsmodus.

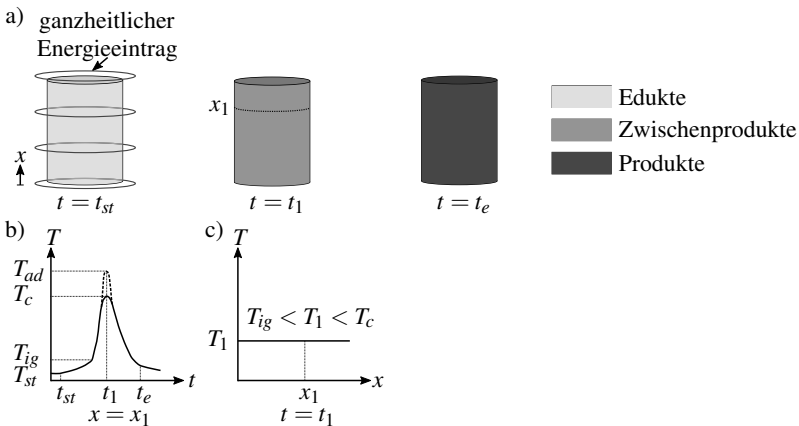


Abbildung 2.5: Darstellung des Modus mit einer ganzheitlichen Reaktion (a) nach ROGACHEV & MUKASYAN (2015, S. 3) und des zeitlichen (b) und räumlichen (c) Temperaturprofils

Die Temperatur ist bei dem Modus mit einer ganzheitlichen Reaktion an jedem Ort der Probe zu einem spezifischen Zeitpunkt t identisch. Somit werden zu Beginn die Aktivierungstemperatur T_{ig} und später die maximale Reaktionstemperatur T_c (bzw. die adiabate Reaktionstemperatur T_{ad}) an jedem Ort des reaktiven Stoffsystems (c) (theoretisch) jeweils zum gleichen Zeitpunkt erreicht. Bei dem Modus mit einer lokalen Reaktion trifft dies nur für die Anfangstemperatur vor dem Energieeintrag und für die vollständig abgekühlte Probe zu. Die sich bei diesem Reaktionsmodus ausbildende Reaktionsfront weist unter idealen Bedingungen nur eine zeitliche Abhängigkeit auf und umfasst das gesamte, reagierende Volumen. Folglich existiert für diesen Reaktionsmodus auch keine Reaktionsfrontgeschwindigkeit, sondern ausschließlich eine Reaktionsgeschwindigkeit.

Das Temperaturprofil eines reaktiven Stoffsystems, welches aus einem der beiden Reaktionsmodi resultiert, wird durch zahlreiche physikalische und chemische Prozesse beeinflusst: Wärmetransportvorgänge, Phasenumwandlungen der Edukte und Zwischenprodukte, das Verdampfen flüchtiger Verunreinigungen, chemische Haupt- und Nebenreaktionen, Kristallwachstum etc. (VARMA ET AL. 1998, S. 182 f.). Die Prozesse weisen sowohl eine zeitliche als auch eine räumliche Abhängigkeit auf. Folglich sind wesentliche Vorgänge in den entsprechenden Temperaturprofilen erkennbar, wodurch diese in charakteristische Bereiche unterteilt werden können.

2.4.3 Unterscheidung von Reaktionszonen

Bereiche, die durch spezifische Temperaturen gekennzeichnet sind und in denen gleiche physikalische und chemische Prozesse ablaufen, werden als *Reaktionszonen* bezeichnet. Diese ermöglichen nicht nur eine Einteilung und Interpretation von Temperaturprofilen, sondern bieten auch Erklärungsansätze für die Ausbildung der Werkstoffstruktur der Produkte, deren Qualität für eine hohe Verbundfestigkeit entscheidend ist. Die Bezeichnung *Werkstoffstruktur* stellt laut MERZHANOV (1988, S. 24) einen Oberbegriff dar und schließt folgende Unterbegriffe und Eigenschaften ein:

- die Makrostruktur (Homogenität, makroskopische Defekte etc.),
- die Mikrostruktur (Phasenordnung, Korngrößen, Verunreinigungen etc.) und
- die Kristallstruktur (Eigenschaften des Kristallgitters, Gitterdefekte etc.).

Nachfolgend wird anhand eines verallgemeinerten räumlichen Temperaturprofils und der sich ausbildenden Reaktionsfront erläutert, worin sich die einzelnen Reaktionszonen unterscheiden, welche physikalischen und chemischen Prozesse darin ablaufen und wie

2 Grundlagen

es zur Ausbildung der Werkstoffstruktur der Produkte kommt. Die Ausführungen gelten für selbsterhaltende Reaktionen mit einer stabilen Reaktionsfront⁹, welche mit einer konstanten Reaktionsfrontgeschwindigkeit fortschreitet (MERZHANOV 1988, S. 16).

In der *Reaktionszone I* („pre-flame zone“ nach MERZHANOV & BOROVIKSKAYA (2008, S. 244)) werden die Edukte zunächst durch Wärmeübertragung aus angrenzenden, bereits erwärmten oder reagierenden Bereichen aufgeheizt (Abbildung 2.6). Der fortwährende und intensive Austausch von Wärme mit und innerhalb dieser Reaktionszone resultiert in einem ausgeprägten Temperaturgradienten (MERZHANOV 2004, S. 1780). Es finden Aggregatzustandsänderungen (z. B. Schmelzen) der Edukte, die Ausbreitung der Schmelze (VARMA ET AL. 1998, S. 181) und Nebenreaktionen, jedoch noch nicht die Hauptreaktion(en) des reaktiven Stoffsystems, statt (MERZHANOV 2004, S. 1780).

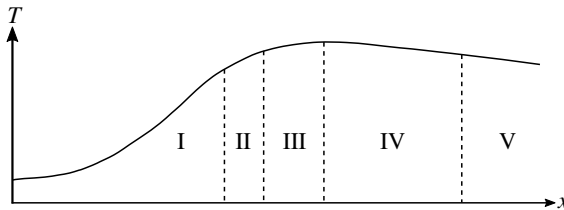


Abbildung 2.6: Einteilung eines räumlichen Temperaturprofils in Reaktionszonen nach MERZHANOV & BOROVIKSKAYA (2008, S. 244) und VARMA ET AL. (1998, S. 181)

Die *Reaktionszone II* („zone of main heat release“ nach MERZHANOV & BOROVIKSKAYA (2008, S. 244)) ist durch eine sehr hohe Wärmefreisetzung aufgrund der ablaufenden chemischen Hauptreaktion(en) gekennzeichnet (MERZHANOV 1997, S. 9). Durch diese verdampfen vorhandene Verunreinigungen (VARMA ET AL. 1998, S. 181). Zu große Wärmeverluste an die Umgebung oder angrenzende Bereiche können allerdings zum Erliegen der selbsterhaltenden Reaktion führen (MERZHANOV 2004, S. 1780). Es entstehen erste Zwischenprodukte (VARMA ET AL. 1998, S. 181). Die Ausbildung der Produkte und von deren finaler Werkstoffstruktur erfolgt nach Abschluss der chemischen Reaktionen in den nachgelagerten Reaktionszonen (MERZHANOV 1996, S. 223).

⁹ Diese Reaktionsfront ist dem Modus mit einer lokalen Reaktion zuzuordnen. Nach Auffassung der Autorin können die Zusammenhänge allerdings auch auf eine Reaktionsfront im Modus mit einer ganzheitlichen Reaktion übertragen werden, da gemäß MERZHANOV (1996, S. 223) Reaktionszonen das gesamte Probenvolumen einnehmen können und dann nicht mehr als Reaktionszonen, sondern als (zeitliche) Reaktionsstufen zu begreifen sind.

Das Vorhandensein der *Reaktionszone III* („zone of delayed combustion“ oder „after-burning zone“ nach MERZHANOV & BOROVIKSKAYA (2008, S. 244)) hängt von den chemischen Hauptreaktionen der Reaktionszone II ab. Sind diese noch nicht vollständig beendet (MERZHANOV 2004, S. 1780), verbreitert sich das Temperaturprofil um diesen zusätzlichen Bereich (MERZHANOV 2006, S. 38). Chemische Hauptreaktionen finden ausschließlich in den Reaktionszonen II und III statt (MERZHANOV 1997, S. 9).

Für die Werkstoffstruktur der Produkte ist die *Reaktionszone IV* („zone of structure formation“ nach MERZHANOV & BOROVIKSKAYA (2008, S. 244)) besonders maßgeblich. Diese wird durch zahlreiche physikalisch-chemische Prozesse während des beginnenden Abkühlvorgangs geprägt (MERZHANOV 2004, S. 1780), wie beispielsweise Aggregatzustandsänderungen, Kornwachstum und (Re-)Kristallisation.

In der letzten *Reaktionszone V* („cooling zone“ nach MERZHANOV & BOROVIKSKAYA (2008, S. 244)) wird die Werkstoffstruktur des Produktes durch das Abkühlen finalisiert (MERZHANOV 2004, S. 1780). Die Abkühlrate stellt hierbei eine entscheidende Einflussgröße dar. Ein zu schnelles Abkühlen, welches auch als *Quenchen* bezeichnet wird, verhindert beispielsweise das Ausheilen von Defekten in der Kristallstruktur und führt zu einer Werkstoffstruktur, welche nicht der des ursprünglich angestrebten Produktes entspricht (MERZHANOV 1996, S. 224). Im Hinblick auf die Untersuchung des Reaktionsmechanismus, die Ausbildung von Werkstoffstrukturen sowie deren gezielte Beeinflussung ist Quenchen jedoch oft eine zielführende und häufig praktizierte Vorgehensweise (MERZHANOV & ROGACHEV 1992, S. 946 ff.).

Zusammenfassend stellt die Art des Energieeintrags eine wichtige Möglichkeit dar, das Reaktionsverhalten eines reaktiven Stoffsystems und die Werkstoffstruktur der Produkte zu beeinflussen. Die Nutzung von Mikrowellen zur Initiierung der exothermen Reaktionen reaktiver Stoffsysteme, wie sie in dieser wissenschaftlichen Arbeit erforscht wird, ist ein vielversprechender Ansatz. Die dafür erforderlichen wesentlichen Grundlagen im Bereich der Hochfrequenztechnik werden nachfolgend erläutert.

2.5 Elektromagnetische Felder und Wellen

2.5.1 Ausbreitung elektromagnetischer Wellen

Gemäß der Richtlinie ITU-R V.431-8 der Internationalen Fernmeldeunion (engl.: International Telecommunication Union; ITU) werden elektromagnetische Wellen nach dem Schema $0,3 \cdot 10^k$ Hz bis $3 \cdot 10^k$ Hz in verschiedene Frequenzbereiche und Wellen-

2 Grundlagen

längen unterteilt, wobei κ die Bandnummer kennzeichnet und es gilt, dass $\kappa \in K$ mit $K = \{-1, 0, 1, \dots, 14, 15\}$. Von einer Verwendung von Buchstaben für die Frequenzbänder, wie sie in der Literatur ebenfalls üblich ist, rät die ITU aufgrund eines fehlenden Standards ab (ITU-R V.431-8, S. 3). Die sogenannten ISM-Frequenzbänder (von engl.: industrial, scientific, and medical) sind Frequenzbereiche, welche im kommerziellen, wissenschaftlichen und medizinischen Bereich Einsatz finden (GUSTRAU 2011, S. 16). Zu diesen zählen auch Mikrowellen, welche einen Frequenzbereich von 300 MHz bis 300 GHz ($\kappa = 9, 10, 11$) umfassen (DETLEFSEN & SIART 2012, S. 5).

Zur Beschreibung elektromagnetischer Felder und Wellen werden sechs Feldgrößen verwendet, welche im allgemeinsten Fall Funktionen der Zeit sowie der drei Raumkoordinaten sind (FULLER 1974, S. 28). Dies sind (DIN 1324-1):

- die elektrische Feldstärke E ,
- die elektrische Flussdichte D ,
- die Stromdichte J ,
- die Raumladungsdichte ρ ,
- die magnetische Flussdichte B und
- die magnetische Feldstärke H .

Die elektromagnetischen Feldgrößen bzw. die elektrischen und magnetischen Feldanteile werden mittels der vier *Maxwell'schen Gleichungen* verknüpft. Diese ermöglichen eine Beschreibung elektromagnetischer Felder und Wellen und bilden die Grundlage der elektromagnetischen Feldtheorie (vgl. Anhang A.1).

Das Ausbreitungsverhalten elektromagnetischer Wellen wird durch *Wellengleichungen* definiert, welche sich aus der Lösung der Maxwell'schen Gleichungen ergeben. Da diese jedoch sechs unbekannte Feldgrößen enthalten, bedarf es zusätzlicher Gleichungen und Randbedingungen. Hierbei handelt es sich um die *Materialgleichungen*, welche im Abschnitt 2.5.2 erläutert werden. Diese Gleichungen spiegeln wider, dass die Eigenschaften elektromagnetischer Felder und die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen maßgeblich von dem Medium, in dem sie existieren, sowie von dessen Werkstoffeigenschaften abhängen. Für eine mathematische Herleitung der Wellengleichungen wird auf MEYER & POTTEL (1969, S. 12 ff.) und FULLER (1974, S. 28 ff.) verwiesen.

2.5 Elektromagnetische Felder und Wellen

Nachfolgend werden die Eigenschaften von elektromagnetischen Wellen in einem verlustlosen Medium, wie beispielsweise Vakuum oder Luft¹⁰, zusammengefasst (nach MEYER & POTTEL (1969, S. 12 ff.) und FULLER (1974, S. 33)):

- Elektromagnetische Wellen benötigen zur Ausbreitung keine leitfähige Materie.
- Es existiert keine Feldkomponente in Ausbreitungsrichtung.
- Das elektrische Feld (\vec{E}) steht senkrecht zum magnetischen Feld (\vec{H}) und beide Felder stehen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung.
- Das elektrische und das magnetische Feld sind gleichphasig.

Diese Eigenschaften beschreiben eine *ebene Welle*, welche in einem kartesischen Koordinatensystem die einfachste Form einer elektromagnetischen Welle darstellt (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. B3). Da es weder elektrische noch magnetische Feldanteile in Ausbreitungsrichtung z gibt, wird die Welle außerdem als *transversal-elektromagnetische Welle (TEM-Welle)* bezeichnet (Abbildung 2.7). Aufgrund der Zeitabhängigkeit der Feldanteile kann auch nur eine zeitabhängige Veranschaulichung erfolgen.

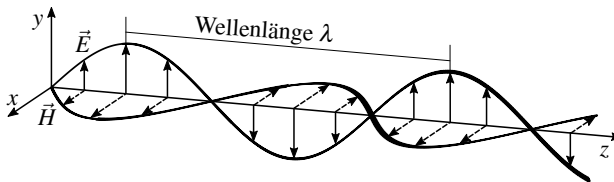


Abbildung 2.7: Fortschreiten einer elektromagnetischen Welle in einem verlustlosen Medium nach MEYER & POTTEL (1969, S. 14) für einen bestimmten Zeitpunkt

Die elektrischen Feldkomponenten dieser TEM-Welle schwingen nur innerhalb einer Ebene in positive und negative Koordinatenrichtung. Dieses Verhalten wird als *lineare Polarisation* und die elektromagnetische Welle als *linear polarisiert* bezeichnet. Entscheidend für die *Art der Polarisation* (linear, zirkular, elliptisch) ist die Richtung der elektrischen Feldstärkevektoren. (GUSTRAU 2011, S. 51 ff.)

¹⁰ Im Bezug auf elektromagnetische Wellen kann Luft wie ein Vakuum behandelt werden (FULLER 1974, S. 31). In der Realität ist Materie jedoch stets verlustbehaftet (MEYER & POTTEL 1969, S. 13).

2 Grundlagen

In einem verlustlosen Medium breiten sich elektromagnetische Wellen der Frequenz f mit Vakuumlichtgeschwindigkeit ($c_0 = 299.792.458 \text{ m/s} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$) aus. Die Wellenlänge wird als *Freiraumwellenlänge* λ_0 bezeichnet (GUSTRAU 2011, S. 16):

$$\lambda_0 = \frac{c_0}{f}. \quad (2.12)$$

Die mit einer elektromagnetischen Welle transportierte Energie bzw. die pro Flächeninhalt transportierte Leistung kann für jeden Raum- und Zeitpunkt mittels eines Vektorproduktes bestimmt werden (PAUL & PAUL 2019, S. 476), welches als *Poynting-Vektor* \vec{S} definiert ist (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. B4):

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}. \quad (2.13)$$

Eine weitere, wichtige Größe, welche sich aus den Feldkomponenten ergibt, ist der *Feldwellenwiderstand* Z_F (ZINKE 2000b, S. 146):

$$Z_F = \frac{E_y}{H_x}. \quad (2.14)$$

Dieser ist für eine TEM-Welle ausschließlich eine Werkstoffeigenschaft des Mediums. Für ein verlustloses Medium ergibt sich der sogenannte *Feldwellenwiderstand des freien Raumes* Z_{F0} als physikalische Konstante zu $Z_{F0} = 120 \cdot \pi \Omega$ (ZINKE 2000b, S. 146). In verlustbehafteten Medien kommt es jedoch zur Interaktion der elektromagnetischen Felder bzw. Wellen mit der Materie. Daher ist es wichtig, für das Medium charakteristische Größen einzuführen und diese mit den Feldgrößen zu verknüpfen.

2.5.2 Materialgleichungen und Werkstoffeigenschaften

Die Wechselwirkungen der Feldanteile mit Materie werden durch die Permeabilität μ , die Permittivität ϵ und die elektrische Leitfähigkeit σ definiert. Diese stellen einen wesentlichen Bestandteil der *Materialgleichungen* dar, welche die Feldgrößen zueinander in Beziehung setzen (nach MEINKE & GUNDLACH (1986, S. B3)):

$$\mathbf{B} = \mu \cdot \mathbf{H} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \mathbf{H}, \quad (2.15)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \cdot \mathbf{E} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \mathbf{E}, \quad (2.16)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \cdot \mathbf{E}. \quad (2.17)$$

Die *Permeabilität* μ verknüpft die magnetische Flussdichte \mathbf{B} und die magnetische Feldstärke \mathbf{H} und kennzeichnet die Reaktion eines Werkstoffes auf die magnetische Feldkomponente (GUPTA & LEONG 2007, S. 29). Sie setzt sich wiederum zusammen

aus der magnetischen Feldkonstante μ_0 und der Permeabilitätszahl μ_r . Erstere ist eine physikalische Konstante ($\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ V} \cdot \text{s} / (\text{A} \cdot \text{m})$) und dem Vakuum zugewiesen (POZAR 2012, S. 7). Die Permeabilitätszahl hingegen steht für die Magnetisierbarkeit der Materie (GUSTRAU 2011, S. 33) und ist eine Werkstoffeigenschaft. Für Vakuum gilt, dass $\mu_r = 1$, und für Luft, dass $\mu_r = 1,00000035$ ist (STINY 2018, S. 104).

Die *Permittivität* ε koppelt die elektrische Flussdichte \mathbf{D} an die elektrische Feldstärke \mathbf{E} und beschreibt die Reaktion eines Dielektrikums auf die elektrische Feldkomponente (GUPTA & LEONG 2007, S. 26). *Dielektrika* sind elektrisch isolierende Stoffe (NIEDRIG & STERNBERG 2012, S. B133), welche keine oder nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen und elektrisch polarisierbar sind (PAUL & PAUL 2019, S. 133). Letzteres bedeutet, dass durch ein elektrisches Feld im Dielektrikum elektrische Ladungen verschoben werden (DETLEFSEN & SIART 2012, S. 13), wodurch elektrische Dipole und Dipolmomente entstehen. Die Erzeugung dieser elektrischen Dipolmomente sowie deren Vergrößerung werden als *elektrische Polarisation* bezeichnet (DOBRINSKI ET AL. 2010, S. 254). Demzufolge wird die Permittivität als Maß für die elektrische Polarisierbarkeit eines Werkstoffes in einem elektrischen Feld definiert (GUPTA & LEONG 2007, S. 26 f.). Analog der Permeabilität ist die Permittivität ein Produkt aus einer physikalischen Konstante und einer Werkstoffeigenschaft. Der erste Faktor, die elektrische Feldkonstante, ist eine dem Vakuum zugeordnete physikalische Konstante ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s} / (\text{V} \cdot \text{m})$) (POZAR 2012, S. 7). Der zweite Faktor ist die Permittivitätszahl ε_r , welche frequenz- (GUSTRAU 2011, S. 29) und temperaturabhängig (PAUL & PAUL 2019, S. 137) ist. Für Vakuum ist die Permittivitätszahl grundsätzlich $\varepsilon_r = 1$ und für Luft beträgt sie bei 293 K $\varepsilon_r = 1,006$ (STINY 2018, S. 85).

Die dritte Materialgleichung ist auch als *Ohm'sches Gesetz* bekannt. In der entsprechenden Gleichung (2.17) verbindet die elektrische Leitfähigkeit σ , welche eine feldunabhängige Werkstoffeigenschaft darstellt (MEYER & POTTEL 1969, S. 6), die Stromdichte \mathbf{J} mit der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} . Im Bezug auf die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen kann mittels der vorgestellten Werkstoffeigenschaften die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer ebenen Welle c_{Welle} bestimmt werden (FULLER 1974, S. 31):

$$c_{\text{Welle}} = (\varepsilon \cdot \mu)^{-1/2} = (\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \mu_0 \cdot \mu_r)^{-1/2}. \quad (2.18)$$

Für Vakuum errechnet sich somit die Vakuumlichtgeschwindigkeit aus der elektrischen und der magnetischen Feldkonstante ($\mu_0 \cdot \varepsilon_0 \cdot c_0^2 = 1$). Insbesondere für technische Anwendungen ist das Verhalten von elektromagnetischen Wellen in unterschiedlichen Medien und an deren Grenzflächen von großer Relevanz.

2.5.3 Verhalten von Mikrowellen an Grenzflächen

Für die nachfolgenden Ausführungen wird eine linear polarisierte, ebene Welle, die in einem Medium 1 existiert, angenommen. Diese trifft auf eine planare Grenzfläche, welche das Medium 1 von einem Medium 2 trennt. In Abhängigkeit der Eigenschaften der beiden Medien kommt es zu unterschiedlichen Ausbreitungsverhalten. Die mathematischen Herleitungen der zugehörigen Wellengleichungen und Feldkomponenten werden von VLCEK (2000, S. 284 ff.) und DETLEFSEN & SIART (2012, S. 164 ff.) behandelt. Die *Ausbreitungserscheinungen* werden wie folgt zusammengefasst:

- *Reflexion*: Eine ebene Welle wird an der Grenzfläche entsprechend dem Reflexionsgesetz vollständig reflektiert (*Totalreflexion*), wenn gilt, dass $\epsilon_{r1} \ll \epsilon_{r2}$. Eine Totalreflexion entsteht auch für $\sigma_1 = 0$ und $\sigma_2 \rightarrow \infty$ (VLCEK 2000, S. 286).
- *Transmission*: Die ebene Welle kann sich im Medium 2 als transmittierte ebene Welle ausbreiten und ihre Ausbreitungsrichtung bleibt erhalten.
- *Brechung*: Beim Eintritt in das Medium 2, welches vom Medium 1 abweichende Werkstoffeigenschaften aufweist ($\epsilon_{r1} < \epsilon_{r2}$ (GUSTRAU 2011, S. 58)), ändern sich die Ausbreitungsrichtung und -geschwindigkeit der ebenen Welle gemäß dem Brechungsgesetz (MEINKE & GUNDLACH 1992, S. H4). Die ebene Welle wird im Medium 2 als transmittiert gebrochene Welle bezeichnet.
- *Streuung*: Weist das Medium 2 räumlich unterschiedliche Eigenschaften (*inhomogenes Medium*) oder die Grenzfläche eine gewisse Rauheit auf (MEINKE & GUNDLACH 1992, S. H5 f.), wird die ebene Welle ungeachtet des Reflexions- bzw. Brechungsgesetzes in verschiedenste Richtungen gestreut.
- *Dämpfung*: Verringert sich die Amplitude der ebenen Welle im Medium 2 aufgrund von dessen Eigenschaft, liegt eine Dämpfung vor (GUSTRAU 2011, S. 59).
- *Beugung*: Diese Ausbreitungserscheinung tritt auf, wenn es sich bei der Grenzfläche nicht um den Übergang vom Medium 1 in das Medium 2, sondern um ein undurchlässiges Hindernis handelt. Gebeugte elektromagnetische Wellen können sich auch in die Bereiche hinter dem Hindernis ausbreiten, welche durch dieses abgeschirmt werden. (MEINKE & GUNDLACH 1992, S. H5 f.)

Die aufgeführten Ausbreitungserscheinungen stellen theoretische Grenzfälle dar, welche sich in der Realität stets überlagern. So wird eine senkrecht auf die Grenzfläche einfallende ebene Welle beispielsweise teilweise reflektiert und transmittiert (Abbildung 2.8).

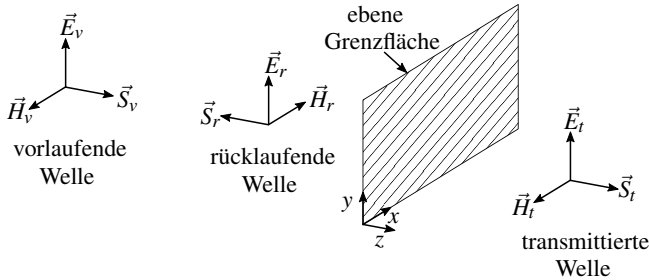


Abbildung 2.8: Darstellung der reflektierten (Index r) und transmittierten (Index t) Anteile einer ebenen Welle (Index v) im Falle eines senkrechten Auftreffens auf eine planare Grenzfläche nach GUSTRAU (2011, S. 54)

Dadurch ergeben sich eine transmittierte sowie eine reflektierte (rücklaufende) Welle, welche, wie auch die vorlaufende ebene Welle, durch die Feldstärkevektoren und den Poynting-Vektor definiert sind. Zur Bestimmung der transmittierten und reflektierten Feldstärke dienen der *Transmissions- d* und der *Reflexionsfaktor r* (KARK 2018, S. 96):

$$d = \frac{E_t}{E_v} \quad \text{und} \quad r = \frac{E_r}{E_v}. \quad (2.19)$$

Eine weitere Besonderheit einer vorlaufenden und einer ungedämpft reflektierten Welle mit entgegengesetzten Ausbreitungsrichtungen ist, dass es zu einer *Interferenz* der Wellen nach dem Superpositionsprinzip im Medium 1 kommt. Es entsteht eine sogenannte *stehende Welle*. Diese besitzt eine ortsfeste Schwingung mit einer Amplitude zwischen Null und dem Maximalwert (DOBRINSKI ET AL. 2010, S. 428). Orte, an denen die Amplitude dem Wert Null entspricht, werden als *Knoten*, und Orte mit (betragsmäßig) maximaler Amplitude als *Bäuche* definiert (NIEDRIG & STERNBERG 2012, S. B226). Demzufolge existieren ortsfeste Knoten und Bäuche der elektrischen und magnetischen Feldstärke, wobei sich die elektrische Feldstärke an einem Ort aus der Addition der elektrischen Feldkomponenten der vor- und rücklaufenden Welle ergibt (FULLER 1974, S. 48). Zwei aufeinanderfolgende Knoten oder Bäuche sind stets eine halbe Wellenlänge ($\lambda/2$) voneinander entfernt (DOBRINSKI ET AL. 2010, S. 429).

Eine Ausbreitungserscheinung im weiteren Sinne ist eine vollständige oder teilweise *Absorption* der ebenen Welle in einem verlustbehafteten, dielektrischen Medium 2. Kommt es in diesem zu einer Energieaufnahme und -umwandlung (z. B. in Wärme), wird die Energie der ebenen Welle reduziert (MEINKE & GUNDLACH 1992, S. H5). Die Ursache für diese Reduktion sind Wechselwirkungen der elektromagnetischen Welle mit

2 Grundlagen

den Molekülen, Ionen und Elektronen. Die unterschiedlichen Wechselwirkungsarten, welche durch elektrische Polarisierung hervorgerufen werden, werden in dieser Arbeit als *elektrische Polarisationsmechanismen*¹¹ bezeichnet.

Für Dielektrika und Mikrowellen mit Frequenzen oberhalb von 0,5 GHz wird der Orientierungspolarisation die größte Bedeutung beigemessen (METAXAS & MEREDITH 2008, S. 11), jedoch stellt auch die Grenzflächenpolarisation (METAXAS & MEREDITH 2008, S. 20) eine wichtige Interaktion des elektrischen Feldes mit Materie dar. Diese beiden elektrischen Polarisationsmechanismen sowie der Einfluss des magnetischen Feldes von Mikrowellen auf Dielektrika (*magnetische Polarisationsmechanismen*) werden im Abschnitt 2.5.4 vorgestellt. Die Wechselwirkungen von Mikrowellen und elektrisch leitfähigen Werkstoffen und die zugehörigen *elektrischen* und *magnetischen Verlustmechanismen* werden im Abschnitt 3.4.1 thematisiert.

Im Rahmen der Absorption einer ebenen Welle gilt es auch zu klären, wie weit diese in das Medium 2 eindringt. Durch die Dämpfung, welche eine ebene Welle stets in einem verlustbehafteten Medium erfährt, ergibt sich eine endliche Eindringtiefe. Zur Beschreibung dieser werden die komplexen Formen der Permittivitäts- ϵ_r^* und der Permeabilitätszahl μ_r^* benötigt (DIN 1324-2, S. 6):

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r'' , \quad (2.20)$$

$$\mu_r^* = \mu_r' - j \cdot \mu_r'' . \quad (2.21)$$

Hierbei stehen ϵ_r' und μ_r' für die Realteile der komplexen Permittivität bzw. Permeabilität, ϵ_r'' und μ_r'' in gleicher Weise für die Imaginärteile und j kennzeichnet die imaginäre Einheit. Die Imaginärteile ϵ_r'' und μ_r'' werden auch als elektrischer und magnetischer Verlustfaktor bezeichnet (METAXAS & MEREDITH 2008, S. 8 ff.). Diese beinhalten die zuvor erwähnten Polarisations- und Verlustmechanismen.

Die Dämpfung α einer ebenen Welle ist, unter Berücksichtigung der Kreisfrequenz ω ($\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$), definiert als (nach METAXAS & MEREDITH (2008, S. 79)):

$$\alpha = \omega \cdot \left(\frac{\epsilon_r' \cdot \epsilon_0 \cdot \mu_r' \cdot \mu_0}{2} \right)^{1/2} \cdot \left[\left(1 + (\epsilon_r'' / \epsilon_r')^2 \right)^{1/2} - 1 \right]^{1/2} . \quad (2.22)$$

¹¹ Aufgrund der Mehrdeutigkeit der in der Literatur und im Bereich der Hochfrequenztechnik verwendeten Begriffe *Polarisation* und *Polarisationsarten* wird für diese Arbeit ein abweichender Begriff festgelegt.

Bei der Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle muss zwischen den elektrischen und magnetischen Feldkomponenten unterschieden werden sowie ferner, ob es sich um ein Dielektrikum oder um einen elektrisch leitfähigen Werkstoff handelt. Die Eindringtiefe des elektrischen Feldes d_e beschreibt den Abstand zur Grenzfläche im Medium 2, an dem die elektrische Feldstärke auf den Wert $1/e$ (ca. 36,8 %) im Bezug auf ihren ursprünglichen Wert reduziert wurde (METAXAS 1996, S. 45):

$$d_e = 1/\alpha. \quad (2.23)$$

Für einen elektrisch leitfähigen Werkstoff gilt, dass $\epsilon_r''/\epsilon_r' \gg 1$ und für ein Dielektrikum, dass $\epsilon_r''/\epsilon_r' \ll 1$ ist, wodurch die Dämpfung angenähert für elektrisch leitfähige Werkstoffe α_L und für Dielektrika α_D lautet (METAXAS & MEREDITH 2008, S. 79 f.):

$$\alpha_L \approx \left(\frac{\omega^2 \cdot \epsilon_r'' \cdot \epsilon_0 \cdot \mu_r' \cdot \mu_0}{2} \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad \alpha_D \approx \frac{\omega}{2} \cdot \left(\frac{\epsilon_0 \cdot \mu_r' \cdot \mu_0}{\epsilon_r'} \right)^{1/2} \cdot \epsilon_r''. \quad (2.24)$$

Die Eindringtiefe des magnetischen Feldes d_m in einen elektrisch leitfähigen Werkstoff ergibt sich unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Widerstands ρ_e mit $1/\rho_e = \sigma = \epsilon_r'' \cdot \epsilon_0 \cdot \omega$ und $\mu = \mu_r'$ (METAXAS & MEREDITH 2008, S. 79) in der Berechnung der Dämpfung α_L (Gleichung (2.24)) zu folgender Berechnungsformel (ZINKE 2000a, S. 92):

$$d_m = \sqrt{\frac{2 \cdot \rho_e}{\omega \cdot \mu_0 \cdot \mu_r}} = \sqrt{\frac{2}{\omega \cdot \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \sigma}}. \quad (2.25)$$

Die Größen d_e und d_m werden mit Bezugnahme auf den Skin-Effekt auch als *Skin-Tiefe* bezeichnet. Der *Skin-Effekt* kennzeichnet das Phänomen, dass es in stromdurchflossenen, elektrisch leitfähigen Werkstoffen bei hohen Frequenzen zu einer Stromverdrängung an die Werkstoffoberfläche kommt, wodurch der Stromfluss nur noch in einem schmalen Bereich unterhalb der Oberfläche stattfindet (JOHNSON & GRAHAM 2003, S. 58). Die Dicke dieses Bereichs entspricht der Skin-Tiefe. Da dem Stromfluss jedoch auf diese Weise ein verringerter Querschnitt zur Verfügung steht, kommt es zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands nach dem Ohm'schen Gesetz (STINY 2018, S. 350) und folglich zur starken Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme. Ursächlich für die Stromverdrängung im Inneren des Werkstoffs ist, dass durch die elektrische Feldkomponente elektrische Ströme induziert werden. Diese führen zur Ausbildung eines magnetischen Feldes, welches dem externen magnetischen Feld entgegen gerichtet ist und die Elektronen nach außen drängt (MISHRA & SHARMA 2016b, S. 85 ff.).

2.5.4 Erwärmung mittels Mikrowellen

Der Skin-Effekt und die elektrischen Polarisationsmechanismen stellen verlustbehaftete Interaktionen von Mikrowellen mit Materie dar, die zu einer Reduktion der Energie der elektromagnetischen Welle führen. Da sie sowie die im Folgenden beschriebenen Wechselwirkungen jedoch von der Feldkomponente abhängen, muss zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld unterschieden werden. Zwei wichtige Größen zur Charakterisierung des Verlusts elektrischer Energie bzw. magnetischer Feldenergie (MEYER & POTTEL 1969, S. 5 ff.) sind der *Permittivitäts-Verlustfaktor*¹² $\tan \delta_\epsilon$ und der *Permeabilitäts-Verlustfaktor* $\tan \delta_\mu$. Die Größen sind ein Maß dafür, wie viel Energie der Feldanteile in Wärme umgewandelt wird (DIN 1324-2, S. 6):

$$\tan \delta_\epsilon = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad \text{und} \quad \tan \delta_\mu = \frac{\mu_r''}{\mu_r'}. \quad (2.26)$$

Für die Interaktionen von dielektrischen Werkstoffen mit Mikrowellen existieren zwei wesentliche *elektrische Polarisationsmechanismen*. Bei der *Orientierungspolarisation* bewirkt ein elektrisches Feld, dass sich statistisch verteilte elektrische Dipole parallel zu diesem ausrichten (GUPTA & LEONG 2007, S. 37). Während der frequenzabhängigen Umorientierung der Moleküle kommt es zu Kollisionen und Reibung, welche eine Energiefreisetzung in Form von Wärme und somit eine Erwärmung des Mediums selbst bewirken. Die *Grenzflächen- oder Maxwell-Wagner-Polarisation* kennzeichnet die Anhäufung elektrischer Ladungen an Grenzflächen innerhalb des Dielektrikums (METAXAS & MEREDITH 2008, S. 17 f.). Solche Grenzflächen liegen beispielsweise durch Werkstoffdefekte oder Grenzflächen zwischen dem Dielektrikum und Verunreinigungen vor (GUPTA & LEONG 2007, S. 38). Es entstehen elektrische Dipole, welche wie bei der Orientierungspolarisation frequenzabhängig umorientiert werden.

Die *magnetischen Polarisationsmechanismen* für Dielektrika sind noch nicht abschließend geklärt. Für die Erwärmung mittels Mikrowellen wird postuliert, dass das elektrische Feld maßgeblich ist, während das magnetische Feld nicht zur Erwärmung beiträgt oder vernachlässigbar ist (GUPTA & LEONG 2007, S. 27 ff.). Jedoch belegen die Studien von CHERRADI ET AL. (1994), CHENG ET AL. (2002) und ROY ET AL. (2002) für einige Oxidkeramiken, dass das magnetische Feld auch auf Dielektrika wirkt. CHERRADI ET AL. (1994, S. 1223 f.) begründen dies mit der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der Oxidkeramiken bei erhöhten Temperaturen. Bis zu einer bestimmten Temperatur

¹² Der Permittivitäts-Verlustfaktor wird in der Literatur häufig als *dielektrischer Verlustfaktor* (engl.: dielectric loss factor) bezeichnet.

bzw. elektrischen Leitfähigkeit wechselwirkt der Werkstoff mit dem elektrischen Feld und wird dadurch erwärmt. Sobald freie elektrische Ladungen vorhanden sind, kommt es zu Wechselwirkungen mit dem magnetischen Feld (CHERRADI ET AL. 1994, S. 1223).

Den verlustbehafteten Interaktionen ist gemein, dass sie zu einer Erwärmung der Materie beitragen. Im Vergleich zu konventionellen Methoden, wie beispielsweise der Nutzung von Infrarotstrahlung durch Verbrennungsprozesse oder Widerstandsheizungen, bietet der Einsatz von Mikrowellen entscheidende Vorteile. Wie in den Gleichungen (2.23) und (2.25) dargelegt, dringen Mikrowellen in Abhängigkeit der Werkstoffeigenschaften und der Frequenz bis zu einer bestimmten Tiefe in den Werkstoff ein. Dies resultiert in einer Erwärmung von innen heraus und führt, im Vergleich zu konventionellen Methoden, zur Ausbildung eines *inversen (räumlichen) Temperaturprofils* (Abbildung 2.9).

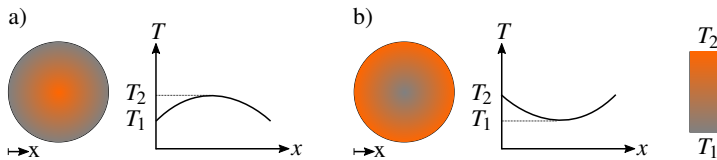


Abbildung 2.9: Veranschaulichung des inversen Temperaturprofils durch die Gegenüberstellung der Erwärmung mittels Mikrowellen (a) und eines Ofens (b)

Das inverse Temperaturprofil (a) ist darauf zurückzuführen, dass an der Werkstückoberfläche die Reduktion (Ableitung) der Wärmeenergie durch Konvektion und Strahlung schneller erfolgt als durch die Wärmeleitung im Werkstoffinneren (CLARK & SUTTON 1996, S. 312). Folglich ergibt sich an der Werkstückoberfläche eine geringere Temperatur als im -inneren, wobei dieser Zusammenhang vor $t \rightarrow \infty$ gilt (BYKOV ET AL. 2001, R60). Da ein elektromagnetisches Feld raumerfüllend ist, erfolgt ferner eine Erwärmung des gesamten Werkstückvolumens (GUPTA & LEONG 2007, S. 47). Außerdem beginnt bzw. endet die Erwärmung unmittelbar mit dem Ende des Vorhandenseins der Mikrowellen (CLARK & SUTTON 1996, S. 300).

Nachteile im Bezug auf die Erwärmung mittels Mikrowellen ergeben sich durch lokale und globale Überhitzungen. Erstere werden auch als *Hotspots* bezeichnet und sind theoretisch schwer zu begründen (BYKOV ET AL. 2001, R61). Globale Überhitzungen kennzeichnen das *Durchgehen* (engl.: thermal runaway) einer Reaktion. Die temperaturabhängigen Werkstoffeigenschaften führen dabei zu einer verbesserten Absorption von Mikrowellen und somit wiederum zu einer weiteren Temperaturerhöhung und so fort

2 Grundlagen

(BYKOV ET AL. 2001, R58). In Analogie zu Temperatur- können ferner Feldgradienten vorhanden sein, welche zu einer inhomogenen Erwärmung führen. Maßgeblich für die Ausprägung bzw. Vermeidung dieser Feldgradienten sind die Bauelemente einer Mikrowellen-Anlage sowie deren Anordnung und Dimensionierung.

2.6 Mikrowellenerzeugung und -leitung

2.6.1 Funktionsweise und Schutz eines Magnetrons

Das zentrale Bauelement einer Mikrowellen-Anlage ist der Mikrowellen-Generator, welcher durch die Umwandlung von elektrischer Energie ein elektromagnetisches Feld bzw. Mikrowellen einer bestimmten Frequenz erzeugt. Das, aufgrund des Hausgebrauchs, bekannteste Beispiel für ein solches Bauelement ist das Magnetron (METAXAS 1996, S. 131) mit Wirkungsgraden von 60 bis zu über 80 % (POZAR 2012, S. 554). Um Mikrowellen vom Magnetron als *Quelle* zur zu beheizenden Probe, der *Last*, zu transportieren, werden Wellenleiter eingesetzt. Absorbiert die Last die Mikrowellen nur unvollständig, kommt es zu Reflexionen, vor welchen das Magnetron in Mikrowellen-Anlagen durch einen Zirkulator und eine Wasserlast geschützt werden muss.

Magnetron

Eine zylindrische Kathode und ein Anodenblock, welche mit einem Gleichstrom hoher Spannung versorgt werden, sind die Hauptbestandteile eines Magnetrons (Abbildung 2.10). Bei der Kathode handelt es sich um eine Glühkathode, welche Elektronen radial in Richtung der Anode emittiert. Die elektrische Potenzialdifferenz zwischen Anode und Kathode induziert ein statisches, radiales elektrisches Feld, während ein Permanentmagnet (nicht in Abbildung 2.10 dargestellt) zudem ein statisches, axiales magnetisches Feld zwischen den Elektroden hervorruft (COLLINS 1948, S. 24). Durch Letzteres werden die Elektronen auf zyklonische Bahnen abgelenkt und aufgrund der auf sie wirkenden Lorentzkraft beschleunigt (NIMTZ 2001, S. 113 f.).

Der Anodenblock enthält eine gerade Anzahl an *Resonanzräumen* (MEREDITH 1998, S. 252), welche durch schmale Öffnungen mit dem Raum zwischen der Kathode und der Anode, dem *Interaktionsraum*, gekoppelt sind. Die Kopplung jedes Resonanzraumes mit dem jeweils Übernächsten ergibt als Momentaufnahme das eingezeichnete elektrische Feld (NIMTZ 2001, S. 115). Eine halbe Periode später zeigen die elektrischen Feldlinien in die entgegengesetzte Richtung, wodurch es fortwährend zur Dislokation

von elektrischen Ladungen kommt (COLLINS 1948, S. 14 ff.). Zusammen bilden die Resonanzräume, die Öffnungen sowie der Interaktionsraum ein *Resonanzsystem*, dessen Dimensionierung die Frequenz der Mikrowellen definiert (COLLINS 1948, S. 11 ff.) und das als *Schwingkreis* betrachtet wird (METAXAS & MEREDITH 2008, S. 241). Die Schwingungen der Resonanzräume erzeugen wiederum ein Hochfrequenzfeld, welches Einfluss auf die Geschwindigkeit und die Bahn der Elektronen nimmt.

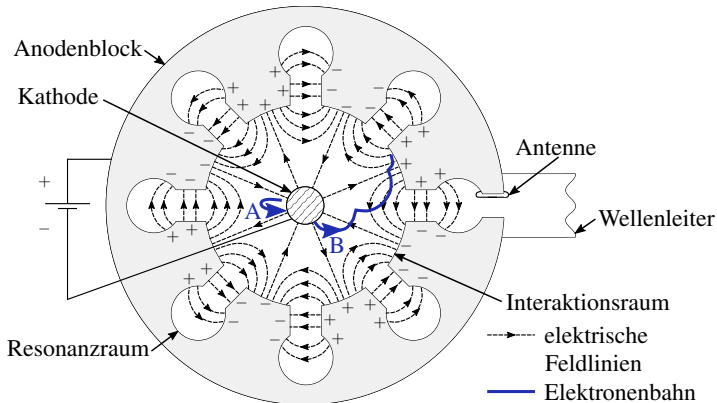


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines Magnetrons inkl. der elektrischen Feldlinien zu einem bestimmten Zeitpunkt nach COLLINS (1948, S. 26), METAXAS (1996, S. 131) und MEREDITH (1998, S. 252)

Kommt es zu einer Beschleunigung eines Elektrons A in dem hochfrequenten elektromagnetischen Feld, wird dieses derart abgelenkt, dass es zur Kathode zurückkehrt, diese beschießt und dort zu einer Erwärmung beiträgt (COLLINS 1948, S. 23 ff.). Für die Erzeugung von Mikrowellen spielt dieses Elektron keine Rolle. Anders verhält es sich mit den durch das Hochfrequenzfeld retardierten Elektronen B. Diese geben einen Großteil ihrer kinetischen Energie an das Hochfrequenzfeld ab und tragen somit signifikant zur Generierung von TEM-Wellen bei (FULLER 1974, S. 157). Da Elektronen trotz der Verzögerung mit hoher kinetischer Energie auf den Anodenblock auftreffen, muss dieser gekühlt werden (METAXAS & MEREDITH 2008, S. 243). Die Verbindung der Resonanzräume ermöglicht schließlich die Einkopplung der TEM-Wellen über einen einzelnen Resonanzraum mittels einer Antenne in einen Wellenleiter.

Zirkulator und Wasserlast

Zwei essenzielle Elemente in einer Mikrowellen-Anlage, welche das Magnetron vor von der Last reflektierten bzw. rücklaufenden Mikrowellen schützen, sind ein *Zirkulator* (MEREDITH 1998, S. 149) und eine *Wasserlast*. Ein Zirkulator weist mindestens drei Anschlüsse (*Tore*) auf, welche gleichmäßig um einen gemeinsamen Mittelpunkt verteilt sind (Abbildung 2.11). Im Inneren des Zirkulators befindet sich ein zylindrischer Ferritkern, welcher durch einen Permanentmagneten in einem statischen, axialen magnetischen Feld magnetisiert wird (YUNG ET AL. 2005, S. 1462). *Ferrite* sind keramische Stoffe aus den Eisenoxiden Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 (NIEDRIG & STERNBERG 2012, S. B154), deren Eigenschaften richtungsabhängig (*anisotrop*) sind (POZAR 2012, S. 451). In dem Zirkulator wird Yttrium-Eisen-Granat ($\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ oder $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) als Ferritkern verwendet, welches die Ausbreitungseigenschaften der Mikrowellen derart beeinflusst, dass diese gezielt in Richtung eines Tores gelenkt werden können.

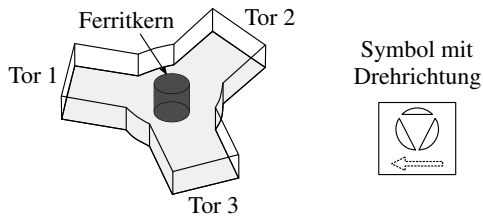


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines Zirkulators mit drei Toren und einem Ferritkern nach GUSTRAU (2011, S. 205)

Im Folgenden wird die Funktionsweise eines Zirkulators mit drei Toren qualitativ beschrieben. Eine quantenmechanische Betrachtung des Verhaltens des Ferritkerns sowie die Herleitung der Wellengleichungen auf Basis der Maxwell'schen Gleichung finden sich bei YUNG ET AL. (2005, S. 1448). Eine Mikrowelle, welche durch das Tor 1 in den Zirkulator läuft, wird durch den Ferritkern zu Tor 2 weitergeleitet. Es erfolgt keine Ausbreitung durch das Tor 3. Weiterhin kann eine ankommende Mikrowelle von Tor 2 zu Tor 3 (Tor 1 ist entkoppelt) oder von Tor 3 zu Tor 1 (Tor 2 ist entkoppelt) übertragen werden. Die Übertragungsrichtung wird durch einen Pfeil gekennzeichnet, welcher anschaulich die Drehrichtung im oder entgegen dem Uhrzeigersinn definiert. Jedoch ist die Übertragung von Mikrowellen zwischen den Toren nicht verlustlos. So treten bei jedem Durchgang durch den Zirkulator Verluste durch Dämpfung auf (MEREDITH 1998, S. 150), welche die mit der Mikrowelle transportierte Leistung reduzieren.

Zum Schutz des Magnetrons werden Zirkulatoren in *Isolatoren* umgewandelt (POZAR 2012, S. 487), indem an einem Tor ein *Lastwiderstand* angebracht wird (Abbildung 2.12). Dieser dient der möglichst vollständigen Absorption der Mikrowellen. Eine Bauart ist eine *Wasserlast*, wobei Wasser als stark absorbierendes Medium genutzt wird.

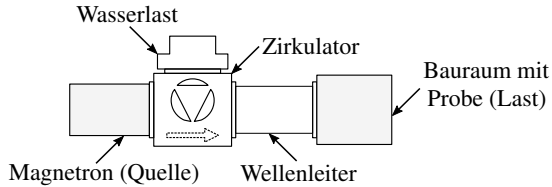


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung einer einfachen Mikrowellen-Anlage

Die aus dem Magnetron ausgekoppelten Mikrowellen werden mittels des Zirkulators in Richtung der Last geleitet. Reflektierte Mikrowellen können jedoch nicht in das Magnetron gelangen und somit dort nicht zu einer Erwärmung und Frequenzschwankungen führen, sondern werden zum Tor mit der Wasserlast übertragen und in dieser absorbiert. Ein wichtiges Bauelement in Mikrowellen-Anlagen sind ferner die Wellenleiter, welche die elektromagnetischen Wellen möglichst verlustlos von der Quelle zur Last übertragen.

2.6.2 Eigenschaften von Wellenleitern

Wellenleiter sind Übertragungsstrecken für den räumlich begrenzten Transport von Mikrowellen. Da es sich bei diesen um, in der Regel mit Luft gefüllte, hohle, metallische Rohrprofile handelt, wird der Begriff *Hohlleiter* synonym verwendet (FULLER 1974, S. 38). Der technisch bedeutsamste Hohlleiter ist der *Rechteckhohlleiter* (DETLEFSEN & SIART 2012, S. 176), für dessen Querschnitt die lange Seite durch die Hohlleiterbreite a und die kurze Seite durch die Hohlleiterhöhe b definiert ist (Abbildung 2.13).

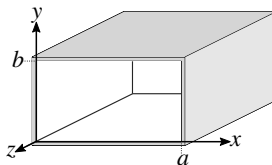


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung eines Rechteckhohlleiters

2 Grundlagen

Im freien Raum breiten sich elektromagnetische Wellen als ebene Wellen aus (vgl. Abschnitt 2.5.1). Jedoch ist diese *Wellenform* in einem (Rechteck-)Hohlleiter nicht ausbreitungsfähig, d. h. sie stellt keine *Eigenwelle* dar (FULLER 1974, S. 69). Durch die metallische Berandung ergeben sich für die Ausbreitung von Mikrowellen Einschränkungen, sodass nur bestimmte Wellenformen in einem Rechteckhohlleiter existieren. Die durch die Lösung der Maxwell'schen Gleichungen erhaltenen Wellengleichungen (vgl. hierzu FULLER (1974, S. 57 ff.)) ergeben, dass Wellen in einem Rechteckhohlleiter stets Feldkomponenten in Ausbreitungsrichtung (*longitudinal*) sowie senkrecht (*transversal*) zu dieser aufweisen (FULLER 1974, S. 69). Steht das elektrische Feld senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und hat das magnetische Feld Anteile in Ausbreitungsrichtung, handelt es sich um eine *transversal-elektrische Welle* (TE- oder H-Welle) (GUSTRAU 2011, S. 130). Hingegen wird eine *transversal-magnetische Welle* (TM- oder E-Welle) durch elektrische Feldkomponenten in Ausbreitungsrichtung sowie magnetische Feldkomponenten senkrecht zu dieser definiert (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. K21). Die Anzahl der Feldmaxima wird in x -Richtung durch eine Zahl ι und in y -Richtung durch eine Zahl ν definiert, wobei gilt, dass $\iota, \nu \in \mathbb{N}$ und $\mathbb{N} = \{0, 1, 2, \dots\}$. Somit kennzeichnen $H_{\iota\nu}$ - und $E_{\iota\nu}$ -Wellen verschiedene Eigenwellen des Rechteckhohlleiters.

Weiterhin sind die Eigenwellen erst oberhalb einer Grenzfrequenz (*Cut-off-Frequenz*) f_c und einer *kritischen Wellenlänge* λ_c ausbreitungsfähig (GUSTRAU 2011, S. 133):

$$f_c = \frac{c_0}{\lambda_c} = \frac{c_0}{2} \cdot \sqrt{\left(\frac{\iota}{a}\right)^2 + \left(\frac{\nu}{b}\right)^2}. \quad (2.27)$$

Eine *fortschreitende Welle* in einem Rechteckhohlleiter bildet sich daher nur aus, wenn $f > f_c$. Veranschaulicht werden kann die Ausbreitung der fortschreitenden Welle durch „Zickzackreflexionen“ an den metallischen Wänden des Rechteckhohlleiters (MEYER & POTTEL 1969, S. 152). Ferner unterscheidet sich die Wellenlänge in einem Hohlleiter λ_h von der Freiraumwellenlänge λ_0 . Sie ist stets größer als diese (FULLER 1974, S. 61):

$$\lambda_h = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2}}. \quad (2.28)$$

Die Wellenform, welche mit der niedrigsten Cut-off-Frequenz ausbreitungsfähig ist, wird als *Grundwelle* bezeichnet und ist im Rechteckhohlleiter die H_{10} -Welle (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. K21). Diese bildet sich für einen Frequenzbereich von $1,25 \cdot f_c \leq f \leq 1,9 \cdot f_c$ aus (DETLEFSEN & SIART 2012, S. 177). Gemäß der zuvor eingeführten Nomenklatur der Indizes weist die H_{10} -Welle ein elektrisches Feldmaximum in x -Richtung und keine Feldmaxima in y -Richtung auf.

Zur Beschreibung eines Wellenleiters stellt die *Impedanz (Wellenwiderstand)* als komplexe Größe das wichtigste Charakteristikum dar (NIMTZ 2001, S. 11). Im Gegensatz zur Leitungstheorie, in welcher die Impedanz als *Leitungswellenwiderstand* das Verhältnis der Spannung zur Stromstärke definiert, beschreibt diese für elektromagnetische Wellen als Feldwellenwiderstand (vgl. Gleichung (2.14)) das Verhältnis der beiden Feldkomponenten zueinander (POZAR 2012, S. 170). Bei TEM-Wellen im freien Raum ist der Feldwellenwiderstand nur von den Werkstoffeigenschaften des Mediums abhängig und folglich eine Naturkonstante. In einem Rechteckhohlleiter existiert eine zusätzliche Abhängigkeit von der Wellenform, wodurch sich die Feldwellenwiderstände Z_{FH} für H-Wellen und Z_{FE} für E-Wellen ergeben (MEINKE 1966, S. 69 ff.):

$$Z_{FH} = \frac{Z_{F0}}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2}} \quad \text{und} \quad Z_{FE} = Z_{F0} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2}. \quad (2.29)$$

Wie auch dem Rechteckhohlleiter werden der Quelle und der Last komplexe Widerstände (Impedanzen) zugeordnet. Um eine möglichst verlustlose Übertragung der Mikrowellen zu erreichen, ist es notwendig, die Impedanzen aufeinander abzustimmen (VETTER 1999, S. 102). Dies wird als *Impedanzanpassung* bezeichnet und in Mikrowellen-Anlagen beispielsweise mittels sogenannter *3-Stift-Tuner* realisiert. Bei einem 3-Stift-Tuner handelt es sich im Wesentlichen um einen Rechteckhohlleiter, an dessen breiter Seite in z -Richtung drei metallische Stifte im Abstand von $\lambda_h/4$ angeordnet sind. Diese können in y -Richtung in den Rechteckhohlleiter eingedreht werden.¹³

Da Rechteckhohlleiter aus Werkstoffen mit einer endlichen elektrischen Leitfähigkeit (z. B. Aluminium) bestehen (FULLER 1974, S. 61), ist die Wellenausbreitung in ihnen verlustbehaftet. In den Hohlleiterwänden entstehen beispielsweise *Wandströme*. Diese kennzeichnen einen Stromfluss bzw. eine Stromdichte, welche durch die tangentialen Komponenten des magnetischen Feldes induziert werden (FULLER 1974, S. 71). Weitere Verluste werden durch die Beschaffenheit der Innenflächen oder durch das Dielektrikum im Rechteckhohlleiter hervorgerufen (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. K23).

¹³ Für die mathematischen Grundlagen sowie eine Veranschaulichung der Impedanzanpassung in dem sogenannten *Smith-Diagramm* wird auf die Ausführungen von DETLEFSEN & SIART (2012, S. 67 ff.) und VETTER (1999, S. 102 ff.) verwiesen.

2.6.3 Eigenschaften von Hohlraumresonatoren

Die Last bzw. das zu beheizende Material befindet sich in der Regel in einem Hohlraum, in welchen der Rechteckhohlleiter mündet. In Abhängigkeit der Geometrie des Hohlraumes können sich darin, wie auch bei Wellenleitern, unterschiedliche Wellenformen ausbilden. Wird beispielsweise an einem Ort in z -Richtung, welcher einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge im Hohlleiter entspricht, in der x - y -Ebene eine elektrisch ideal leitende Begrenzung angebracht, entstehen ein *Hohlraumresonator* und eine stehende Welle (FULLER 1974, S. 76). Die Eigenwellen werden als $H_{1\nu\tau}$ - und $E_{1\nu\tau}$ -Wellen bezeichnet, wobei der Index τ die Anzahl der Feldmaxima in z -Richtung definiert. Die *Resonanzfrequenz* f_r einer Eigenwelle in einem Hohlraumresonator mit den Abmessungen a , b und c_r ergibt sich zu (GUSTRAU 2011, S. 136):

$$f_r = \frac{c_0}{2} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)^2 + \left(\frac{\nu}{b}\right)^2 + \left(\frac{\tau}{c_r}\right)^2}. \quad (2.30)$$

Als wichtiges Beispiel sei die H_{101} -Welle angeführt (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. L45), welche ein Feldmaximum des elektrischen Feldes in x - und eines in z -Richtung aufweist (Abbildung 2.14). Die elektrischen und magnetischen Feldmaxima sind stets $\lambda_h/4$ und aufeinanderfolgende Knoten oder Bäuche $\lambda_h/2$ voneinander entfernt.

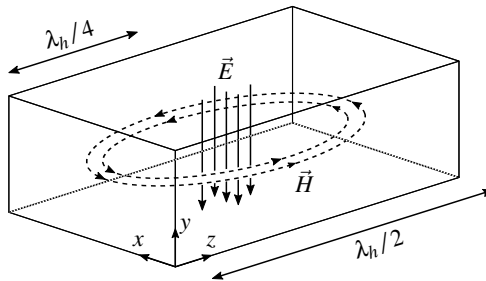


Abbildung 2.14: Darstellung der elektrischen und magnetischen Feldlinien einer stehenden H_{101} -Welle nach DETLEFSEN & SIART (2012, S. 182)

Sind der Hohlraumresonator sowie die Betriebsfrequenz derart gewählt, dass eine einzige Eigenwelle, welche auch als *Mode* bezeichnet wird, vorliegt, ist der Hohlraumresonator ein *Monomodens-Applikator*. Werden die Abmessungen des Hohlraumresonators mithilfe eines Laufrades, dem Modenrührer, oder die Position der Last fortwährend verändert, wird der Hohlraum als *Multimodens-Applikator* bezeichnet.

2.7 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die wesentlichen Grundlagen zur Erforschung von reaktiven Partikeln als Wärmequelle für die Füge­technik sowie für deren Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen vorgestellt.

Reaktive Stoffsysteme bilden den zentralen Forschungsgegenstand der SHS. In Form von verdichteten Pulvermischungen werden diese vor allem für die Synthese von Hochleistungswerkstoffen eingesetzt. Aufgrund der großen Vielfalt reaktiver Stoffsysteme wurden Begriffsdefinitionen eingeführt und wichtige Randbedingungen anhand der Aggregatzustände, Produkte und Reaktionstypen aufgezeigt. Eine besondere Form stellen reaktive Partikel dar, da diese im Gegensatz zu Pulvermischungen lose als individuelle Wärmequellen verwendet werden können. Beiden Formen ist gemein, dass diese, unter bestimmten Voraussetzungen, selbsterhaltend reagieren können. Welche dies sind, wurde auf Basis thermodynamischer Betrachtungen erläutert. Weiterhin wurden die Werkstoff­eigenschaften des reaktiven Stoffsystems aus Nickel und Aluminium vorgestellt, welches im Zentrum dieser Arbeit steht. Im Bezug auf die Reaktionsaktivierung wurde dargelegt, dass sich diese signifikant auf den Verlauf der Reaktion auswirkt und grundsätzlich zwischen einem lokal begrenzten und einem ganzheitlichen Energieeintrag unterschieden werden muss. Diese führen zur Ausbildung unterschiedlicher zeitlicher und räumlicher Temperaturprofile mit charakteristischen Temperaturen, welche Informationen über die Ausbildung der Werkstoffstruktur liefern.

Die Nutzung von Mikrowellen zur Initiierung der exothermen Reaktion ist ein vielversprechender und zugleich komplexer Ansatz. Ausgehend von ebenen Wellen als einfachste Lösung der Maxwell'schen Gleichungen wurden das Ausbreitungsverhalten von Mikrowellen sowie die Interaktionen von Mikrowellen mit Materie diskutiert. Die Interaktionen verdeutlichen, dass die Erwärmung mittels Mikrowellen aufgrund des ganzheitlichen und homogenen Energieeintrags äußerst vorteilhaft ist. Jedoch erfordert die Erwärmung auch spezifische Bauelemente der Hochfrequenztechnik und darüber hinaus ein vertieftes Verständnis möglicher Wechselwirkungsmechanismen.

Zusammenfassend zeigen die Ausführungen, dass das Forschungsvorhaben, mittels Mikrowellen aktivierte reaktive Partikel als Wärmequelle in der Füge­technik zu nutzen, interdisziplinär ist. In welchen Bereichen noch wesentlicher Forschungsbedarf besteht, soll im nachfolgenden Kapitel zum Stand der Forschung und Technik erörtert werden.

3 Stand der Forschung und Technik

3.1 Allgemeines

In den nachfolgenden Abschnitten wird ein Überblick über die für diese Arbeit relevanten Forschungsarbeiten zu reaktiven Partikeln aus Nickel und Aluminium gegeben, um bestehende Forschungslücken für eine zielgerichtete Steigerung des Prozessverständnisses zu identifizieren. Diese Vorarbeiten wurden mittels einer systematischen, schlagwortbasierten Literaturrecherche (vgl. HIEDERER (2017, S. 20 ff.)) mit den Literaturdatenbanken „Scopus“, „TecFinder“ und „Global ETD“ sowie den Suchmaschinen „Google Scholar“ und „Google Patents“ ermittelt. Fanden sich auf diese Weise keine Studien zu reaktiven Partikeln, werden im Folgenden stattdessen die Erkenntnisse für Pulvermischungen aus Nickel und Aluminium als Referenz dargelegt.

Im Gegensatz zu Pulvermischungen weisen Partikel mit einer lamellaren Struktur oder einer Kern-Hülle-Struktur entscheidende Vorteile auf. Reaktive Partikel bieten auch ohne Verdichtung einen ausreichenden Kontakt zwischen den Edukten und somit eine Kontaktfläche für die selbsterhaltende, exotherme Reaktion (Abbildung 3.1). Daher repräsentieren reaktive Partikel individuell anpass- und einsetzbare Wärmequellen.

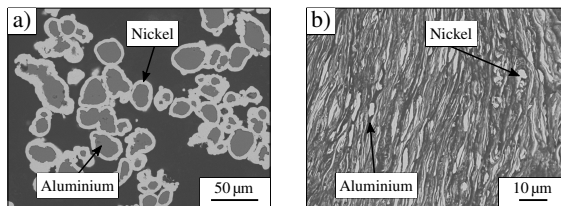


Abbildung 3.1: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Partikeln mit einer Kern-Hülle-Struktur (a) und einer lamellaren Struktur (b)

Ausgehend von den Herstellungsverfahren für diese reaktiven Partikel werden relevante Einflussgrößen auf das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten sowie unterschiedliche Reaktionsmechanismen diskutiert. Ferner werden mögliche Wechselwirkungen

zwischen Mikrowellen und metallischen Partikeln und die Auswirkungen von Mikrowellen auf reaktive Stoffsysteme angeführt. Außerdem wird aufgezeigt, wie reaktive Partikel und Mikrowellen im Bereich der Füge-technik bereits verwendet werden.

3.2 Herstellung reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium

3.2.1 Partikel mit einer lamellaren Struktur

Das wichtigste Herstellungsverfahren für Partikel mit einer lamellaren Struktur ist das Vermahlen der Edukte, die als Pulverwerkstoffe vorliegen. Weitere Herstellungsverfahren, wie die physikalische Gasphasenabscheidung (vgl. z. B. FRITZ ET AL. (2011)) oder das wiederholte Kaltwalzen von alternierend angeordneten Metallplatten und deren anschließendes Fragmentieren (vgl. z. B. STOVER ET AL. (2014)) sind, im Vergleich zum Mahlen, weniger verbreitet. Das Mahlen dient nicht ausschließlich der Zerkleinerung, sondern soll eine Vermischung, bis zu einem gewissen Grad eine Agglomeration der Partikel sowie die Ausbildung feiner Lamellen bewirken. Folglich wird ein unvollständiges *mechanisches Legieren* auf Basis von wiederholtem Kaltschweißen und Zerkleinern der Partikel (SURYANARAYANA 2001, S. 35) angestrebt. Hierzu werden vor allem *Planeten-Kugelmühlen* eingesetzt. Diese ermöglichen aufgrund ihres Funktionsprinzips, welches im Anhang A.2 (S. 240) erläutert wird, einen hohen Energieeintrag in das Mahlgut (MIO ET AL. 2002, S. 75), weshalb der Mahlvorgang häufig als *hochenergetisches Mahlen* (engl.: *high energy ball milling; HEBM*) bezeichnet wird.

Bei duktilen Werkstoffen aus Nickel und Aluminium (ROGACHEV ET AL. 2015, S. 45) bildet sich die lamellare Struktur (Abbildung 3.1 b) durch wiederholte plastische Deformationen, Agglomerationen, Kaltverschweißungen und Zerkleinerungen aus (KOCH 1998, S. 53 ff.). Die härteren Nickelpartikel werden durch die Mahlkugeln in das weichere Aluminium gedrückt und aufgrund der fortwährenden Einschläge und Scherung ergeben sich immer feinere Lamellen (GU ET AL. 2013, S. 499). Durch die Deformationen entsteht allerdings auch Reibungswärme, welche zu Festkörperreaktionen führen kann. Bereits reagierte Bereiche stehen für eine spätere Reaktion nicht mehr zur Verfügung und verringern dadurch die im Fügeprozess einsetzbare Reaktionsenthalpie.

Für das reaktive Stoffsystem aus Nickel und Aluminium existiert eine außerordentliche Vielzahl empirischer Studien. In diesen wurde beispielsweise der Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses (GU ET AL. 2013, S. 499), der auftretenden Beschleunigungen in Planeten-Kugelmühlen verschiedener Hersteller (ROGACHEV ET AL. 2013), einer

3.2 Herstellung reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium

Nass- oder Trockenmahlung (MASON ET AL. 2015, S. 89), des Verhältnisses der Masse der Mahlkugeln zur Masse des Mahlguts (engl.: ball to powder ratio; BTP) und des Werkstoffs der Mahlkugeln sowie der daraus resultierenden Eisenkontamination (JOARDAR ET AL. 2007, S. 205 ff.), des Partikelgrößenverhältnisses der Edukte (KOVÁLEV ET AL. 2010) oder der Mahldauer (MANUKYAN ET AL. 2012, S. 21028; HADJIAFXENTI ET AL. 2013, S. 74) auf die Ausbildung der lamellaren Struktur und das resultierende Aktivierungs- und Reaktionsverhalten untersucht.¹ Eine große Herausforderung im Hinblick auf die Vergleichbarkeit dieser Studien besteht darin, dass in der Regel sehr wenige Einflussgrößen identisch sind und folglich nur eine Gegenüberstellung unter Berücksichtigung aller Randbedingungen zielführend wäre. Diese wird zusätzlich dadurch erschwert, dass es während des Mahlens zu Anhaftungen des Mahlguts an den -kugeln (HEGEDŰS ET AL. 2017, S. 724) oder am -becher (MASON ET AL. 2015, S. 89) kommt, wodurch sich die Randbedingungen sogar während des Prozesses verändern.

Dennoch besteht ein weitreichender Konsens darüber, dass lamellare Partikel aus Nickel und Aluminium im Vergleich zu homogenen Pulvermischungen eine verringerte Aktivierungstemperatur und eine veränderte Reaktionskinetik aufweisen (vgl. Abschnitt 3.3.1). Bezüglich des Reaktionsmechanismus existiert allerdings ein Dissens (vgl. Abschnitt 3.3.2), welcher jedoch für die vorliegende Arbeit nicht von Bedeutung ist. Die herausragende Anzahl an Forschungsarbeiten verdeutlicht, dass Partikel mit einer lamellaren Struktur als äußerst vielversprechend betrachtet werden können.

3.2.2 Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur

Im Gegensatz zu lamellaren Partikeln wurden Kern-Hülle-Partikel bereits als Additive für feststoffförmige Raketentreibstoffe eingesetzt. BREITER ET AL. (1990, S. 86 ff.) demonstrierten, dass mit Nickel beschichtete Aluminiumpartikel bei Verbrennungen weniger agglomerierten als unbeschichtete Partikel, welche zudem aufgrund der Aluminiumoxidschicht verzögert reagierten. Auf Basis dieser Einsatzmöglichkeit wurden einige Herstellungsverfahren entwickelt und die Stabilisation der Energiefreisetzung für den Raketenschub untersucht. Die Schichtdicke des Nickels sollte jedoch möglichst gering sein, da die spezifische Reaktionsenthalpie von Nickelaluminiden im Vergleich zu der anderer Raketentreibstoffe signifikant kleiner ist (BREITER ET AL. 1990, S. 88). Ungeachtet der Eignung von Kern-Hülle-Partikeln für Raketentreibstoffe und der guten mechanisch-technologischen Eigenschaften von Nickelaluminiden (vgl. Abschnitt 2.2.4)

¹ Die aufgeführten Untersuchungen wurden alle mit Planeten-Kugelmöhlen durchgeführt.

3 Stand der Forschung und Technik

findet sich sowohl im Bereich der SHS als auch der Forschung für Raketentreibstoffe nur eine sehr begrenzte Anzahl an Studien bezüglich der Herstellungsverfahren. Als Indiz für eine bestehende Forschungslücke werden diese wenigen Studien daher im Folgenden detailliert vorgestellt², um den Forschungsbedarf und mögliche Anknüpfungspunkte für diese wissenschaftliche Arbeit herauszuarbeiten. Sofern nicht anders angegeben, war das Ziel dieser Studien, das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten zu erforschen. Die Ergebnisse dazu werden in den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.2 erörtert.

Funktionsprinzipien verschiedener Herstellungsverfahren

Bei der Herstellung von Kern-Hülle-Partikeln handelt es sich in der Regel um die Beschichtung von Aluminiumpartikeln mit Nickel. Grundsätzlich können auch Nickelpartikel mit Aluminium, z. B. in einem Wirbelschichtreaktor mittels chemischer Gasphasenabscheidung (WOOD ET AL. 1991) oder in einer nicht-wässrigen Lösung³, umhüllt werden. Jedoch werden diese Kern-Hülle-Partikel aufgrund der vergleichsweise aufwendigeren Herstellung und der für die Reaktion (vgl. Abschnitt 3.3.2) ungünstigen Oxidation der Aluminium-Hülle nicht betrachtet.

Die Herstellung reaktiver Partikel mit einer Nickel-Hülle wird im Wesentlichen durch eines der folgenden drei Beschichtungsverfahren realisiert: die galvanische Beschichtung, das außenstromlose Reduktions- und das Ionenaustauschverfahren. Eine Gemeinsamkeit dieser Verfahren ist es, dass die in einer wässrigen Lösung (Elektrolyt) vorhandenen Ni^{2+} -Ionen auf der Substratoberfläche, den Aluminiumpartikeln, zu elementarem Nickel reduziert und dort abgeschieden werden. Der Ursprung der benötigten Elektronen hängt vom jeweiligen Beschichtungsverfahren ab. Bei der *galvanischen Beschichtung* werden die Elektronen durch eine externe Gleichstromquelle zur Verfügung gestellt. Die Reduktionsreaktion zu elementarem Nickel findet an der Kathode statt. Im Falle des *außenstromlosen Reduktionsverfahrens* wird als Elektronenquelle ein Reduktionsmittel als elementarer Bestandteil des Elektrolyten eingesetzt. Bei dem *Ionenaustauschverfahren* stellt das Substrat selbst das Reduktionsmittel dar (GAWRILOV 1974, S. 15). Beim letztgenannten Verfahren wird die Substratoberfläche im Elektrolyt teilweise aufgelöst,

² Die in diesem und den folgenden Abschnitten aufgeführten Größenangaben für Partikel, welche in den wissenschaftlichen Vorarbeiten verwendet wurden, beziehen sich auf den Durchmesser unter der Annahme annähernd sphärischer Partikel.

³ Dies sind zumeist ionische Flüssigkeiten (COUCH & BRENNER 1952; ZHAO & VANDERNOOT 1997).

3.2 Herstellung reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium

der Substratwerkstoff geht in Lösung und die frei gewordenen Elektronen ermöglichen die Reduktion der in der Lösung befindlichen Ni^{2+} -Ionen. Allerdings funktioniert dies nicht mehr, wenn die Substratoberfläche vollständig mit Nickel bedeckt ist.

Galvanische Herstellungsverfahren

ANDRZEJAK ET AL. (2007, S. 61, 2008, S. 806) arbeiteten mit 2,38 mm großen Aluminiumpartikeln, welche Nickel-Schichtdicken von 7,6, 47 und 147 μm aufwiesen. Zwar erfolgt keine Beschreibung der Herstellung, jedoch geben die Autoren an, dass die reaktiven Partikel galvanisch von der „Federal Technology Group“ gemäß dem in dem SCHUTZRECHT US6010610A erläuterten Verfahren synthetisiert wurden. In diesem werden ein iterativer Prozess sowie ein Versuchsaufbau beschrieben. Im ersten Schritt werden die Partikel im Elektrolyt suspendiert, im zweiten Schritt sedimentieren diese und lagern sich auf der Kathode ab und im dritten Schritt erfolgt die Beschichtung. Diese dreistufige Sequenz wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Als Elektrolyt wird eine Lösung aus Nickel(II)-sulfat, Ammoniumchlorid und Borsäure verwendet. Die Vernickelung von Aluminiumpartikeln wird nicht erwähnt.

KIM ET AL. (2018, S. 25 f.) beschichteten Aluminiumpartikel (2,38 mm) galvanisch. Die Oxidschicht wurde entfernt, indem die Partikel über 10 min hinweg bei 323 K mit einer Lösung aus Chrom(VI)-oxid und Phosphorsäure behandelt wurden. Die Zusammensetzung des Elektrolyten zur Vernickelung entsprach der des SCHUTZRECHTES US6010610A. Die Beschichtungsdauern betragen 5, 10 und 30 min bei 303 K, sodass sich Schichtdicken von 2,7, 11,6 und 35,9 μm ergaben. Als Kathode dienten die Aluminiumpartikel und als Anode ein Nickeldraht. (KIM ET AL. 2018, S. 25 f.) Angaben zum Versuchsaufbau, den Prozessparametern (z. B. Stromstärke) und den Konzentrationen der Bestandteile des Elektrolyten werden nicht gemacht.

Außenstromlose Reduktionsverfahren

CHIOU & HU (1994, S. 985) vernickelten Aluminiumpartikel (20 μm) auf Basis eines außenstromlosen Reduktionsverfahrens, um borhaltige Nickelaluminide zu synthetisieren. Zur Entfernung der Oxidschicht diente eine zweistündige Vorbehandlung bei Standard-Temperatur in einer wässrigen Lösung aus Nickel(II)-chlorid, Natriumcitrat, Ammoniumchlorid und Natriumfluorid. Im Anschluss wurden die vorbehandelten Partikel getrocknet. Bei dem Elektrolyt handelte es sich um einen kommerziell verfügbaren Fertigansatz, welcher aus Dimethylboran (Reduktionsmittel), Malonsäure und

3 Stand der Forschung und Technik

Nickel(II)-chlorid bestand. In diesem wurden die Partikel über 40 min hinweg bei 343 K und einem pH-Wert von 6 vernickelt. Um den Borgehalt zu reduzieren, wurden am Ende der Beschichtung für weitere 5 min Nickelpartikel (5 µm) hinzugegeben. Die Nickel-Hüllen enthielten so mindestens 0,11 wt.-% Bor. (CHIOU & HU 1994, S. 985 ff.)

Da es sich bei der Vorbehandlung um ein Ionenaustauschverfahren handelt, welches in der Regel poröse, schlecht haftende Nickelschichten erzeugt (BARKER 1981, S. 78), ist zu hinterfragen, ob die Trocknung der Partikel nach der Vorbehandlung nicht zur erneuten Ausbildung einer Oxidschicht führte.

HANYALOGU ET AL. (2001, S. 11) verwendeten zur Beschichtung von 1 bis 2 µm großen Aluminiumpartikeln eine Lösung aus Nickel(II)-chlorid und Hydrazin (Reduktionsmittel). Eine wässrige Ammoniak-Lösung diente zur pH-Einstellung des Elektrolyten bei einer Temperatur von 368 K. Die Beschichtung wurde so lange durchgeführt, bis gravimetrisch ein stöchiometrisches Verhältnis von Nickel zu Aluminium von 3:1 erhalten wurde. Im Anschluss wurden die Partikel in eine zylindrische Form gepresst, in unterschiedlichen Atmosphären und bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert und die Produkteigenschaften verglichen. (HANYALOGU ET AL. 2001, S. 11 ff.)

LEE ET AL. (2015, S. 2) behandelten Aluminiumpartikel (18 µm) analog zu KIM ET AL. (2018, S. 25) vor. Bezüglich der Vernickelung wird nur erwähnt, dass der Elektrolyt einen Dimethylaminboran-Komplex (Reduktionsmittel) enthielt, der Prozess bei 338 K betrieben und die Beschichtungsdauer zwischen 3 und 24 h variiert wurde (LEE ET AL. 2015, S. 2). Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Kern-Hülle-Partikel zeigen ferner, dass die Nickel-Hülle aus Nickel-Nanopartikeln bestand.

KIM ET AL. (2018, S. 26), welche der gleichen Forschungsgruppe zuzuordnen sind, nutzten ebenfalls ein außenstromloses Reduktionsverfahren. Die Vorbehandlung entsprach der galvanischen Vernickelung. Der wässrige Elektrolyt wurde als Fertigansatz von einem Lieferanten bezogen und bestand aus Nickel(II)-sulfat, Citronensäure sowie nicht näher spezifizierten Komponenten. Beschichtet wurden Aluminiumpartikel (2,38 µm) zwischen 6 und 24 h bei einer Temperatur von 338 K, wodurch Nickelschichten mit rechnerischen Dicken von 6,4 bis 64,5 µm erhalten wurden. (KIM ET AL. 2018, S. 26) Zum pH-Wert und den Konzentrationen der Komponenten werden von LEE ET AL. (2015) und KIM ET AL. (2018) keine vollständigen Informationen angegeben.

CHENG ET AL. (2009a) und CHENG ET AL. (2009b) demonstrierten, wie auch LEE ET AL. (2015), die Abscheidung von Nickel-Nanopartikeln als Nickel-Hülle. Die Autoren untersuchten vor allem die Oxidation der Kern-Hülle-Partikel.

3.2 Herstellung reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium

Um eine Vorstufe der Nanopartikel zu erhalten, wurde eine wässrige Lösung aus Nickel(II)-sulfat sowie Citronen- und Ethansäure hergestellt. Anschließend erfolgte die Zugabe der Aluminiumpartikel (10 μm) und von Natriumhypophosphit (Reduktionsmittel) bei einer Temperatur von 353 K. Auf diese Weise wurden Kern-Hülle-Partikel mit 10, 30 und 50 wt.-% Nickel synthetisiert. (CHENG ET AL. 2009b, S. 3220 f.)

Alternativ wurde im ersten Schritt eine Lösung aus Nickel(II)-acetat, Natriumhydroxid und Ethylenglycol angesetzt, zu welcher im zweiten Schritt die Aluminiumpartikel (44 bis 50 μm) und Hydrazin (Reduktionsmittel) hinzugefügt wurden. Die Temperatur betrug konstant 333 K zum Erhalt von Kern-Hülle-Partikeln mit 5, 10 und 30 wt.-% Nickel. (CHENG ET AL. 2009a, S. 95 f.)

Nachteilig im Hinblick auf ein Anknüpfen an diese Untersuchungen in beiden Veröffentlichungen ist, dass die Angaben der Konzentrationen unvollständig sind und zudem keine Beschichtungsdauern aufgeführt werden.

Ionenaustauschverfahren

Kern-Hülle-Partikel mit Nickel-Schichtdicken im Bereich von einigen Nanometern wurden weiterhin von KIM ET AL. (2017) mittels eines Ionenaustauschverfahrens synthetisiert. Hierzu wurden Aluminiumpartikel (25 μm) zu einer wässrigen Lösung aus Natriumhydroxid und Nickel(II)-sulfat hinzugegeben (KIM ET AL. 2017, S. 105). Für weitere Informationen wird jedoch auf eine in koreanischer Sprache verfasste Veröffentlichung desselben Autors verwiesen (vgl. KIM ET AL. (2015)).

WANG ET AL. (2011, S. 233) verwendeten eine Lösung aus Nickel(II)-chlorid, Ammoniumfluorid und Natriumdiethyldithiocarbamat mit einem pH-Wert von 6. Um verschiedene Schichtdicken zu erhalten, wurde das Verhältnis der Aluminiumpartikel zu Nickel(II)-chlorid angepasst. Ferner wurde der Einfluss der Natriumfluorid- und Nickel(II)-chlorid-Konzentration untersucht. Die synthetisierten Kern-Hülle-Partikel wurden mit Zinn(IV)-oxid vermischt und aktiviert. (WANG ET AL. 2011, S. 233 ff.)

Nicht spezifizierte Herstellungsverfahren

Eine Betrachtung weiterer Studien zu Kern-Hülle-Partikeln verdeutlicht, dass es nur eine sehr begrenzte Anzahl an Herstellungsverfahren gibt. Diese werden allerdings nicht vollständig offengelegt. LEE ET AL. (2015, S. 1) führen dies auf die Möglichkeit zur Nutzung der Forschungsergebnisse für militärische Zwecke zurück.

3 Stand der Forschung und Technik

WHITE ET AL. (2009), REEVES ET AL. (2010) und SHTEINBERG ET AL. (2010) arbeiteten mit Kern-Hülle-Partikeln der „Federal Technology Group“. Gemäß dem Verweis von ANDRZEJAK ET AL. (2007, S. 61, 2008, S. 806), dass das Verfahren dieses Unternehmens auf dem SCHUTZRECHT US6010610A basiert, ist davon auszugehen, dass die Kern-Hülle-Partikel dieser Studien galvanisch synthetisiert wurden.

Zwar finden sich bei HAHMA ET AL. (2006, S. 479), BOCANEGRA ET AL. (2007, S. 35), VUMMIDI ET AL. (2010, S. 454) und BOYD ET AL. (2012, S. 3) direkte (Angabe als Bezugsquelle) oder indirekte (Angabe in der Danksagung) Hinweise auf das „Israel Institute of Technology (Technion)“ als Hersteller, jedoch wurde das zugrunde liegende Herstellungsverfahren, welches von ROSEN BAND & GANY (2007) entwickelt wurde, nicht veröffentlicht. Ähnlich verhält es sich mit den Arbeiten von MUKASYAN ET AL. (2001, S. 83), THIERS ET AL. (2002, S. 201) und SHAFIROVICH ET AL. (2002, S. 129, 2005, S. 2058), welche die Kern-Hülle-Partikel von dem Unternehmen „Westaim Corporation“ bezogen. Ein möglicher Anknüpfungspunkt ist der Verweis von HAHMA ET AL. (2006, S. 469) auf typische Bestandteile eines Elektrolyten für ein außenstromloses Reduktionsverfahren. Die aus Nanopartikeln bestehende Schicht auf Basis der Herstellung nach ROSEN BAND & GANY (2007, S. 143) wird von VUMMIDI ET AL. (2010, S. 455) und BOYD ET AL. (2012, S. 3) als nur weitgehend gleichmäßig und porös sowie von HAHMA ET AL. (2006, S. 469) als phosphor- und citrathaltig beschrieben, wobei Letzteres durch eine unkontrollierte Fällungsreaktion hervorgerufen wurde.

BREITER ET AL. (1990, S. 87) und YAGODNIKOV & VORONETSKII (1997, S. 50) referenzieren dieselbe Literaturquelle, welche in russischer Sprache verfasst ist. KOVALEV ET AL. (2010, S. 120) und MUKASYAN ET AL. (2010) geben keine Bezugsquelle an.

Zusammenfassend existieren, im Vergleich zu lamellaren Partikeln, für Kern-Hülle-Partikel signifikant weniger Studien, in welchen die Herstellungsparameter untersucht bzw. variiert werden. Ferner sind die Vorgehensweisen häufig nicht vollständig veröffentlicht. Eine Vorbehandlung zur Entfernung der Oxidschicht auf den Aluminiumpartikeln wird nicht standardmäßig durchgeführt und es fehlen Informationen zur Reinheit des abgeschiedenen Nickels. Im Hinblick auf die Reaktionen der reaktiven Partikel ist eine Vergleichbarkeit daher nur mit Einschränkungen gegeben.

3.3 Reaktionen reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium

3.3.1 Einflussgrößen der Reaktion

Zur Nutzung reaktiver Partikel als anpassbare Wärmequelle in der Fügetechnik ist es essenziell, die große Vielzahl der, teilweise interdependenten, Einflussgrößen (Abbildung 3.2) zu kennen sowie deren Wechselwirkungen zu verstehen.

Die Auswirkungen der Einflussgrößen auf das Aktivierungs-, das Reaktionsverhalten und die Werkstoffstruktur der Produkte wurden in verschiedensten empirischen Studien analysiert. Wichtige Forschungsarbeiten der Kategorie *reaktives Stoffsystem* werden im Folgenden erörtert. Eine Erläuterung weiterer Studien zu dieser und den anderen Kategorien wird im Anhang A.3 (S. 242 ff.) vorgestellt. Aufgrund der vielfältigen Randbedingungen kann nachfolgend nur eine ausschnittsweise Diskussion erfolgen. Für Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur ist weiterhin erwähnenswert, dass ein Großteil der im Abschnitt 3.2.2 angeführten Studien das Ziel verfolgte, Kern-Hülle-Partikel als Additiv in Treibstoffen zu erforschen. Dies wird hier nicht thematisiert. Sofern nicht anders angegeben, wurden die beschriebenen Versuche bei Standard-Temperatur und -Druck in Luft unter ständiger Wirkung einer Fallbeschleunigung von $9,81 \text{ m/s}^2$ ($9,81 \text{ m/s}^2 \cong 1 \text{ g}$) für ein äquimolares Verhältnis von Nickel zu Aluminium durchgeführt.

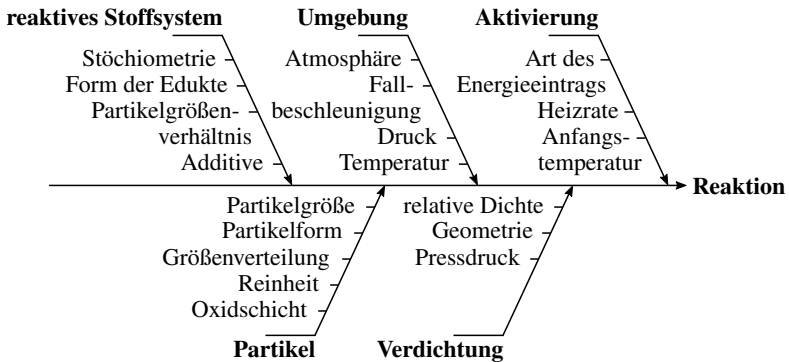


Abbildung 3.2: Kategorisierung wichtiger Einflussgrößen für die Reaktion eines reaktiven Stoffsystems mit feststoffförmigen Partikeln als Edukte

Eine Einflussgröße der Kategorie *reaktives Stoffsystem* ist die *Stöchiometrie*. Diese bestimmt maßgeblich die Höhe der Reaktionsenthalpie. Ferner spielt die *Form der Edukte* (Pulvermischungen, reaktive Partikel, lose Pulver oder Pellets) eine wichtige

3 Stand der Forschung und Technik

Rolle, da durch diese die Größe der Kontaktfläche zwischen Nickel und Aluminium (*Ni-Al-Kontaktfläche*) definiert wird. Speziell für Partikel mit einer lamellaren Struktur findet sich eine Vielzahl von Studien zum Einfluss einzelner Herstellungsparameter auf das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten (vgl. Abschnitt 3.2.1). Gemein ist diesen, dass die Ausprägung der lamellaren Struktur, d. h. der Ni-Al-Kontaktfläche, untersucht wurde. Folglich werden die Herstellungsparameter der *Form der Edukte* zugeordnet. Bei Pulvermischungen ist zudem das Verhältnis der Größe der Aluminium- zu der der Nickelpartikel, das *Partikelgrößenverhältnis*, von Bedeutung. Für lamellare Partikel ist diese Einflussgröße den Herstellungsparametern zuzuordnen und für Kern-Hülle-Partikel entfällt sie. *Additive* werden dem reaktiven Stoffsystem zugesetzt, um das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten anzupassen. Für Pulvermischungen kann dies beispielsweise ein gewisser Anteil des Produktes sein, welcher eine Verringerung der adiabaten Reaktionstemperatur (VARMA & LEBRAT 1992, S. P4) oder eine Verlangsamung der Reaktion (YI & MOORE 1990, S. 1162) bewirkt. Eine weitere Möglichkeit sind Additive, welche aufgrund ihrer Eigenschaften die Aktivierung begünstigen.

Stöchiometrie SHAFIROVICH ET AL. (2005) und BOCANEGRA ET AL. (2007) zeigten, dass sich das stöchiometrische Verhältnis von Kern-Hülle-Partikeln auf den Reaktionsbeginn auswirkt. Hierzu wurden Aluminiumpartikel (32 bis 40 μm) mit variierenden Nickelanteilen (0,93 bis 14,4 wt.-%) mit einem CO_2 -Laser (50 W) aktiviert. Zwar verzögerte sich der Reaktionsbeginn mit abnehmendem Nickelanteil signifikant, jedoch unterlagen die Ergebnisse aufgrund unvollständig beschichteter Partikel einer hohen Streuung. (SHAFIROVICH ET AL. 2005, S. 2056 ff.; BOCANEGRA ET AL. 2007, S. 34 ff.) ANDRZEJAK ET AL. (2007, S. 67) stellten fest, dass das stöchiometrische Verhältnis von Kern-Hülle-Partikeln aus Aluminiumpartikeln (2,38 μm) mit 29 oder 58 wt.-% Nickel, bei einer Aktivierung mittels eines CO_2 -Lasers (90 W) in einer Argon- oder Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre, die Aktivierungstemperatur nicht beeinflusst. Jedoch konnten Kern-Hülle-Partikel mit 6 wt.-% Nickel in keiner Atmosphäre aktiviert werden. Dies wurde teilweise von KIM ET AL. (2018, S. 38) bestätigt. Die Autoren verwendeten die gleiche Aktivierungsart und dieselben Aluminiumpartikel wie ANDRZEJAK ET AL. (2007). Die Aktivierung erfolgte jedoch in Luft und war für Kern-Hülle-Partikel mit 0,8 bis zu 33,9 wt.-% Nickel erfolgreich (KIM ET AL. 2018, S. 25 f.).

3.3 Reaktionen reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium

Form der Edukte WHITE ET AL. (2009) verglichen Partikel mit einer lamellaren Struktur und solche mit einer Kern-Hülle-Struktur. Letztere bestanden aus Aluminiumpartikeln (30 bis 40 μm) mit ca. 68,5 wt.-% Nickel. Als Ausgangsmaterial für die lamellaren Partikel dienten ebenfalls die Kern-Hülle-Partikel, welche bis zu 30 min in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen wurden. Durch unterschiedlich lange Mahldauern sollte der Einfluss der Ni-Al-Kontaktfläche untersucht werden. Die verschiedenen Pellets (75 bis 85 % relative Dichte) wurden mittels eines Stromflusses aktiviert. Es zeigte sich, dass Kern-Hülle-Partikel die höchste Aktivierungstemperatur aufwiesen und diese mit zunehmender Mahldauer abnahm. (WHITE ET AL. 2009, S. 13542 ff.)

REEVES ET AL. (2010) gingen analog zu WHITE ET AL. (2009) vor. Zusätzlich wurde eine Pulvermischung aus Aluminium- (80 nm) und Nickelpartikeln (80 bis 150 nm) verwendet und die Partikel zu dünnen Platten gepresst. Die Aktivierungstemperatur sank in der Reihenfolge Kern-Hülle-Partikel, Pulvermischung und lamellare Partikel. Dies wurde vor allem auf die Erhöhung der Ni-Al-Kontaktfläche hin zu lamellaren Partikeln zurückgeführt. (REEVES ET AL. 2010, S. 14773 ff.)

KOVALEV ET AL. (2010) stellten Partikel mit einer lamellaren Struktur (LP1, LP2 und LP3) sowie mit einer Kern-Hülle-Struktur (KHP) und Pulvermischungen (PM1 und PM2) einander gegenüber. Das Ausgangsmaterial der lamellaren Partikel LP1 waren die Kern-Hülle-Partikel aus 50 μm großen Aluminiumpartikeln und für LP2 und LP3 zwei Pulvermischungen: LP2 bzw. PM1 mit 40 μm großen Nickel- und Aluminiumpartikeln und LP3 bzw. PM2 mit 3 bis 5 μm großen Aluminium- und 3 bis 7 μm großen Nickelpartikeln. Die Aktivierung der zylindrischen Pellets erfolgte in einer beheizten Kammer mit einer Heizrate von 15 K/min in einer Argon-Atmosphäre. In Übereinstimmung mit WHITE ET AL. (2009) und REEVES ET AL. (2010) war die Aktivierungstemperatur für Partikel mit einer lamellaren Struktur am geringsten. Im Unterschied zu REEVES ET AL. (2010) wiesen die Kern-Hülle-Partikel jedoch eine niedrigere Aktivierungstemperatur als die Pulvermischungen auf. Die Reihenfolge der Aktivierungstemperaturen (LP3 > LP1 > LP2 > KHP > PM2 > PM1) deutet auf zusätzliche Abhängigkeiten vom Partikelgrößenverhältnis der Edukte vor dem Mahlvorgang und vom Grad der Ausprägung der lamellaren Struktur hin. (KOVALEV ET AL. 2010)

Ein Beispiel für die Variation der Ni-Al-Kontaktfläche durch unterschiedliche Herstellungsparameter in einer Planeten-Kugelmühle stellt die Studie von HADJIAFXENTI ET AL. (2013) dar. Als Edukte dienten Nickel- und Aluminiumpartikel in einem Verhältnis von 3:1 mit einer Größe von jeweils 44 μm , welche für 1 bis 8 h gemahlen wurden. Die lamellaren Partikel wurden zu zylindrischen Pellets gepresst und mit einer Propangas-Flamme aktiviert. Für die reaktiven Partikel mit einer Mahldauer von 2

3 Stand der Forschung und Technik

bis 7 h wurde dargelegt, dass die Aktivierungstemperatur mit zunehmender Mahldauer aufgrund feinerer Nickel-Lamellen abnahm. Ab einer Mahldauer von 4 h bewirkten die Mahlkugeln signifikante Festkörperreaktionen. (HADJIAFXENTI ET AL. 2013, S. 74 ff.) SHUCK ET AL. (2016a) stellten ebenfalls lamellare Partikel in einer Planeten-Kugelmühle durch Mahldauern von 10 bis 40 min her. Nach einer Siebung der lamellaren Partikel wurden die Fraktionen mit Partikelgrößen von 10 bis 20 µm und von 53 bis 125 µm entnommen, gemischt und zu zylindrischen Pellets (70 % relative Dichte) gepresst. Die Aktivierung erfolgte durch eine auf 813 K vorgewärmte Heizplatte. Auf Basis einer 3-D-Rekonstruktion der lamellaren Struktur wurde dargelegt, dass sich mit längerer Mahldauer feinere Aluminium-Lamellen bildeten, wodurch die Aktivierungstemperatur sank. (SHUCK ET AL. 2016a, S. 27067 ff.)

Die vorgestellten Forschungsarbeiten veranschaulichen die Vielzahl der (interdependenten) Einflussgrößen, welche zur Kontrolle des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens beherrscht werden müssen. Die bisherigen makroskopischen Betrachtungen, wie beispielsweise der Aktivierungstemperatur, sollen nachfolgend durch mikroskopische Betrachtungen, wie des Reaktionsmechanismus, komplementiert werden.

3.3.2 Postulierte Reaktionsmechanismen

Die Formulierung von Reaktionsmechanismen ist nicht nur aufgrund der großen Anzahl von Einflussgrößen und deren Interdependenz eine anspruchsvolle Herausforderung. Zusätzlich müssen verschiedene Reaktionstypen (vgl. Abschnitt 2.2.3) und -modi (vgl. Abschnitt 2.4.1) sowie unterschiedliche räumliche und zeitliche Temperaturprofile (vgl. Abschnitt 2.4.2) und variierende Reaktionszonen (vgl. Abschnitt 2.4.3) berücksichtigt werden. Dieser Komplexität steht eine scheinbar einfache Reaktionsgleichung für die Bildung des Nickelaluminids NiAl gegenüber:



Dieses Paradoxon für Reaktionen im Bereich der SHS wurde treffend von MERZHANOV (1996, S. 223) adressiert: „SHS is an insidious process. The seeming simplicity hides the highly complex chemical and physicochemical transformations influencing both the combustion velocity and quality of [the] final products⁴“.

⁴ Übersetzung der Autorin: „Reaktionen im Bereich der SHS sind heimtückische Prozesse. Hinter der scheinbaren Einfachheit verbergen sich hochkomplexe chemische und physikalisch-chemische Umwandlungen, die sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Qualität der Produkte beeinflussen.“

3.3 Reaktionen reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium

Im Hinblick auf dynamische Messungen⁵ kommt erschwerend hinzu, dass die Reaktionsraten und die maximalen Reaktionstemperaturen außerordentlich hoch sind, wodurch der Messaufwand dafür signifikant erhöht wird. Häufig eingesetzte dynamische Messmethoden und -mittel zur Erfassung von Temperatur-, Masse- und Aggregatzustandsänderungen sowie von Phasenumwandlungen während der Reaktion sind:

- DSC (dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: dynamic scanning calorimetry)),
- DTA (Differenz-Thermoanalyse (engl.: differential thermal analysis)),
- TGA (thermogravimetrische Analyse (engl.: thermogravimetric analysis)),
- Hochgeschwindigkeitsaufnahmen,
- Pyrometrie und Quotienten-Pyrometrie,
- Infrarot-Thermografie und
- Thermoelemente.

Eine weitere, dynamische Messung ist die zeitaufgelöste Röntgendiffraktometrie (engl.: time-resolved X-ray diffraction; TRXRD). Dabei handelt es sich um eine auf der Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction; XRD) basierende Messung, welche je nach Detektor eine zeitliche Auflösung von 10^{-6} bis 10^{-2} s ermöglicht (SHUCK & MUKASYAN 2018, S. 176). Jedoch können mit dieser Messmethode nur kristalline und keine flüssigen intermetallischen Phasen detektiert werden (ZHU ET AL. 2002, S. 58). Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus werden ferner statische Messungen⁶ eingesetzt. Eine vielfach praktizierte Vorgehensweise ist das Quenchen der Reaktion zu verschiedenen Zeitpunkten und die Untersuchung der Werkstoffstruktur mittels:

- REM (Rasterelektronenmikroskopie),
- EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy)),
- TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) oder
- XRD (Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction)).

Aufgrund der vielfältigen Herausforderungen bei der Untersuchung reaktiver Stoffsysteme und der verschiedenen Messmethoden existieren für reaktive Stoffsysteme Forschungsergebnisse, die teilweise zueinander widersprüchlich sind (ZHU ET AL.

⁵ Nach DIN 1319-1 kennzeichnet diese die Bestimmung einer zeitlich veränderlichen und vom Messprinzip abhängigen Messgröße.

⁶ Nach DIN 1319-1 kennzeichnet diese die Bestimmung einer zeitlich unveränderlichen Messgröße.

3 Stand der Forschung und Technik

2002, S. 57). Nachfolgend werden die für reaktive Partikel postulierten Reaktionsmechanismen vorgestellt. Sofern nicht anders angegeben, lagen die Edukte Nickel und Aluminium innerhalb eines Partikels in einem äquimolaren Verhältnis vor.

Partikel mit einer lamellaren Struktur

KOVALEV ET AL. (2010, S. 120) nutzten kombinierte Messungen mittels TRXRD und einem Thermoelement zur Analyse des Reaktionsmechanismus von lamellaren Partikeln. Sie zeigten, dass diese bei einer Heizrate von 15 K/min in einem mit Argon gefluteten Ofen in einer Festkörperreaktion reagierten (KOVALEV ET AL. 2010, S. 124). MUKASYAN ET AL. (2010, S. 779) bestätigten diese Ergebnisse unter identischen Versuchsbedingungen mit zusätzlichen Infrarot-Thermografie-Aufnahmen für abweichende Mahlparameter und eine Heizrate von 50 K/min. Weiterhin wurde für die Festkörperreaktion ermittelt, dass die lamellaren Partikel über einen Zwischenschritt, nämlich der Koexistenz von Ni und NiAl, zu dem Produkt NiAl reagierten (MUKASYAN ET AL. 2010, S. 783). Darüber hinaus schlussfolgerten auch REEVES ET AL. (2010, S. 14773 f.) auf Basis von DTA-Messungen (Argon, 50 K/s), dass keine Aggregatzustandsänderungen während der Reaktion der lamellaren Partikel stattfinden.

Zu diesem Ergebnis kamen ebenso MANUKYAN ET AL. (2012) durch kombinierte DTA- und DSC-Messungen (Argon, 10 bis 50 K/min) sowie durch XRD-Analysen zu verschiedenen Zeitpunkten gequenchter DTA-/DSC-Proben. Letztere ermöglichten ferner die Detektion von Zwischenprodukten. Es wurde angenommen, dass sich anfänglich Nickel in Aluminium löste. Dadurch ergaben sich als Erstes Ni, NiAl₃ und Ni₂Al₃ und als Zweites Ni₂Al₃ und NiAl als Zwischenprodukte. Trotz eines äquimolaren Verhältnisses der Edukte vor dem Mahlvorgang fanden sich als Produkte NiAl und kleine Anteile der intermetallischen Phase Ni₃Al. (MANUKYAN ET AL. 2012, S. 21028 ff.)

Weiterhin untersuchten SHARAFUTDINOV ET AL. (2007, S. 150 f.) die Abfolge der Bildung von Zwischenprodukten für lamellare Partikel⁷ mittels TRXRD in einer Helium-Atmosphäre bei einer Heizrate von 5 bis 10 K/min. Für unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse der Edukte vor dem Mahlvorgang wurden voneinander abweichende Sequenzen für die Reaktion festgestellt (Tabelle 3.1).

⁷ Für die Herstellung der lamellaren Partikel wird auf eine in russischer Sprache verfasste Veröffentlichung verwiesen. Daher ist unklar, ob eine Planeten-Kugelmühle oder eine andere Mühlenart verwendet wurde.

3.3 Reaktionen reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium

Tabelle 3.1: Gegenüberstellung der Reaktionsmechanismen nach SHARAFUTDINOV ET AL. (2007, S. 150) für lamellare Partikel mit verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen von Nickel zu Aluminium

Sequenz für Ni:Al = 3:1			Sequenz für Ni:Al = 1:1		
1) Ni + 3 Al	→	NiAl ₃	1) Ni + 3 Al	→	NiAl ₃
2) NiAl ₃ + 2Ni	→	3 NiAl	2) NiAl ₃ + Ni	→	Ni ₂ Al ₃
3) NiAl + 2Ni	→	Ni ₃ Al	3) Ni ₂ Al ₃ + Ni	→	3 NiAl
			4) NiAl + 2Ni	→	Ni ₃ Al

Im Gegensatz zu den Schritten 1) bis 3) für lamellare Partikel aus Ni + Al lief Schritt 4) nicht vollständig ab. Wie auch zuvor bei MANUKYAN ET AL. (2012) enthielt das Produkt, ungeachtet des äquimolaren Verhältnisses in den lamellaren Partikeln, NiAl und Ni₃Al.

Beim Vergleich der verschiedenen Forschungsarbeiten wird deutlich, dass eine Einigkeit bezüglich der Festkörperreaktion von lamellaren Partikeln besteht. Im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus und die Zusammensetzung des Produktes finden sich bei SHARAFUTDINOV ET AL. (2007) und MANUKYAN ET AL. (2012) Übereinstimmungen, während MUKASYAN ET AL. (2010) nur einen Zwischenschritt, keine Zwischenprodukte und NiAl als einziges Produkt detektierten.

Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur

Ein wesentlicher Unterschied von Kern-Hülle-Partikeln zu lamellaren Partikeln ist, dass bei Ersteren Aluminium schmilzt und folglich eine flüssige Phase während der Reaktion existiert. KOVALEV ET AL. (2010, S. 120 ff.) bestätigten dies durch kombinierte Messungen mittels TRXRD und Thermoelementen bei einer Heizrate von 15 K/min in einem Ofen. MUKASYAN ET AL. (2010, S. 779 ff.) kamen, unter sonst identischen Versuchsbedingungen, für eine Heizrate von 50 K/min zu demselben Ergebnis. Weiterhin konnten beide Forschergruppen darlegen, dass es auch bei Pulvermischungen zur Ausbildung einer flüssigen Phase kam (KOVALEV ET AL. 2010, S. 120; MUKASYAN ET AL. 2010, S. 780 f.). Ferner gaben MUKASYAN ET AL. (2010, S. 781) an, dass neben dem Nickelaluminid NiAl keine weiteren Produkte nachgewiesen werden konnten.

YAGODNIKOV & VORONETSKII (1997, S. 50 ff.) zeigten durch ein mathematisches Modell, dass das Schmelzen von Aluminium und die unterschiedliche Wärmeausdehnung der beiden Metalle (vgl. Tabelle 2.2) zu Spannungen in der Nickel-Hülle

3 Stand der Forschung und Technik

führen, wodurch diese aufbricht und flüssiges Aluminium austreten kann. Allerdings wurden nur die Oxidation von Nickel zu Nickel(II)-oxid und die von Aluminium zu Aluminium(III)-oxid zugrunde gelegt (YAGODNIKOV & VORONETSKII 1997, S. 52).

Die Bedeutung des Aluminiums für den Reaktionsverlauf wurde von MUKASYAN ET AL. (2001) veranschaulicht. Hierzu wurden Kern-Hülle-Partikel in einen keilförmigen, massiven Kupferblock gepresst und am breiten Ende des Keils eine selbsterhaltende Reaktion initiiert. Die in Richtung der Keilspitze zunehmenden Wärmeverluste ermöglichten ein Quenchen der Reaktion und wurden durch Thermografie-Aufnahmen detektiert bzw. nachgewiesen. Nachgelagerte REM- und EDX-Messungen entlang des reagierten Keils dienten der Analyse der Werkstoffstruktur. Die Autoren schlussfolgerten, dass der wesentliche Beginn der Reaktion das Schmelzen von Aluminium war. Dadurch kam es einerseits zu Reaktionen zwischen Nickel und Aluminium an der Ni-Al-Kontaktfläche, andererseits zum bereits erwähnten Aufbrechen der Nickel-Hülle. Es wurde deutlich, dass sich das flüssige Aluminium verteilte und sowohl die Nickel-Hülle als auch benachbarte Partikel benetzte. Zusätzlich wurde eine Koaleszenz der Partikel festgestellt. Das einzige Produkt war NiAl. (MUKASYAN ET AL. 2001, S. 70 ff.)

Im Gegensatz dazu demonstrierten SHAFIROVICH ET AL. (2002) für Kern-Hülle-Partikel mit 51 wt.-% Nickel mittels XRD-, REM- und EDX-Messungen von gequenchten Proben, dass während einer Reaktion unter Vakuum verschiedene Nickelaluminide als Zwischenprodukte entstanden. In Übereinstimmung mit MUKASYAN ET AL. (2001) wurde das Schmelzen von Aluminium als Reaktionsbeginn erachtet. Dadurch kam es an der Ni-Al-Kontaktfläche zur Bildung von NiAl₃ als erstes Zwischenprodukt. Wie auch zuvor zerbrach die Nickel-Hülle aufgrund der damit einhergehenden Wärmeausdehnung und flüssiges Aluminium trat aus. Es entstand zusätzlich Ni₂Al₃ als zweites Zwischenprodukt, welches neben NiAl₃ auch das Produkt bildete. Den im Abschnitt 3.3.1 erwähnten Zusammenhang, dass die Aktivierungstemperatur mit steigender Heizrate sinkt, begründeten die Autoren damit, dass eine höhere Heizrate zu mehr Spannungen in der Nickel-Hülle führte. (SHAFIROVICH ET AL. 2002, S. 127 ff.)

Analog zu SHAFIROVICH ET AL. (2002) nutzten auch THIERS ET AL. (2002) ein Quenchen der Reaktion zu unterschiedlichen Zeitpunkten zur Identifikation der intermetallischen Phasen sowie Thermoelemente zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs. Die Kern-Hülle-Partikel wiesen jedoch ein molares Verhältnis von Nickel zu Aluminium von 1:2 auf. Bei der Schmelztemperatur von Aluminium kam es durch das Lösen von festem Nickel in dem flüssigen Aluminium zur Bildung von NiAl₃. Als Nächstes wurden am Rand des Partikels Ni₂Al₃ und im Inneren des Kerns dendritenförmiges NiAl₃

3.3 Reaktionen reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium

detektiert. Nach dem Aufbrechen der Nickel-Hülle war neben festem Nickel und flüssigem Aluminium vor allem Ni_2Al_3 vorhanden. Das Produkt bestand ausschließlich aus den beiden Zwischenprodukten Ni_2Al_3 und NiAl_3 . (THIERS ET AL. 2002, S. 199 ff.)

Während SHAFIROVICH ET AL. (2002) und THIERS ET AL. (2002) zum Quenchen der Reaktion nur den Energieeintrag beendeten, verwendeten ANDRZEJAK ET AL. (2007) einen Argon-Gasstrom, um weitere Reaktionen zu unterbinden. Für Kern-Hülle-Partikel mit 29 und 58 wt.-% Nickel wurde auf Basis von REM- und EDX-Messungen folgender Reaktionsmechanismus postuliert (ANDRZEJAK ET AL. 2007, S. 65 ff.):

- 1) $T = 933 \text{ K}$: Aluminium schmilzt und liegt an der Ni-Al-Kontaktfläche flüssig und im Inneren des Aluminium-Kerns noch fest vor.
- 2) $933 \text{ K} < T < 1127 \text{ K}$: Durch Lösen von festem Nickel im flüssigen Aluminium bildet sich eine Schicht aus festem NiAl_3 an der Ni-Al-Kontaktfläche und netzartiges, festes NiAl_3 im Inneren des flüssigen Kerns, welcher nun sowohl aus Nickel als auch aus Aluminium besteht.
- 3) $1127 \text{ K} < T < 1406 \text{ K}$: Sobald die Schmelztemperatur von NiAl_3 überschritten wird, entsteht Ni_2Al_3 an der Grenzfläche zur noch festen Nickel-Hülle.
- 4) $1406 \text{ K} < T < 1598 \text{ K}$: Im letzten Schritt schmilzt Ni_2Al_3 und es bilden sich in der Nickel-Hülle Bereiche aus festem NiAl.

Während die Kern-Hülle-Partikel mit 58 wt.-% Nickel weitgehend aus Ni_2Al_3 bestanden, wiesen jene mit 29 wt.-% Nickel Bereiche aus Ni_2Al_3 und NiAl_3 auf, welche durch aluminiumreiche Phasen (95 at.-%) getrennt wurden. Die Autoren schlussfolgerten, dass für die Aktivierung neben dem Schmelzen von Aluminium auch dem Schmelzen von NiAl_3 und der Bildung der Zwischenprodukte eine große Bedeutung zukommt. Weiterhin belegen Hochgeschwindigkeitsaufnahmen, dass auch oxidierte Aluminium-Tropfen in einer Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre auf der Nickel-Hülle nach dem Aufbrechen vorhanden waren und dass durch die Reaktion mit Kohlenstoff eine temperaturbeständige Nickel-Hülle entstand. (ANDRZEJAK ET AL. 2007, S. 65 ff.)

KIM ET AL. (2018) stellten ferner mittels kombinierten DSC- und TGA-Messungen (Luft oder Argon, 20 K/min) sowie XRD-Aufnahmen fest, dass es zu Oxidationsreaktionen kam. Hierbei ist anzumerken, dass bis 1800 K gemessen wurde, während in den zuvor aufgeführten Forschungsarbeiten nur eine Reaktionsinitiierung erfolgte. Für Kern-Hülle-Partikel mit 5 bis 33,9 wt.-% Nickel bildete sich in Luft zunächst Nickel(II)-oxid (NiO) auf der Oberfläche der Nickel-Hülle. Nach dem Aufbrechen dieser oxidierte das austretende Aluminium zu Aluminium(III)-oxid (Al_2O_3). Weiterhin

3 Stand der Forschung und Technik

gelangte Sauerstoff durch das Nickel(II)-oxid nach innen, wodurch es an der Oberfläche des Aluminium-Kerns ebenfalls zur Oxidation kam. Bei ca. 1800 K entstand NiAl_2O_4 aus den beiden Oxiden. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Oxidationsreaktionen eine Koaleszenz der Partikel in Luft verhinderten. (KIM ET AL. 2018, S. 26 ff.)

Bei Kern-Hülle-Partikeln besteht Konsens darüber, dass es während der Reaktion zur Ausbildung einer flüssigen Phase, unabhängig von der Aktivierungsart, der Partikelgröße oder der Stöchiometrie, kommt. Weiterhin wurde mehrfach dargelegt, dass die Nickel-Hülle im Verlauf der Reaktion aufricht und flüssiges Aluminium diese sowie umliegende Partikel benetzt. Im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus herrscht weitgehende Einigkeit, dass sich zunächst NiAl_3 und dann Ni_2Al_3 als Zwischenprodukte bilden. Der Einfluss von oxidierenden Atmosphären ist noch nicht abschließend geklärt.

Zusammenfassend wird deutlich, dass das reaktive Stoffsystem aus Nickel und Aluminium je nach der Form der Edukte in einer Festkörperreaktion oder unter Ausbildung einer flüssigen Phase reagiert. Insbesondere der erstgenannte Reaktionsmechanismus war im Hinblick auf die adiabate Reaktionstemperatur, welche für die Reaktion einer äquimolaren Mischung 1911 K beträgt (NAIBORODENKO ET AL. 1982, S. 911) und folglich oberhalb der Schmelztemperatur beider Metalle liegt, unerwartet (MUKASYAN ET AL. 2018, S. 2). Einerseits stellen die vielen Einflussgrößen zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs reaktiver Partikel eine große Herausforderung dar. Andererseits bietet sich dadurch die Möglichkeit, eine Wärmequelle für die Fügechnik maßzuschneidern.

Wie mittels Pulvermischungen und reaktiven Partikeln gefügt werden kann und welche wissenschaftlichen Vorarbeiten hierfür bestehen, wird im Folgenden beschrieben.

3.3.3 Anwendungsbeispiele in der Fügechnik

Reaktive Stoffsysteme werden vor allem zur Herstellung von Hochleistungswerkstoffen eingesetzt (vgl. Abschnitt 2.2.1). Sowohl GOLDSCHMIDT (1914a, S. 6) als auch MERZHANOV (1976, S. 409) weisen jedoch darauf hin, dass es noch eine zweite, wichtige Einsatzmöglichkeit gibt: die Nutzung der während der Reaktion freigesetzten Energie. Um mit Pulvermischungen oder reaktiven Partikeln zu fügen, werden diese in der Regel als Pellets zwischen den Fügepartnern platziert und zur Reaktion gebracht (vgl. Abbildung 1.1). Während ein lokaler Energieeintrag zu Temperaturgradienten in der Fügezone führen kann, müssen für den Modus mit einer ganzheitlichen Reaktion (vgl. Abschnitt 2.4.1) die Fügepartner ebenfalls bis zur Aktivierungstemperatur erwärmt werden (MUKASYAN & WHITE 2007, S. 155). Alternativ kann dieser Reaktionsmodus auch

3.3 Reaktionen reaktiver Partikel aus Nickel und Aluminium

mittels Gleichstrom initiiert werden, wobei dafür sowohl das reaktive Stoffsystem als auch die Fügepartner leitfähig sein müssen. Weiterhin muss eine Druckspannung aufgebracht werden, um einerseits den Fügeverbund zu fixieren und andererseits die Porosität in der Fügezone gering zu halten (MESSLER 2004, S. 576). Vorteilhaft beim Fügen mit reaktiven Stoffsystemen ist, dass die benötigte Energie durch die Reaktionsenthalpie bereitgestellt wird und die Werkstoffsynthese und das Fügen zeitgleich stattfinden (LIU & NAKA 2000, S. 2). Aufgrund der hervorragenden mechanisch-technologischen Eigenschaften von Nickelaluminiden (vgl. Abschnitt 2.2.4) ist die Fügezone außerdem belastbar. Ferner können Additive zu dem reaktiven Stoffsystem gegeben werden, um die Festigkeit der Fügeverbindung zu erhöhen, um gradierte Werkstoffeigenschaften zu erzielen oder um die maximale Reaktionstemperatur im Hinblick auf eine mögliche thermische Schädigung der Fügepartner anzupassen (MESSLER ET AL. 1995, S. 39 f.).

MESSLER ET AL. (1995, S. 40) klassifizieren das Fügen mit reaktiven Stoffsystemen als *Schweißen*, wenn es zum Schmelzen eines oder beider Fügepartner kommt, und als *Löten*, wenn beide Fügepartner im festen Aggregatzustand bleiben. MUKASYAN & WHITE (2007) unterscheiden basierend auf dem Reaktionsmodus und der Form der Edukte verschiedene Varianten zum Fügen mittels reaktiver Stoffsysteme (MUKASYAN & WHITE 2007, S. 155). Im Gegensatz zu vielen Beispielen mit Pulvermischungen wird das Fügen mit reaktiven Partikeln weder in dem Review-Artikel von LIU & NAKA (2000) noch in dem von MUKASYAN & WHITE (2007) aufgeführt. Nachfolgend werden daher wichtige Vorarbeiten zum Fügen mit reaktiven Partikeln vorgestellt. Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Versuche in Luft bei Standard-Temperatur und -Druck durchgeführt. Nickel und Aluminium lagen in einem äquimolaren Verhältnis vor.

LIN ET AL. (2013) untersuchten das Fügen von Platten aus kohlenstofffaserverstärktem Graphit mit lamellaren Partikeln. Die reaktiven Partikel wurden mit Titan-Partikeln gemischt und zu Pellets gepresst. Zur Aktivierung und Fixierung dienten zwei Kupferelektroden. Der durch diese fließende Gleichstrom ermöglichte eine Aktivierungstemperatur von 630 K und eine Gesamtdauer des Fügeprozesses von 5 s. Zwischen dem Pellet und den Fügepartnern bildete sich Titancarbid und im Inneren der Fügezone NiAl. Der Fügeverbund wies eine Zugfestigkeit von ca. $5,8 \pm 0,5$ MPa bei einem Versagen des Grundwerkstoffs auf. (LIN ET AL. 2013, S. 7500 ff.)

Lamellare Partikel wurden auch von GUNDUZ ET AL. (2014) zum Fügen verwendet. Als Fügepartner dienten entweder ein Stempel und eine Matrize aus reinem Aluminium oder zwei Platten eines Silicium-Wafers. Die lamellaren Partikel wurden in die Matrize eingefüllt und mit dem Stempel verpresst (Anordnung 1). Alternativ wurde ein mit

3 Stand der Forschung und Technik

Aluminiumfolie umwickeltes Pellet hergestellt, welches zwischen den Silicium-Platten positioniert und durch Druck fixiert wurde (Anordnung 2). Die Funkenentladung aus der Energie einer Batterie diente zur Aktivierung. In Anordnung 1 entstand der Stoffschluss durch das Schmelzen von Aluminium und die ausgeprägte Diffusion von Nickel in das Aluminium. Obwohl es vermutlich zum Schmelzen von Silicium und zur Diffusion von Nickel kam, konnten durch Anordnung 2 zumeist keine belastbaren Verbunde hergestellt werden. Da die Aluminiumfolie die Temperatur an der Grenzfläche zwischen den reaktiven Partikeln und den Fügepartnern reduzierte, könnte durch den Einsatz von Folien thermischen Schädigungen vorgebeugt werden. (GUNDUZ ET AL. 2014, S. 396 ff.)

Zudem existiert das SCHUTZRECHT US201601121395 A1 zum Fügen mit lamellaren Partikeln. Es beschreibt unter anderem die Verwendung von reaktiven Partikeln aus Nickel und Aluminium, welche mit unterschiedlichen Mühlenarten und Mahlparametern hergestellt werden. Die grundsätzliche Anordnung setzte sich aus zwei Fügepartnern, welche mit Flussmitteln vorbehandelt wurden, zwei dazwischen befindlichen Platten und wiederum dazwischen den lamellaren Partikeln zusammen. Die Platten bestanden aus einem Indium-Zinn- (oben) und einem Bismut-Zinn-Silber-Lot (unten). Die lamellaren Partikel wurden mit einem organischen Lösungsmittel gemischt, auf die Bismut-Zinn-Silber-Lot-Platte aufgetragen und erwärmt. Erst nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Fügeverbund vervollständigt und mit Druck beaufschlagt. Ferner wurden in den oberen Fügepartner und die Indium-Zinn-Lot-Platte Löcher eingebracht, um die Zugänglichkeit für eine Aktivierung zu gewährleisten. In einem Anwendungsbeispiel dienen Kupfer-Bauteile als Fügepartner und die Aktivierung erfolgte mittels eines gepulsten Lasers. Darüber hinaus wurden Aluminium-Bauteile als Fügepartner verwendet, die lamellaren Partikel mit Zink (30 vol.-%) gemischt und die Aktivierung erfolgte durch einen Stromfluss. Eine Mischung aus lamellaren Partikeln und einer bleifreien Lotpaste (50 vol.-%) zwischen zwei Kupfer-Bauteilen mit einer Verzahnung wurde auf die gleiche Art aktiviert. (SCHUTZRECHT US201601121395 A1)

Die aufgeführten Forschungsarbeiten verdeutlichen, dass für das Fügen mit reaktiven Partikeln nur sehr wenige wissenschaftliche Vorarbeiten existieren, Informationen zu den Einflussgrößen und deren Wechselwirkungen fehlen und das Fügen mit Kern-Hülle-Partikeln bisher nicht untersucht wurde.

3.4 Wirkung von Mikrowellen auf Partikel aus Nickel und Aluminium

3.4.1 Wirkung von Mikrowellen auf metallische Partikel

Mikrowellen stellen eine vorteilhafte Möglichkeit der Reaktionsaktivierung für reaktive Stoffsysteme dar. Während metallische Massivkörper Mikrowellen aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit vor allem reflektieren und es dabei zu Entladungen in Form von Lichtbögen kommen kann, können metallische Partikel Energie aus Mikrowellenstrahlung absorbieren und dadurch erwärmt werden (WHITTAKER & MINGOS 1992, S. 2751). Die Wechselwirkungen zwischen Mikrowellen und metallischen Partikeln sind allerdings bis heute noch Gegenstand der Forschung.

Elektrische und magnetische Verlustmechanismen

Im Abschnitt 2.5.4 wurden die Wechselwirkungen der Feldanteile von Mikrowellen mit Dielektrika beschrieben und als elektrische und magnetische Polarisationsmechanismen vorgestellt. Demgegenüber stehen *elektrische* und *magnetische Verlustmechanismen*, welche die Interaktionen der Feldanteile mit elektrisch leitfähigen Werkstoffen kennzeichnen. Zwar ist allen Wechselwirkungsmechanismen gemein, dass diese zu einer Erwärmung führen, jedoch besteht ein Dissens über deren Beitrag zu dieser.

METAXAS (1996, S. 14) und MISHRA & SHARMA (2016b, S. 84) führen als wichtigsten *elektrischen Verlustmechanismus* für Werkstoffe mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit *Stromwärmeverluste*⁸ an. Diese basieren auf der Umwandlung von elektrischer (Feld-)Energie in Wärme aufgrund der endlichen elektrischen Leitfähigkeit von Metallen bzw. des daraus resultierenden elektrischen Widerstands. Stromwärmeverluste werden synonym als *ohmsche Verluste* bezeichnet (PAUL & PAUL 2019, S. 477).

GUPTA & LEONG (2007, S. 37 f.) verweisen zudem auf die *Grenzflächenpolarisation*, welcher nicht nur für Dielektrika eine Bedeutung zukommt. Elektrische Ladungen häufen sich aufgrund eines externen elektrischen Feldes an Korngrenzen oder zwischen intermetallischen Phasen an (GUPTA & LEONG 2007, S. 37 f.). Durch die frequenzabhängige Umorientierung der daraus resultierenden elektrischen Dipole entsteht Wärme.

⁸ Diese werden häufig auch als „conduction losses“ bezeichnet (vgl. GUPTA & LEONG (2007, S. 39)).

3 Stand der Forschung und Technik

Als wesentliche *magnetische Verlustmechanismen* bei Werkstoffen mit einer ausgeprägten elektrischen Leitfähigkeit nennen GUPTA & LEONG (2007, S. 70) Wirbelströme, Hystereseverluste, „domain wall oscillations“ und „magnetic resonance“. Die beiden letztgenannten magnetischen Verlustmechanismen werden aufgrund einer Mehrdeutigkeit der verwendeten Fachbegriffe im Anhang A.4 (S. 248) thematisiert.

Wirbelströme werden durch ein zeitveränderliches magnetisches Feld induziert, welches ein elektrisches Wirbelfeld hervorruft, welches wiederum in einer Stromdichte im elektrisch leitfähigen Werkstoff resultiert (DETLEFSEN & SIART 2012, S. 18). Diese wird als *Wirbelstrom* bezeichnet. Da Wirbelströme weitere Magnetfelder zur Folge haben, verringern diese die magnetische Feldstärke in Richtung des Werkstoffinneren (JOHNSON & GRAHAM 2003, S. 59) und führen zu einer Stromverdrängung zur Oberfläche hin (PAUL & PAUL 2019, S. 343). Demnach erfolgt die Erwärmung ebenfalls durch Stromwärmeverluste. Da elektrische und magnetische Felder im Falle elektromagnetischer Wellen immer gekoppelt sind und sich diese zudem durch die Interaktion mit Materie gegenseitig hervorrufen⁹, wird am Beispiel der Stromwärmeverluste deutlich, dass Verlustmechanismen sich stets überlagern.

Zur Erläuterung der *Hystereseverluste* wird die *magnetische Polarisation* betrachtet. Diese kennzeichnet die Ausbildung von magnetischen Dipolen und magnetischen Dipolmomenten, welche durch ein magnetisches Feld induziert werden (DOBRINSKI ET AL. 2010, S. 320). Als Maß für die Magnetisierbarkeit von Werkstoffen wird auf die Permeabilitätszahl μ_r verwiesen. In ferromagnetischen Werkstoffen gibt es makroskopische Bereiche, die *Domänen* oder *Weiß'sche-Bezirke*, in denen die magnetischen Dipolmomente parallel ausgerichtet sind (DETLEFSEN & SIART 2012, S. 111). Voneinander abgegrenzt werden die einzelnen Domänen durch *Blochwände*, welche einen kontinuierlichen Übergang der Orientierung der magnetischen Dipolmomente aufweisen (DETLEFSEN & SIART 2012, S. 111). Wird ein magnetisches Feld angelegt, kommt es zur Umorientierung bzw. zur Ummagnetisierung der einzelnen Domänen, bis eine Sättigung eintritt und alle magnetischen Dipolmomente parallel zum magnetischen Feld ausgerichtet sind (NIEDRIG & STERNBERG 2012, S. B155 f.). Da diese Umorientierungen jedoch teilweise irreversibel sind, wird in Abhängigkeit der Frequenz wiederholt eine Hystereseschleife durchlaufen. Die eingeschlossene Fläche entspricht dabei der Energie, welche in jeder Periode in Wärme umgewandelt wird (STINY 2018, S. 351).

⁹ Vorhandene elektrische Ladungen und ein zeitveränderliches magnetisches Feld induzieren ein elektrisches Feld. Räumliche Veränderungen von elektrischen Ladungen und ein zeitveränderliches elektrisches Feld induzieren ein magnetisches Feld.

3.4 Wirkung von Mikrowellen auf Partikel aus Nickel und Aluminium

Wechselwirkungen mit metallischen Partikeln

Entscheidend für die Erwärmung von metallischen Partikeln sind neben den Verlustmechanismen auch die Werkstoffeigenschaften (vgl. Tabelle 3.2), die Partikelgrößen und -formen (MISHRA & SHARMA 2016a, S. 221) sowie die Lage der Partikel zueinander. Nachfolgend werden die wichtigsten Erkenntnisse empirischer Studien zusammengefasst. Sofern nicht anders angegeben, wurde eine Frequenz von 2,45 GHz verwendet, welche einen Industrie-Standard darstellt (BUHELNIKOV ET AL. 2008, S. 113505-1).

Tabelle 3.2: Eigenschaften ausgewählter Werkstoffe bei Standard-Temperatur und 2,45 GHz nach (1) CARTER (1990, S. 320), (2) HAYNES (2017), (3) SUGAWARA ET AL. (2015, S. 37), (4) CRANE ET AL. (2014, S. 114), (5) MERKEL & THOMAS (2008, S. 352), (6) YOSHIKAWA ET AL. (2006, S. 900 f.), (7) OSTERMANN (2014, S. 212 ff.) und (8) OETTEL & SCHUMANN (2011, S. 789)

Eigenschaft	Nickel	Nickel(II)-oxid (NiO)	Aluminium	Aluminium(III)-oxid (Al ₂ O ₃)
μ_r	600 ⁽¹⁾	1 ⁽²⁾	1 ⁽²⁾	1 ⁽²⁾
ϵ_r'	n. a.	3,8 ^(3*)	n. a.	9,6 ⁽⁴⁾
ϵ_r''	n. a.	0,05 ^(3*)	n. a.	0,006 ⁽⁴⁾
σ in S/m	14,6·10 ⁶ ⁽⁵⁾	< 10 ⁻¹⁰ ⁽⁶⁾	37,3·10 ⁶ ⁽⁷⁾	10 ⁻⁷ ⁽⁴⁾
T_{Curie} in K	631 K ⁽⁶⁾	n. a.	n. a.	n. a.
-magnetisch	ferro- ⁽⁸⁾	antiferro- ⁽⁶⁾	para- ⁽⁷⁾	nicht-
d_m in μm	0,1	n. a.	1,7	n. a.
d_e in m	n. a.	1,5	n. a.	20,1

* In den Versuchen von SUGAWARA ET AL. (2015) wurden Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 0,6 μm untersucht, welche auch vom stöchiometrischen Verhältnis von NiO abwichen.

WALKIEWICZ ET AL. (1988) leisteten Pionierarbeit, indem sie demonstrierten, dass lose Aluminium- und Nickelpartikel durch Mikrowellen erwärmt werden können. Aufbauend auf den Arbeiten von WHITTAKER & MINGOS (1992, 1993, 1995) erbrachten ROY ET AL. (1999) den Nachweis, dass verschiedenste Metallpulver nicht nur erwärmt, sondern mittels Mikrowellen sogar gesintert werden können.

CHERRADI ET AL. (1994) und CHENG ET AL. (2001, 2002) zeigten auf Basis von stehenden Wellen, dass die Erwärmung von Metallpulvern von den Feldmaxima abhängig ist und bewiesen dadurch, dass auch dem magnetischen Feld eine wesentliche Bedeutung beigemessen werden muss. YOSHIKAWA ET AL. (2006) nutzten ebenfalls

3 Stand der Forschung und Technik

stehende Wellen und legten dar, dass sich lose Pulver aus NiO nur im elektrischen Feldmaximum erwärmen, wohingegen lose Pulver aus Nickel vor allem auf das magnetische Feldmaximum reagierten. Dies wurde auf Wirbelströme zurückgeführt.

Gemäß IGNATENKO ET AL. (2009) sind durch Wirbelströme verursachte Stromwärmeverluste der wichtigste magnetische Verlustmechanismus für metallische, nicht-magnetische Partikel. Das elektrische Feld bewirkt eine Oberflächenladung, welche ein elektrisches Feld induziert, das entgegengesetzt dem äußeren elektrischen Feld gerichtet ist. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit heben sich die beiden elektrischen Felder gegenseitig auf und es findet keine Erwärmung im elektrischen Feldmaximum statt. Hingegen induziert das magnetische Feld auf den Partikeln einen elektrischen Strom und im Inneren Wirbelströme. Folglich fließt der elektrische Strom bei großen Partikeln nur in einer randnahen Schicht (Abbildung 3.3 a), welche durch die Skin-Tiefe definiert wird. Bei Partikeln, deren Durchmesser d_p kleiner als die Skin-Tiefe ist, ist die Erwärmung hingegen volumetrisch (b). (IGNATENKO ET AL. 2009, S. 067001-3)

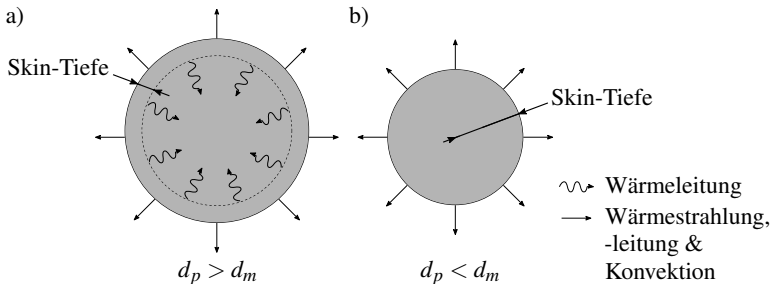


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Erwärmung eines metallischen Partikels durch Mikrowellen für einen Partikeldurchmesser, welcher größer (a) oder kleiner (b) ist als die Skin-Tiefe nach YOSHIKAWA ET AL. (2006, S. 901) und MISHRA & SHARMA (2016a, S. 222)

Im Bezug auf den Partikeldurchmesser zeigten YOSHIKAWA ET AL. (2006, S. 900) ferner, dass Nickelpartikel im magnetischen Feld bei 200 W umso besser erwärmt werden, je kleiner diese sind. Für nicht-magnetische, sphärische Partikel entwickelten IGNATENKO ET AL. (2009, S. 067001-4) ein theoretisches Modell, welches ergab, dass die Erwärmung optimal ist, wenn $d_p \approx 4,8 \cdot d_m$. Weiterhin weisen IGNATENKO ET AL. (2009, S. 067001-5) darauf hin, dass die Oxidschicht ebenfalls berücksichtigt werden muss und dass diese aufgrund ihrer dielektrischen Werkstoffeigenschaften bevorzugt mit dem elektrischen Feld interagiert. Dies zeigte sich in den Versuchen von CRANE ET AL.

3.4 Wirkung von Mikrowellen auf Partikel aus Nickel und Aluminium

(2014, S. 113 ff.) bei 3,3 GHz dadurch, dass sich die Absorption von Mikrowellen bei kleineren Aluminiumpartikeln, welche einen höheren Anteil an Aluminium(III)-oxid aufwiesen, verschlechterte. Von LORENSEN ET AL. (1990, S. 282) wurde zudem dargelegt, dass sphärische Aluminiumpartikel schlechter erwärmt werden als Platten.

Der Einfluss der Oxidschicht und der der Partikelform sind noch nicht abschließend geklärt und es bedarf weiterer theoretischer und empirischer Studien für ein physikalisches Verständnis der Wirkzusammenhänge. Dies manifestiert sich auch darin, dass Anomalien, insbesondere im Bezug auf räumliche und zeitliche Temperaturprofile, welche sich auf Basis des Stands der Erkenntnisse nicht erklären lassen, eigens als „microwave effects“ bezeichnet werden (LEWIS 1992, S. 27; GUPTA & LEONG 2007, S. 53). Trotzdem sind Mikrowellen im Bereich der Verarbeitung und Erwärmung von Werkstoffen und Materialien industriell etabliert (BYKOV ET AL. 2001, S. R55) und erwiesen sich für die Aktivierung von reaktiven Stoffsystemen als äußerst vorteilhaft.

3.4.2 Wirkung von Mikrowellen auf reaktive Stoffsysteme

Für reaktive Stoffsysteme ermöglichen Mikrowellen nicht nur einen kontaktlosen, ganzheitlichen und homogenen Energieeintrag. Sie können auch zur Entfernung von Verunreinigungen, zur Aufrechterhaltung der Reaktion oder zum Verdichten der Produkte eingesetzt werden (DALTON ET AL. 1990, S. 1734). Für die Initiierung der Reaktion werden häufig *Suszeptoren* verwendet. Dies sind Werkstoffe (z. B. Siliciumcarbid (SiC)), welche Mikrowellen stärker absorbieren als das reaktive Stoffsystem, sich dadurch bis zur Aktivierungstemperatur erwärmen und die Reaktion somit aktivieren (MISHRA & SHARMA 2016a, S. 226). Vorteilhaft ist hierbei zwar, dass Temperaturgradienten bei der Aktivierung reduziert werden können (CLARK ET AL. 1991, S. 92), jedoch wird die Reaktion nur noch indirekt durch die Mikrowellen induziert.

Die nachfolgend beschriebenen Studien wurden, sofern nicht anders vermerkt, bei einer Frequenz von 2,45 GHz sowie Standard-Temperatur und -Druck für verdichtete, äquimolare Pulvermischungen aus Nickel- und Aluminiumpartikeln durchgeführt.

NAPLOCHA & GRANAT (2008) nutzten einen mit Argon gefluteten Multimoden-Applikator und einen SiC-Suszeptor zur Reaktionsaktivierung von Aluminium- und Nickelpartikeln (jeweils 44 µm). Sie führen an, dass sich das stöchiometrische Verhältnis der Edukte auf die Porosität der Produkte auswirkte. Diese nahm in der Reihenfolge Ni₂Al₃, NiAl₃, NiAl ab. Bei der äquimolaren Mischung wurden ferner eine maximale Reaktionstemperatur von 1840 K und keine weiteren intermetallischen Phasen detektiert. (NAPLOCHA & GRANAT 2008, S. 154 ff.)

3 Stand der Forschung und Technik

KARIMBEIGI ET AL. (2013) analysierten die Einflüsse unterschiedlicher Leistungen (440 bis 1100 W) und Pressdrücke (85 bis 566 MPa) auf Pulvermischungen aus Nickel (100 bis 150 μm) und Aluminiumpartikeln (70 bis 90 μm). Es wurden eine handelsübliche Haushaltsmikrowelle (Multimoden-Applikator) und SiC-Suszeptoren verwendet. Durch einen hohen Pressdruck konnte die Zeit bis zum Reaktionsbeginn verkürzt werden, es lagen kleinere Körner im Produkt vor und die Härte nach Vickers nahm zu. Eine höhere Leistung reduzierte die Zeit bis zum Reaktionsbeginn und beeinflusste weder die Korngröße noch die Härte. Bei niedrigeren Leistungen wurden zusätzliche intermetallische Phasen im Produkt gefunden. (KARIMBEIGI ET AL. 2013, S. 87 ff.)

Um den Einfluss der elektrischen und magnetischen Feldanteile getrennt zu betrachten, arbeiteten POLI ET AL. (2006) mit einem Monomoden-Applikator (H_{103}) (Abbildung 3.4¹⁰). Der 3-Stift-Tuner diente im Versuchsaufbau zur Impedanzanpassung. Mittels des Zweifach-Schleifenkopplers (vgl. Abschnitt 6.2.2) können die Leistungen der vor- und rücklaufenden Mikrowellen gemessen werden.

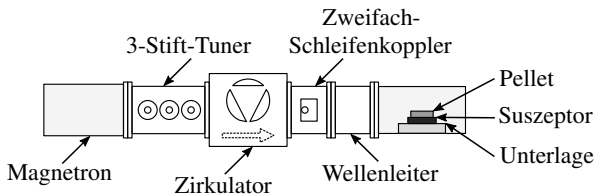


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus von MINAY ET AL. (2004, S. 1751) und POLI ET AL. (2006, S. 151)

Die Autoren untersuchten die Auswirkungen unterschiedlicher Atmosphären (Luft, Argon), Leistungen (500, 1500 W), Pressdrücke (50, 150 MPa) sowie Suszeptor-Werkstoffe (SiC, Graphit) auf Pulvermischungen aus Nickel- (5 bis 7 μm) und Aluminiumpartikeln (10 bis 50 μm) im Maximum des elektrischen Feldes. Entgegen den Ergebnissen von KARIMBEIGI ET AL. (2013, S. 89) führte eine höhere Leistung zu kleineren Körnern im Produkt, was auf Hotspots und Lichtbögen zurückgeführt wurde. Am meisten NiAl bildete sich bei einer geringen Leistung in einer Argon-Atmosphäre mit einem Graphit-Suszeptor. Hingegen wurde die kürzeste Zeit bis zum Beginn der Reaktion mittels eines SiC-Suszeptors in Luft erzielt. Bezüglich des Zweifach-Schleifenkopplers wird nur erwähnt, dass stets 20 % der Leistung reflektiert wurden. (POLI ET AL. 2006, S. 150 ff.)

¹⁰ In der schematischen Darstellung nach MINAY ET AL. (2004, S. 1751) fehlt die Wasserlast zur Absorption der reflektierten Mikrowellen und die Anordnung des 3-Stift-Tuners ist zu hinterfragen.

3.4 Wirkung von Mikrowellen auf Partikel aus Nickel und Aluminium

Dass verdichtete Nickel- (5 μm) und Aluminiumpartikel (75 μm) bei 1000 W (ca. 35 % Reflexion) sowohl im Maximum des elektrischen als auch des magnetischen Feldes ohne Suszeptor aktiviert werden können, demonstrierten ROSA ET AL. (2016, S. 60) mit dem gleichen Versuchsaufbau wie POLI ET AL. (2006). Die Versuche im Maximum des magnetischen Feldes führten zu weniger Lichtbögen, waren reproduzierbarer und die Reaktion konnte schneller initiiert werden. Letzteres wurde vor allem auf die ferromagnetischen Eigenschaften von Nickel zurückgeführt. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Werkstoffstruktur und die Härte des Produktes unabhängig von der Positionierung im Feldmaximum waren und dass sich im Maximum des magnetischen Feldes eher eine selbstfortschreitende Reaktionsfront ausbildete. (ROSA ET AL. 2016, S. 60 ff.)

Die Forschungsarbeiten verdeutlichen, dass Mikrowellen zur gezielten Beeinflussung des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens von reaktiven Stoffsystemen genutzt werden können. Jedoch zeigen diese auch, dass bisher keine reaktiven Partikel untersucht wurden, dass die Bildung von Lichtbögen eine Herausforderung bzw. Schwierigkeit darstellt und dass im Großteil der Studien Mikrowellen zur Erwärmung eines Suszeptors und nicht zur direkten Reaktionsaktivierung eingesetzt wurden. Der Einsatz von Suszeptoren macht allerdings auch deutlich, dass Mikrowellen eine selektive Erwärmung ermöglichen, was insbesondere im Hinblick auf die Fügetechnik Vorteile bietet.

3.4.3 Fügen mittels Mikrowellen und reaktiver Stoffsysteme

Mikrowellen ermöglichen eine selektive Erwärmung, wodurch vor allem bei temperaturempfindlichen Werkstoffen thermische Schädigungen vermieden werden können. Weiterhin erfolgt durch die hohen Reaktionsraten ein lokaler und nur kurzzeitiger Energieeintrag im Bereich der Fügezone, wodurch die Wärmeeinflusszonen in den Fügepartnern reduziert werden. Obwohl Mikrowellen bereits erfolgreich zum Fügen verschiedenster Werkstoffe eingesetzt wurden (vgl. SINGH ET AL. (2016, S. 5 ff.)), finden sich bezüglich der Aktivierung des reaktiven Stoffsystems aus Nickel und Aluminium nur sehr wenige Arbeiten und nur ein Patent zu reaktiven Partikeln. Hierbei handelt es sich um das SCHUTZRECHT US201601121395 A1 (vgl. S. 66), in dem erwähnt wird, dass Saphir-Platten mit einer Mischung aus einem niedrig schmelzenden Glas (50 vol.-%) und lamellaren Partikeln, welche durch Mikrowellen aktiviert wurde, gefügt wurden. Zum Versuchsaufbau, der Frequenz oder den Prozessparametern finden sich keine Hinweise. Daher werden im Folgenden Studien vorgestellt, welche verdichtete, äquimolare Mischungen aus Nickel- (3 μm) und Aluminiumpartikeln (74 μm) bei 2,45 GHz, Standard-Temperatur und -Druck untersuchten.

3 Stand der Forschung und Technik

ROSA ET AL. (2010, 2012b), ROSA (2012) und COLOMBINI ET AL. (2012) nutzten zum Fügen unterschiedlicher Werkstoffe eine Leistung von 1200 W und denselben Monomodul-Applikator (H_{103}) (Abbildung 3.5).

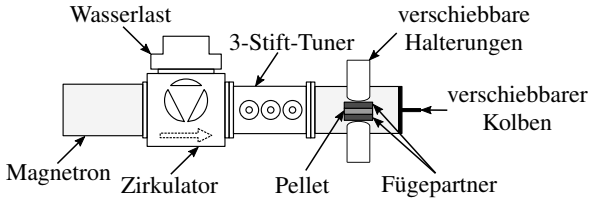


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus nach ROSA ET AL. (2010, S. 199)

Bezüglich der Verwendung eines SiC-Suszeptors und einer Argon-Atmosphäre finden sich trotz des identischen Versuchsaufbaus widersprüchliche Angaben in den genannten Forschungsarbeiten. Zur Fixierung der Fügepartner (Substrate) sowie des dazwischen befindlichen Pellets im Maximum des elektrischen Feldes diente eine Halterung aus einem nicht näher spezifizierten Werkstoff (COLOMBINI ET AL. 2012, S. 27).

ROSA ET AL. (2010, S. 199) und ROSA (2012, S. 203 ff.) demonstrierten das Fügen von SiC-Substraten. Der Fügeverbund wies eine Scherfestigkeit von maximal 56,9 MPa auf (ROSA 2012, S. 205). Hingegen wurden bei einem Fügeverbund aus kohlenstofffaser-verstärktem SiC und SiC nur $3,41 \pm 0,12$ MPa erreicht (ROSA 2012, S. 205).

Titan- und Inconel-601-Substrate konnten ebenfalls erfolgreich durch ROSA ET AL. (2012b, S. 727 ff.), ROSA (2012, S. 215 ff.) und COLOMBINI ET AL. (2012, S. 27 ff.) gefügt werden. Es wurde gezeigt, dass bei der maximalen Reaktionstemperatur, welche auf Basis einer numerischen Simulation abgeschätzt wurde, das Produkt NiAl flüssig vorgelegen haben muss, es dadurch zur Diffusion zwischen NiAl und dem Titan-Substrat gekommen sein muss und eine Zwischenschicht mit einer Dicke von 50 bis 100 μm ausgebildet wurde (ROSA ET AL. 2012b, S. 728 f.). Zwischen dem zweiten Fügepartner Inconel 601 und dem Pellet lag, aufgrund eines ungleichmäßigen Pressdrucks, kein kontinuierlicher Stoffschluss vor (COLOMBINI ET AL. 2012, S. 29). Allerdings wurde nachgewiesen, dass Aluminium in den Fügepartner diffundierte (COLOMBINI ET AL. 2012, S. 29). Zusätzlich stellten ROSA ET AL. (2012b, S. 729) als weitere intermetallische Phase Ni_3Al und COLOMBINI ET AL. (2012, S. 29) Porositäten im Produkt fest.

COLOMBINI ET AL. (2012, S. 29) zeigten ferner, dass auch unlegierte Stahl-¹¹ und Titan-Substrate durch Pulvermischungen gefügt werden können.

Weiterhin wurde von VERONESI ET AL. (2008, 2010), CAMMAROTA ET AL. (2009), BOROMEI ET AL. (2010) und ROSA ET AL. (2012a) mit dem gleichen Versuchsaufbau (Abbildung 3.5) demonstriert, dass auch Beschichtungen aus NiAl auf verschiedene Werkstoffe aufgebracht werden können.

Obwohl Studien bezüglich der Aktivierung reaktiver Partikel mittels Mikrowellen noch ausstehen, belegen die vorgestellten wissenschaftlichen Forschungsarbeiten, dass Mikrowellen und reaktive Stoffsysteme großes Potenzial für die Füge­technik besitzen.

3.5 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel zum Stand der Forschung und Technik wurden die für diese wissenschaftliche Arbeit relevanten Erkenntnisse für die Herstellung, das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten von reaktiven Partikeln und die Interaktionen von reaktiven Stoffsystemen mit Mikrowellen dargelegt. Es zeigte sich, dass die Synthese von lamellaren Partikeln mittels einer Planeten-Kugelmühle etabliert ist und dass die Einflussgrößen des Herstellungsprozesses bekannt sind. Allerdings resultiert aus der Vielzahl möglicher Mahlparameter und deren Variationen in zahlreichen Forschungsarbeiten eine eingeschränkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

Im Gegensatz dazu existieren nur wenige vollständig veröffentlichte chemische Syntheserouten für Kern-Hülle-Partikel und die Wirkzusammenhänge zwischen der Herstellung und dem Syntheseprodukt erscheinen weitgehend unbekannt.

Weiterhin wurde dargelegt, dass die Reaktion und die Reaktionsmechanismen reaktiver Partikel durch eine Vielzahl von, teilweise interdependenten, Einflussgrößen bestimmt werden. Es existieren verschiedenste Forschungsarbeiten zu reaktiven Partikeln, bei deren Vergleich jedoch unterschiedliche Versuchsbedingungen berücksichtigt werden müssen. Der Einsatz von Partikeln mit einer lamellaren Struktur in der Füge­technik konnte bereits erfolgreich durch eine begrenzte Anzahl an Studien dargelegt werden. Das Fügen mit Kern-Hülle-Partikeln wurde bisher nicht untersucht.

¹¹ COLOMBINI ET AL. (2012, S. 29) spezifizieren die Stahl-Substrate nur als „ferritic-pearlitic carbon steel“ (dt.: ferritisch-perlitischer Kohlenstoffstahl).

3 Stand der Forschung und Technik

Im Bezug auf die Interaktionen von Mikrowellen mit metallischen Partikeln zeigte sich, dass zahlreiche physikalische Zusammenhänge noch nicht abschließend geklärt sind. Zudem ist der Einsatz von Mikrowellen zur Erwärmung von metallischen Partikeln und zur Reaktionsaktivierung von reaktiven Stoffsystemen ein vergleichsweise junger Forschungsansatz. Dennoch konnte in einigen Pionierarbeiten zu Pulvermischungen der Nachweis erbracht werden, dass diese Forschung großes Potenzial besitzt. Ähnlich verhält es sich mit dem kombinierten Einsatz von Mikrowellen und reaktiven Stoffsystemen in der Fügechnik. Erste, wichtige Erkenntnisse existieren für Pulvermischungen, jedoch gilt es, ein vertieftes Verständnis zu erlangen. Dem widmete sich der dieser Arbeit zugrunde liegende Forschungsansatz, der im nächsten Kapitel beschrieben wird.

4 Forschungsansatz

4.1 Allgemeines

Die strukturierte Aufarbeitung und verknüpfte Betrachtung der wissenschaftlichen Vorarbeiten im Kapitel zum Stand der Forschung und Technik ergab, dass wesentliche, grundlegende Erkenntnisse für die Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen und das Fügen mit reaktiven Stoffsystemen vorhanden sind. Allerdings bestehen noch relevante und signifikante Forschungslücken, die es im Hinblick auf die allgemeine Zielsetzung dieser Arbeit zu schließen gilt. Diese werden nachfolgend adressiert und eingeordnet, um daraus den wissenschaftlichen Handlungsbedarf abzuleiten. Dies ermöglicht wiederum die Formulierung einer spezifizierten Zielsetzung sowie der dieser zugrunde liegenden Forschungsfragen. Um der spezifizierten Zielsetzung zu entsprechen, bedarf es eines systematischen und methodischen Vorgehens, welches abschließend erläutert wird.

4.2 Ableitung des Handlungsbedarfs

Die verschiedenen Forschungslücken und der daraus resultierende Handlungsbedarf werden anhand der Themenfelder *Herstellungsverfahren für reaktive Partikel*, *Aktivierung mittels Mikrowellen*, *Untersuchung des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens* und *Fügen mittels reaktiver Partikel* adressiert.

Für Partikel mit einer lamellaren Struktur existieren viele Erkenntnisse zum Herstellungsprozess und den -parametern (vgl. Abschnitt 3.2.1). Im Gegensatz dazu liegen vergleichsweise wenige Forschungsarbeiten zu Kern-Hülle-Partikeln vor (vgl. Abschnitt 3.2.2). In diesen werden zwar Syntheserouten aufgezeigt, jedoch sind die Angaben zu den Herstellungsparametern weitgehend unvollständig. Mit Ionenaustauschverfahren können nur Nickelschichten mit einer Dicke bis zu einem Mikrometer abgeschieden werden. Im Hinblick auf die Reinheit ist das Entfernen der Aluminiumoxidschicht kein Standard und es werden phosphor- oder borhaltige Reduktionsmittel eingesetzt, was allerdings zu einer Abscheidung von Nickel-Phosphor- bzw. Nickel-Bor-Legierungen führt. Außerdem wurden die Auswirkungen der Syntheseparameter auf die Kern-Hülle-Partikel noch

4 Forschungsansatz

nicht systematisch untersucht. All dies erschwert einen großtechnischen Einsatz und verdeutlicht den Bedarf nach einem nachvollziehbaren Syntheseprozess für hochreine Kern-Hülle-Partikel. Bestärkt wird dies durch die Möglichkeit, die Forschungsergebnisse auch auf andere Bereiche, wie die Entwicklung von Treibstoffen, zu übertragen.

Durch wichtige Pionierarbeiten wurde dargelegt, dass Mikrowellen reaktive Stoffsysteme kontaktlos und ganzheitlich aktivieren können. Allerdings sind die in geringer Anzahl vorhandenen wissenschaftlichen Vorarbeiten auf Pulvermischungen in Form von Pellets beschränkt (vgl. Abschnitt 3.4.2). Ein Pelletieren von reaktiven Partikeln würde jedoch deren Mehrwert vermindern. Reaktive Partikel repräsentieren individuelle Wärmequellen, welche auch ohne Pelletieren reaktionsfähig sind und bedarfsgerecht auf Freiformflächen appliziert werden können. Im Falle von Pellets mit einer geometrisch definierten Form kann dieser Vorteil nicht mehr voll ausgeschöpft werden und es bedarf zusätzlicher, mit Kosten behafteter Werkzeuge. Zudem steht eine Korrelation von Temperatur- und Leistungsprofilen noch aus. Dies bedeutet, dass die Aktivierung von losen Partikeln mit einer Kern-Hülle-Struktur und einer lamellaren Struktur mittels Mikrowellen zu untersuchen ist. Um dies zu bewerkstelligen, bedarf es geeigneter System- und Messtechnik. Da diese nicht kommerziell verfügbar ist und über den Stand der Forschung und Technik hinausgeht, ist eine Weiterentwicklung notwendig.

Im Bezug auf das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten ist festzuhalten, dass diese nicht im Zentrum der bisherigen Forschungsarbeiten standen, sondern vor allem die mechanischen Eigenschaften der synthetisierten Nickelaluminide (vgl. Abschnitt 3.4.2). Die praktische Anwendung reaktiver Partikel in der industriellen Fügechnik setzt allerdings ein vertieftes Verständnis der Wirkzusammenhänge zwischen der durch die Mikrowellen eingebrachten Leistung und der daraus resultierenden örtlichen und zeitlichen Temperaturverläufe der reaktiven Partikel voraus. Dieses Know-how kennzeichnet den Übergang von der Grundlagen- in die Anwendungsforschung und befähigt zugleich eine Prozesskontrolle mit minimaler Beeinflussung der Fügepartner.

Die wissenschaftlichen Vorarbeiten verdeutlichen, dass der Einsatz reaktiver Partikel als Wärmequelle und die Verwendung von Mikrowellen in der Fügechnik vielversprechend und für die geforderte Flexibilisierung des Energieeintrags zielführend sind (vgl. Abschnitt 3.4.3). Jedoch steht eine systematische Untersuchung fundamentaler Wirkzusammenhänge zwischen Mikrowellen und reaktiven Partikeln noch aus. Bisher wurde in sehr wenigen Studien zu fügetechnischen Anwendungen vor allem mittels gepressten Pulvermischungen und Mikrowellen gefügt. Das daraus hervorgegangene Wissen gilt es zu vertiefen und zu erweitern.

4.3 Spezifizierte Zielsetzung

Das Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit ist ein durchgängiges Prozessverständnis für den Einsatz von mittels Mikrowellen aktivierten, losen reaktiven Partikeln als Wärmequelle in der Füge­technik. *Durchgängig* bedeutet für diese Arbeit, dass ein ganzheitlicher Forschungsansatz verfolgt wird. Dieser reicht von der Herstellung der reaktiven Partikel, deren Aktivierung mittels Mikrowellen über die Analyse des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens bis hin zur produktionstechnischen Umsetzung des generierten Wissens. Um dieser Zielsetzung zu entsprechen und die im Stand der Forschung und Technik bestehenden Forschungslücken konsequent zu schließen, bedarf es im ersten Schritt einer nachvollziehbaren und prozesssicheren Syntheseroute für hochreine Kern-Hülle-Partikel mit einem Aluminium-Kern und einer Nickel-Hülle. Es muss objektiv dargelegt werden, welche Einflussgrößen dabei existieren und wie diese die stofflichen und morphologischen Eigenschaften der Syntheseprodukte beeinflussen. Zur Aktivierung von losen Partikeln mit einer Kern-Hülle-Struktur und einer lamellaren Struktur und im Hinblick auf die Charakterisierung von deren Aktivierungs- und Reaktionsverhalten ist es, wie zuvor abgeleitet, notwendig, die bestehende System- und Messtechnik weiterzuentwickeln, zu befähigen und einen geeigneten Versuchsaufbau zu realisieren. Dieser muss es ermöglichen, Temperatur- und Leistungsverläufe trotz eines hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeldes sowie hoher Reaktionsraten und Temperaturen zuverlässig zu detektieren, ohne dabei die Reaktion zu beeinflussen. Auf diese Weise können wichtige, verallgemeinerbare Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge für verschiedene reaktive Partikel abgeleitet werden. Ein unmittelbarer Übertrag der Erkenntnisse auf eine exemplarische Anwendung sichert den Praxisbezug und zeigt Möglichkeiten sowie Einschränkungen für den Einsatz von reaktiven Partikeln und Mikrowellen auf. Somit leistet diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zur Befähigung einer Füge­technologie und, dem übergeordnet, zur Weiterentwicklung der Füge­technik.

4.4 Vorgehensweise und Forschungsmethodik

Zur Erreichung der abgeleiteten wissenschaftlichen Zielsetzung und zur Sicherung stichhaltiger, valider Forschungsergebnisse bedarf es explorativer, experimenteller und angewandter Forschung sowie eines methodischen und systematischen Vorgehens. Diesem wurde für die vorliegende Arbeit die Forschungsmethodik nach BLESSING & CHAKRABARTI (2009, S. 39) zugrunde gelegt, welche vier Phasen umfasst: Klärung der

4 Forschungsansatz

Forschungsziele, deskriptive Studie I, präskriptive Studie und deskriptive Studie II. Diese vier Phasen können sequenziell, parallel oder iterativ durchlaufen werden (BLESSING & CHAKRABARTI 2009, S. 17).

Die Zielstellung der ersten Phase, der *Klärung der Forschungsziele*, ist es, relevante und realistische Forschungsziele zu formulieren. Die *deskriptive Studie I* wird genutzt, um ein differenziertes Verständnis der Forschungsziele und des Handlungsbedarfs zu erlangen und signifikante Forschungslücken aufzuzeigen. In der dritten Phase, der *präskriptiven Studie*, werden zielgerichtete Lösungen erarbeitet und umgesetzt. Abschließend erfolgt in der letzten Phase, der *deskriptiven Studie II*, die Evaluation der Forschungsergebnisse auf Basis empirischer Daten sowie die Identifikation von weiterführenden Fragestellungen. (BLESSING & CHAKRABARTI 2009, S. 29 ff.)

Die inhaltliche Erarbeitung der einzelnen Phasen ist literaturbasiert, umfassend oder initial. *Literaturbasiert* bedeutet, dass ausschließlich eine Literaturstudie durchgeführt wird. Eine *umfassende* Bearbeitung hingegen beinhaltet sowohl eine Literaturstudie als auch eine empirische Herangehensweise. Werden erste Forschungsergebnisse und deren Folgen aufgezeigt, um eine Anknüpfung weiterführender Forschungsarbeiten zu motivieren, wird dies als *initial* bezeichnet. (BLESSING & CHAKRABARTI 2009, S. 18)

Aufbauend auf der literaturbasierten Klärung der Forschungsziele ergeben sich aus der gleichfalls literaturbasierten deskriptiven Studie I konkret vier für die Zielsetzung relevante Forschungsfragen (FF), die die Durchgängigkeit des Forschungsansatzes betonen und in dieser wissenschaftlichen Arbeit beantwortet werden:

- FF1: Wie können hochreine reaktive Partikel aus Nickel und Aluminium mit einer Kern-Hülle-Struktur prozesssicher chemisch synthetisiert werden und welche Wirkzusammenhänge bestehen zwischen den Prozessparametern der Synthese und den Werkstoffeigenschaften der reaktiven Partikel?
- FF2: Auf welche Art und Weise können lose reaktive Partikel mit Mikrowellen aktiviert und wie können das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten innerhalb des hochfrequenten elektromagnetischen Feldes charakterisiert werden?
- FF3: Auf welche Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge sind das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten verschiedener reaktiver Partikel zurückzuführen?
- FF4: Welche Möglichkeiten und Einschränkungen resultieren aus dem generierten Wissen für den Einsatz mittels Mikrowellen aktivierter reaktiver Partikel als Wärmequelle in der Fügechnik?

4.4 Vorgehensweise und Forschungsmethodik

Die Lösungsstrategie zur umfassenden Klärung dieser Forschungsfragen, welche der Zielsetzung untergeordnet sind, ist in Abbildung 4.1 veranschaulicht. Durch diese wird deutlich, dass jeder der vier Forschungsfragen jeweils ein Kapitel gewidmet ist und dass die vorliegende Dissertation wissenschaftstheoretisch nach BLESSING & CHAKRABARTI (2009, S. 18) einer Forschungsarbeit des in jener Quelle eingeführten Typs 6 entspricht: Demgemäß wird für ein identifiziertes Problem eine Lösung erarbeitet, diese weiterentwickelt und umfassend bewertet. Zudem wird spezifiziert, ob die Bearbeitung der Forschungsfragen *deduktiv*, d. h. ausgehend von theoretischen Überlegungen, oder *induktiv*, d. h. ausgehend von empirischen Beobachtungen, durchgeführt wird.

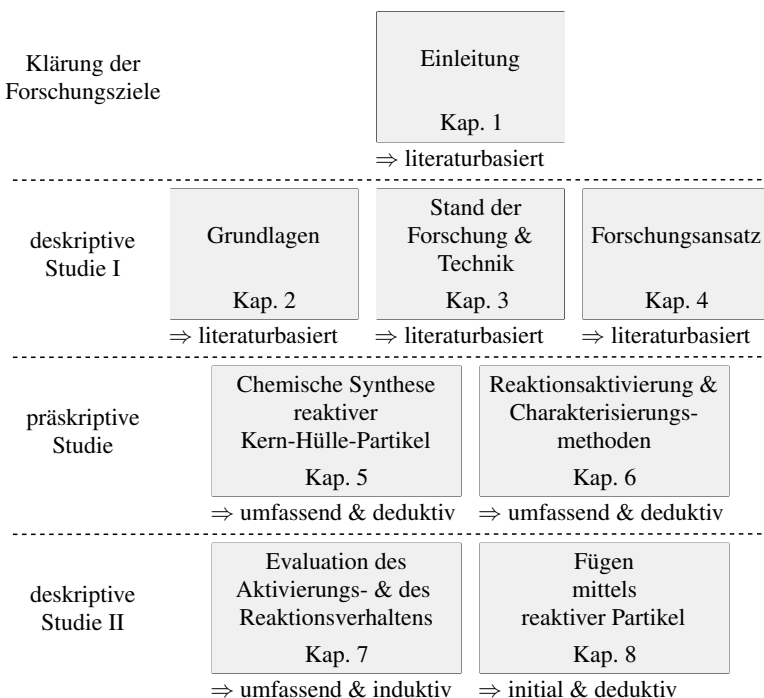


Abbildung 4.1: Veranschaulichung der Lösungsstrategie

Im Kapitel 5, welches der Beantwortung der Forschungsfrage FF1 dient, erfolgt gemäß der Lösungsstrategie die Entwicklung einer chemischen Syntheseroute für hochreine reaktive Partikel aus Nickel und Aluminium mit einer Kern-Hülle-Struktur. Diese muss sowohl gewährleisten, dass hochschmelzendes Aluminiumoxid entfernt als auch dass

4 Forschungsansatz

reines Nickel abgeschieden wird. Die Ermittlung der Wirkzusammenhänge zwischen den Prozessparametern der Synthese und den Werkstoffeigenschaften der reaktiven Partikel sowie die Bewertung der Prozessstabilität erfordern statistisch geplante Versuchsreihen. Ferner ist eine adäquate Auswertemethodik auf Basis von Prozessbeobachtungen und werkstofflichen Untersuchungen zu definieren, welche die industrielle Nutzbarkeit des generierten Prozessverständnisses sicherstellt.

Für die Aktivierung der reaktiven Partikel mittels Mikrowellen und deren Charakterisierung in einem hochfrequenten elektromagnetischen Feld entsprechend der Forschungsfrage FF2 wird ein spezieller Versuchsaufbau benötigt. Um diesen zielgerichtet zu entwickeln, sind im Kapitel 6 zunächst Anforderungen festzulegen. Von entscheidender Wichtigkeit für die Steigerung des Prozessverständnisses sind die prozesssichere Aktivierung der reaktiven Partikel mittels der elektrischen oder der magnetischen Feldanteile, die Ermittlung der absorbierten Leistung und die Erfassung zeitlicher und räumlicher Temperaturprofile. Aus diesen Anforderungen resultieren umfangreiche Neu- und Weiterentwicklungen von Komponenten für Mikrowellen-Anlagen und die Notwendigkeit, geeignete System- und Messtechnik auszuwählen und diese für die hohen Reaktionsraten und -temperaturen der exothermen Reaktionen zu befähigen.

Die Forschungsarbeiten der beiden vorangegangenen Kapitel ermöglichen es im Kapitel 7, die Interaktionen von unterschiedlichen reaktiven Partikeln mit Mikrowellen zu analysieren und zu vergleichen. Weiterhin können gemäß der Forschungsfrage FF3 wichtige Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge im Bezug auf das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten identifiziert werden. Die Grundlage hierfür bilden die Leistungs- und Temperaturprofile, welche während der Aktivierung und der exothermen Reaktion gemessen wurden. Wie bereits zuvor wird durch eine systematische Aufarbeitung der erzielten Forschungsergebnisse Prozessverständnis generiert, welches nutzenorientiert ist und die erkenntnisorientierten Arbeiten komplementiert.

Im Kapitel 8, in welchem die abschließende Forschungsfrage FF4 adressiert wird, kann durch die Vorarbeiten geklärt werden, welche Möglichkeiten und Einschränkungen aus dem erarbeiteten Wissen für die Füge-technik resultieren. Hierzu muss dargelegt werden, wie die reaktiven Partikel, welche mittels Mikrowellen aktiviert werden, nutzbringend als Wärmequelle eingesetzt werden können. Zur technologischen und wirtschaftlichen Bewertung dieser neuartigen Füge-technologie ist außerdem ein Funktionsnachweis in Form eines relevanten Anwendungsbeispiels zu erbringen. Auf diese Weise erfolgt ein direkter Wissenstransfer in die Anwendungsforschung und die Veranschaulichung wichtiger Anknüpfungspunkte für weiterführende Forschungsarbeiten.

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

5.1 Allgemeines

Im Rahmen des ganzheitlichen Forschungsansatzes dieser Arbeit bildete die Entwicklung einer chemischen Syntheseroute für reaktive Partikel mit einem Aluminium-Kern und einer Nickel-Hülle den Ausgangspunkt der experimentellen Untersuchungen. Um hochreine Kern-Hülle-Partikel prozesssicher herzustellen, musste Prozessverständnis für die Vernickelung sowie für grundlegende Wirkzusammenhänge zwischen den wichtigsten Einflussgrößen der Synthese und den stofflichen und morphologischen Eigenschaften der Kern-Hülle-Partikel aufgebaut werden. Die Ermittlung der Wirkzusammenhänge erforderte zudem sowohl einen geeigneten Versuchsraum als auch eine Auswertemethodik für die synthetisierten Kern-Hülle-Partikel. Die durch fachliche und statistische Analysen generierten verallgemeinerbaren Erkenntnisse repräsentierten die Grundlage für die Ableitung einer Strategie der Prozessführung, welche wiederum das Fundament für den Transfer des erarbeiteten Wissens in die industrielle Praxis darstellt.

5.2 Grundlegendes zur chemischen Vernickelung von Aluminium

5.2.1 Vorbehandlung von Aluminiumwerkstoffen

Eine wesentliche Herausforderung bei der Vernickelung von Aluminium besteht darin, dass dieses mit einer hochschmelzenden, passivierenden Oxidschicht überzogen ist (vgl. Abschnitt 2.2.4), welche in Anbetracht des Reaktionsmechanismus (vgl. Abschnitt 3.3.2) vor der Vernickelung entfernt werden muss. Ferner können sowohl Aluminium als auch die Oxidschicht mit Wasser und Chemikalien reagieren. Die chemischen Reaktionen, welche nach DIN EN ISO 8044 als Korrosion bezeichnet werden, ermöglichen in Abhängigkeit der Zusammensetzung der wässrigen Lösung, des pH-Wertes und der Temperatur eine Verstärkung oder Entfernung der Oxidschicht. Für Letzteres eignen sich chlorhaltige (MCCAFFERTY 2010, S. 278), stark saure ($\text{pH} < 4,5$) oder stark basische ($\text{pH} > 8,5$) Lösungen, welche jedoch auch den Grundwerkstoff auflösen können (OSTERMANN 2014, S. 225). Industriell haben sich Ionenaustauschverfahren als

Vorbehandlung etabliert, welche die Oxidschicht durch eine gut haftende Zinn- oder Zink-Zwischenschicht substituieren (DI BARI 2010, S. 89). Im Hinblick auf die Anforderungen hochreiner Kern-Hülle-Partikel ist dies im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht zielführend. Da sich die Oxidschicht aufgrund des „selbsteilende[n] Mechanismus der Sperrschicht“ (ALTENPOHL & ZEIGER 1965, S. 849) unmittelbar erneut bildet, ist es notwendig, die Vernickelung direkt im Anschluss an die Vorbehandlung durchzuführen. Weiterhin muss beachtet werden, dass Aluminium ein negatives Normalpotenzial aufweist (vgl. Tabelle 2.2, S. 14). Befindet sich demnach keine oder eine unvollständige Oxidschicht auf dem Aluminium, kann es bereits bei Standard-Temperatur zu sicherheitsrelevanten Reaktionen mit Wasser kommen. Hierbei werden vergleichsweise große Mengen (1244 cm^3 pro 1 g Aluminium) an Wasserstoff freigesetzt (ROSENBAND & GANY 2010, S. 10899). Aufgrund der hohen (negativen) Reaktionsenthalpie besteht ferner die Gefahr des Durchgehens der Reaktion, da hohe Temperaturen die Wasserstoffbildung begünstigen. Für weiterführende Informationen zum Mechanismus der Wasserstoffbildung bei oxidierten Aluminiumpartikeln wird auf die Forschungsarbeiten von BUNKER ET AL. (2002) und DENG ET AL. (2007) verwiesen.

5.2.2 Elektrolyt-Bestandteile und Prozessgrößen zur Vernickelung

Ebenso wie die Entfernung der Oxidschicht des Aluminium-Kerns erfolgt die Vernickelung, d. h. die Erzeugung der Nickel-Hülle, mittels chemischer Reaktionen in einem wässrigen Elektrolyt. Abhängig von dessen Zusammensetzung handelt es sich um eine galvanische Beschichtung, eine außenstromlose Reduktion oder ein Ionenaustauschverfahren (Tabelle 5.1). Da die Bestandteile eines Elektrolyten mehrere Funktionen erfüllen und sich gegenseitig beeinflussen, müssen diese stets entsprechend den Anforderungen an die abzuschneidende Schicht kombiniert werden. So sind beispielsweise weitere, wichtige Funktionen von Komplexbildnern, dass diese den Elektrolyt stabilisieren, indem Fällungsreaktionen von Salzen und Hydroxiden unterbunden werden (DJOKIĆ 2002, S. 58), dass sie zugleich als Puffersubstanz wirken (RIEDEL 1989, S. 24) und dass sie einen Betrieb bei höheren pH-Werten (BARKER 1981, S. 81) ermöglichen. Eine zu hohe Konzentration an Komplexbildnern kann jedoch die Nickelabscheidung maßgeblich inhibieren. Weitere, optionale Bestandteile sind außerdem *Leitsalze*¹ zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten, *Stabilisatoren* zum Stabilisieren des

¹ Diese werden ausschließlich bei der galvanischen Beschichtung eingesetzt.

5.2 Grundlegendes zur chemischen Vernickelung von Aluminium

Elektrolyten, *Beschleuniger* zur Steigerung der Abscheiderate, *Netzmittel* für eine bessere Benetzbarkeit des zu beschichtenden Werkstücks, *Glanzbildner* zur Erhöhung des Reflexionsvermögens oder *Einebner* zum Nivellieren der abgeschiedenen Schicht.

Tabelle 5.1: Überblick über die wesentlichen Bestandteile von Nickel-Elektrolyten für 1) die galvanische Beschichtung, 2) die außenstromlose Reduktion und 3) das Ionenaustauschverfahren für vorbehandelte Werkstoffe

Bestandteil	Hauptfunktion	1)	2)	3)
Nickelsalz	Bereitstellen von Nickel-Ionen	x	x	x
Reduktionsmittel	Bereitstellen von Elektronen	–	x	–
Komplexbildner	Komplexierung freier Nickel-Ionen	(x)	x	(x)
pH-Regulator	(Nach-)Regulieren des pH-Wertes	x	x	(x)
Puffersubstanz	Konstanthalten des pH-Wertes	x	(x)	(x)

Legende: x = notwendig, (x) = optional, – = nicht notwendig

Darüber hinaus sind die Betriebs- und Prozessparameter entscheidend für die Nickelabscheidung. Diese umfassen die Temperatur, den pH-Wert, Rühr- bzw. Umwälzbewegungen, die Standzeit, die Literbelastung und die Beschichtungsdauer. Elektrolyte werden in der Regel innerhalb spezifischer Temperatur- und pH-Wert-Bereiche betrieben, um hohe Abscheideraten zu erzielen. Rühr- und Umwälzbewegungen sind nicht zwingend notwendig, jedoch unterstützen diese den Stofftransport und wirken Konzentrationsunterschieden entgegen. Letztere können zu Instabilitäten oder einer Verlangsamung der Abscheidung führen. Die Standzeit kann ein Maß für die Anreicherung von Verunreinigungen oder Abbauprodukten sein. Im Falle außenstromloser Verfahren wird diese in MTO angegeben (UNRUH 2007, S. 97). 1 MTO bedeutet hierbei, dass die ursprünglich im Elektrolyt vorhandene Nickelkonzentration einmal erneut zugegeben wurde (KANANI 2009, S. 159). Die Literbelastung ist ein Maß für das Verhältnis der zu beschichtenden Oberfläche zum Volumen des Elektrolyten. Wie auch die Beschichtungsdauer ist diese essenziell für die Dicke der abgeschiedenen Schicht. Für die galvanische Vernickelung ist ferner die Stromstärke bzw. die -dichte von großer Wichtigkeit.

Bei einer Gegenüberstellung der drei Beschichtungsverfahren zeigt sich, dass sowohl relevante Vor- als auch Nachteile bestehen, welche bei der Verfahrensauswahl berücksichtigt werden müssen. So können mit der galvanischen Vernickelung Abscheidegeschwindigkeiten von 60 bis 600 $\mu\text{m}/\text{h}$ (KANANI 2009, S. 23) erreicht werden, während bei der außenstromlosen Reduktion nur 10 bis 25 $\mu\text{m}/\text{h}$ (RIEDEL 1989, S. 25) möglich

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

sind. Im Gegensatz zu den beiden zuvor genannten Verfahren können mittels des Ionenaustauschverfahrens nur vergleichsweise dünne, weniger gut haftende und poröse Schichten bis 1 μm (BARKER 1981, S. 78) abgeschieden werden. Die Vernickelung endet, sobald die Oberfläche vollständig bedeckt ist (GAWRILOV 1974, S. 15). Weiterhin zeichnen sich die Verfahren ohne äußere Stromquelle durch eine hohe Gleichmäßigkeit² der Schicht aus, weil keine inhomogene Stromdichteverteilung vorliegen kann (HAEFER 1987, S. 188). Jedoch werden außenstromlose Reduktionsverfahren als inhärent instabil im Hinblick auf Fällungsreaktionen, welche durch aktive Metallkeime oder Staub initiiert werden, beschrieben (BARKER 1981, S. 82) und bedürfen daher einer sorgfältigen Komposition des Elektrolyten. Ein Nachdosieren von Chemikalien ist bei allen drei Beschichtungsverfahren notwendig. Bei der galvanischen Vernickelung bedarf es der Erneuerung der Anoden und beim Ionenaustauschverfahren und der außenstromlosen Reduktion der erneuten Zugabe des Nickelsalzes. Außerdem muss bei Letzterem auch das Reduktionsmittel nachdosiert werden. Der Elektrolyt einer außenstromlosen Reduktion sollte nach 5 bis 20 MTO ausgetauscht werden (YLI-PENTTI 2014, S. 302). Beim Ionenaustauschverfahren reichert sich insbesondere das Metall, auf dem abgeschieden wird, im Elektrolyt an (BARKER 1981, S. 78). Ferner zeigt ein rein monetärer Vergleich ohne Berücksichtigung der verfahrensspezifischen Vorteile, dass die außenstromlose Reduktion aufgrund der teureren Chemikalien (BARKER 1981, S. 86), vor allem des Reduktionsmittels (NIEDERPRÜM 1975, S. 652), höhere Kosten verursacht.

Die Reinheit der abgeschiedenen Schicht ist stets von den Bestandteilen des Elektrolyten und den Betriebsparametern abhängig. Dennoch können allgemeine Aussagen auf Basis wichtiger, industriell relevanter Chemikalien getroffen werden.

Maßgeblich für die Reinheit des Nickels ist bei der außenstromlosen Reduktion vor allem das Reduktionsmittel. Die Wichtigsten sind Hypophosphite, Borhydride, Aminborane und Hydrazin (RIEDEL 1991, S. 14). Allerdings werden bei phosphor- und borbasierten Reduktionsmitteln 3 bis 15 % Phosphor bzw. 0,05 bis 5 % Bor in die Schicht eingebaut (BARKER 1981, S. 85 f.). Im Falle von Hydrazin werden außerordentlich reine Nickelschichten mit weniger als 0,01 % Verunreinigungen abgeschieden (BARKER 1981, S. 86), wobei die Nickelschicht auch bis zu 0,35 wt.-% Stickstoff aufweisen kann (MÜLLER 1996b, S. 294). Galvanisch erzeugte Nickelschichten, mit einem der technisch bedeutsamsten Elektrolyten nach WATTS (1916, S. 396), beinhalten in der Regel weniger als 0,01 % Schwefel (BRUGGER 1984, S. 60). Gemein ist beiden Be-

² Diese Eigenschaft eines Elektrolyten wird auch als *Streufähigkeit* bezeichnet.

schichtungsverfahren, dass zusätzlich geringe Anteile an Wasserstoff und Sauerstoff (BRUGGER 1984, S. 59; MÜLLER 1996b, S. 294) und in Abhängigkeit organischer Zusätze auch Kohlenstoff (BRUGGER 1984, S. 61) im Nickel vorhanden sind. Für technische Anwendungen sind Fremdatome von hoher Relevanz, da sie zur Verbesserung der mechanisch-technologischen Eigenschaften eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch hochreine Nickelschichten angestrebt.³

5.3 Entwicklung einer Syntheseroute

5.3.1 Vorbehandlung von Aluminiumpartikeln

Zur Entfernung der auf den Aluminiumpartikeln vorhandenen Oxidschicht wurden die Vorbehandlungsverfahren nach LOBO ET AL. (1969, S. 26) und RAMASESHAN ET AL. (2001, S. 184) erprobt. Die hierzu verwendeten Chemikalien, wie auch alle nachfolgend aufgeführten Chemikalien, wurden wie vom Hersteller bezogen und ohne weitere Aufbereitung verwendet. Als geeignet wurde ein Vorbehandlungsverfahren bewertet, wenn es zugleich die beiden folgenden Anforderungen erfüllte:

- Die Oxidschicht der Aluminiumpartikel wird vollständig entfernt.
- Die Aluminiumpartikel werden durch den Elektrolyt nicht geschädigt.

Die verwendeten Aluminiumpartikel (> 99,7 %, sphärisch, mittlerer Partikeldurchmesser d_{50} von 23,5 μm , New Materials Development GmbH) wiesen, entgegen den Herstellerangaben, eine spratzige Form sowie anhaftende Satellitenpartikel auf und unterlagen einer breiten Partikelgrößenverteilung (Abbildung 5.1 a)⁴.

LOBO ET AL. (1969, S. 23 ff.) nutzten ein Ionenaustauschverfahren mit einem Elektrolyt aus Flusssäure und Nickel(II)-sulfat, um die Oxidschicht von Aluminiumplatten innerhalb von 4 bis 5 min durch eine dünne Nickelschicht zu substituieren. Jedoch ergaben Voruntersuchungen (vgl. Anhang A.5, S. 249), dass dieses für Aluminiumpartikel nicht zielführend war. In dem Elektrolyt wurden diese bereits nach 4 min vollständig aufgelöst, sodass nur poröse, gitterartige Strukturen aus Nickel, jedoch ohne Aluminium-

³ Aufgrund fehlender Spezifikationen in den referenzierten Quellen kann bei einigen der angegebenen Forschungsarbeiten nicht zwischen dem Massen-, Volumen- oder Stoffmengenanteil differenziert werden.

⁴ Sofern nicht anders angegeben, wurden die in diesem Kapitel dargestellten REM-Aufnahmen auf Basis von Rückstreuerelektronen mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV (TM3030Plus, Hitachi High-Tech Europe GmbH) erstellt. Gemäß der Atommasse erscheinen Bereiche mit Nickel hellgrau und mit Aluminium dunkelgrau.

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

Kern, erhalten wurden (b). Daher wurde der Forschungsansatz nach RAMASESHAN ET AL. (2001, S. 184)⁵ adaptiert, mit dem eine Mischung aus 80 % Titan- (< 75 µm) und 20 % Aluminiumpartikeln (< 45 µm) ebenfalls in einem Ionenaustauschverfahren vorbehandelt wurde. Für weiterführende Informationen zu den Voruntersuchungen wird auf SCHREIBER ET AL. (2017, S. 3 ff.) verwiesen. Im Unterschied zu RAMASESHAN ET AL. (2001, S. 184) wurden 0,5 g Aluminiumpartikel zu 40 ml des Elektrolyten gegeben. Eine anschließende Trocknung, wie bei CHIOU & HU (1994, S. 985) und RAMASESHAN ET AL. (2001, S. 184), wurde explizit nicht durchgeführt, um ein erneutes Oxidieren der Aluminiumpartikel auszuschließen. Dieses konnte durch REM-Aufnahmen bestätigt werden (c)⁶. Eine Schädigung der Aluminiumpartikel war nicht zu beobachten, weshalb dieses Vorbehandlungsverfahren gewählt wurde.

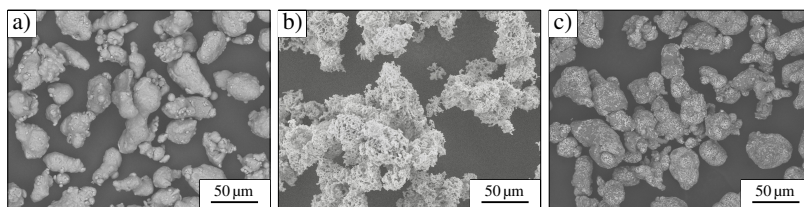


Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen von losen Aluminiumpartikeln (a) sowie den Produkten der Vorbehandlungen nach LOBO ET AL. (1969, S. 26) (b) und RAMASESHAN ET AL. (2001, S. 184) (c)

Die Vorbehandlung nach RAMASESHAN ET AL. (2001, S. 184) ermöglicht nicht nur die Entfernung der Oxidschicht der Aluminiumpartikel als potenzielle Reaktionsbarriere. Die abgeschiedene Nickelschicht begünstigt ferner die nachfolgende Vernickelung (vgl. Abschnitt 5.3.3, S. 95). Hierbei ist es wesentlich, dass die vorbehandelten Aluminiumpartikel umgehend in den Elektrolyt zur Vernickelung gegeben werden, um eine erneute Oxidation zu unterbinden. Weiterhin sollten, im Sinne der Konsistenz zu den verwendeten Elektrolyt-Bestandteilen, natriumbasierte Chemikalien verwendet werden.

⁵ Dieser Elektrolyt wurde bereits von CHIOU & HU (1994, S. 985) zur zweistündigen Vorbehandlung von Aluminiumpartikeln (< 20 µm) als Vorbereitung für eine borhaltige Vernickelung verwendet.

⁶ REM-Aufnahmen, welche vorbehandelte Aluminiumpartikel ohne eine erneut gewachsene Oxidschicht zeigen, waren aufgrund der Probenpräparation für die REM an Luftsauerstoff nicht möglich.

5.3.2 Vernickelung von Aluminiumpartikeln

Zur Abscheidung hochreiner Nickelschichten auf den vorbehandelten Aluminiumpartikeln wurden die galvanische Beschichtung und die außenstromlose Reduktion als geeignet bewertet. Ionenaustauschverfahren wurden aufgrund der Limitation der Schichtdicke ausgeschlossen, da diese im Hinblick auf einen industriellen Einsatz der zu entwickelnden Syntheseroute eine wesentliche Einschränkung darstellen würde. Weiterhin wurden phosphor- und borbasierte Reduktionsmittel, welche sich bevorzugt zur Abscheidung von Nickellegierungen (BARKER 1981, S. 85; NIEDERPRÜM 1975, S. 656 f.) eignen, verworfen. Gemäß dem SCHUTZRECHT US4844739 und STEINMETZ ET AL. (1990, S. 501) sind diese für hochreine Nickelschichten nicht zweckmäßig. Da ein weitreichender Konsens⁷ bezüglich der Eignung von Hydrazin für hochreine Nickelschichten besteht, deren elektrische und magnetische Eigenschaften denen von reinem Nickel sehr ähnlich sind (GAWRILOV 1974, S. 57) und sich durch den Zerfall von Hydrazin in gasförmigen Wasserstoff und Stickstoff keine Nebenprodukte im Elektrolyt anreichern (RIEDEL 1991, S. 16), wurde Hydrazin als Reduktionsmittel gewählt. Demzufolge wurden der Elektrolyt und die Vorgehensweisen nach DINI & CORONADO (1967) und STEINMETZ ET AL. (1990) erprobt, welche explizit für hochreine Nickelschichten entwickelt wurden. Außerdem wurde die galvanische Vernickelung nach dem SCHUTZRECHT US6010610A durchgeführt, da in diesem, im Gegensatz zu den beiden zuvor genannten Forschungsarbeiten, die Beschichtung von Partikeln explizit erwähnt wird. Keines der Verfahren wurde an Aluminium oder Aluminiumpartikeln getestet. Ein geeignetes Verfahren musste allen folgenden Anforderungen entsprechen:

- Die abgeschiedene Nickelschicht enthält, bis auf die im Abschnitt 5.2.2 aufgeführten, keine weiteren Fremdbestandteile bzw. Verunreinigungen.
- Die Aluminiumpartikel werden durch den Elektrolyt nicht geschädigt.
- Die Dicke der abgeschiedenen Nickelschicht ist unabhängig von der Partikelgröße, für jeden Partikel gleich sowie auf jedem Partikel durchgängig und gleichmäßig.

Das Ausgangsmaterial für alle zu untersuchenden Beschichtungsverfahren waren entsprechend den Ausführungen des Abschnitts 5.3.1 vorbehandelte Aluminiumpartikel. Für eine detaillierte Beschreibung der Voruntersuchungen zur galvanischen Vernickelung wird auf SCHREIBER ET AL. (2018) verwiesen. Zusammenfassend wurde ein

⁷ vgl. z. B. GAWRILOV (1974, S. 57), BARKER (1981, S. 85), RIEDEL (1989, S. 22), MALLORY (1990b, S. 17) und AGARWALA & AGARWALA (2003, S. 480)

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

Versuchsaufbau gemäß dem SCHUTZRECHT US6010610A realisiert. Da sich in diesem keine Hinweise auf die Vernickelung von Aluminiumpartikeln finden, wurde ein Elektrolyt nach WATTS (1916) auf Basis von Vorversuchen in einer Hull-Zelle (vgl. REUSCHL (2018, S. 35 ff.)) und im Versuchsaufbau entwickelt. Trotz über die genannte Forschungsarbeit hinausgehender Parameterstudien (vgl. ANDRESEN (2017), REUSCHL (2018)) lagen sowohl sehr stark als auch nicht vernickelte Aluminiumpartikel vor und die abgeschiedene Nickelschicht war teilweise nicht durchgängig und ungleichmäßig (Abbildung 5.2 a)⁸. Daher wurde dieses Verfahren nicht weiter verfolgt.

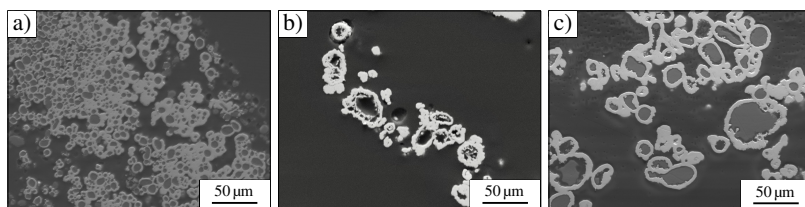


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen der Voruntersuchungen zur Vernickelung gemäß dem SCHUTZRECHT US6010610A (a), STEINMETZ ET AL. (1990) (b) und DINI & CORONADO (1967) (c)

STEINMETZ ET AL. (1990) schieden hochreines Nickel auf einem Messingsubstrat ab. Die durchgeführten Voruntersuchungen (vgl. Anhang A.5, S. 252) zeigten, dass die Aluminiumpartikel in diesem Elektrolyt nach 6 min vollständig aufgelöst wurden (b). Dies wurde auf den hohen pH-Wert und die hohe Konzentration an OH^- -Ionen zurückgeführt. Um Kontaminationen mit anderen Anionen, wie beispielsweise Cl^- - oder SO_4^{2-} -Ionen⁹, zu vermeiden, wurde Nickel(II)-hydroxid verwendet (STEINMETZ ET AL. 1990, S. 501). Zusätzliche Parameterstudien mit Nickel(II)-acetat anstatt Nickel(II)-hydroxid und einem niedrigeren pH-Wert reduzierten zwar die Schädigung der Aluminiumpartikel, jedoch wurden dünne und nicht durchgängige Nickelschichten erhalten (vgl. MAHR (2017, S. 92 ff.)). Daher wurde auch dieses Verfahren als nicht zielführend bewertet. DINI & CORONADO (1967, S. 388) vernickelten Messing- und Stahlplatten mit hochreinem Nickel und analysierten den Einfluss der einzelnen Elektrolyt-Bestandteile sowie des pH-Wertes und der Temperatur auf die Abscheiderate. Für eine detaillierte Beschreibung der Voruntersuchungen zur Vernickelung nach DINI & CORONADO (1967)

⁸ Die Prozessparameter zur Herstellung dieser Kern-Hülle-Partikel finden sich in Tabelle A.1 (S. 251).

⁹ Nickel(II)-chlorid und Nickel(II)-sulfat sind häufig eingesetzte Nickelsalze.

wird auf SCHREIBER ET AL. (2017) verwiesen. Im Unterschied zu den Versuchen von DINI & CORONADO (1967) wurden 0,5 g vorbehandelte Aluminiumpartikel bei einer Temperatur von 353 K zu 250 ml des Elektrolyten gegeben und über 45 min hinweg vernickelt (c). Zwar wiesen vereinzelte Aluminiumpartikel eine leichte Schädigung auf und der Elektrolyt war bei einigen Parameterkombinationen instabil, jedoch wurden im Hinblick auf die gestellten Anforderungen die besten Ergebnisse erzielt. Daher wurde das Vorgehen nach DINI & CORONADO (1967) als am besten geeignetes Beschichtungsverfahren für die weiterführenden Forschungsarbeiten gewählt.

5.3.3 Syntheseroute und Versuchsraum

Basierend auf den beschriebenen Voruntersuchungen wurde eine zweistufige Syntheseroute erarbeitet. Während im ersten Schritt die Oxidschicht der Aluminiumpartikel entfernt wird, erfolgt im zweiten Schritt unmittelbar die Vernickelung bis zum gewünschten stöchiometrischen Verhältnis. Im Folgenden wird die Versuchsdurchführung, welche durch zusätzliche Vorarbeiten weiterentwickelt wurde, beschrieben. Weiterhin werden die wichtigsten Funktionen und Wirkungsweisen der einzelnen Bestandteile der Elektrolyten erläutert. Diese bildeten die Grundlage zur Ableitung eines Versuchsplans.

Präparation der Aluminiumpartikel

Die Aluminiumpartikel (> 99,7 %, sphärisch, mittlerer Partikeldurchmesser d_{50} von 23,5 μm , New Materials Development GmbH) wurden aufgrund einer von den Herstellerangaben abweichenden Größenverteilung und eines nicht bekannten Einflusses der Partikelgrößenverteilung auf das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten mittels einer Trockensiebung in einer Vibrationsiebmaschine (AS 200 Control, Retsch GmbH) klassiert. Für eine Einwaage von 10 g betrug die Siebdauer 9 min bei einer Amplitude von 1,2 mm und einer Intervallzeit von 1 s.¹⁰ Die Fraktion zwischen den Siebböden mit den Maschenweiten 32 und 45 μm wurde genutzt. Mittels Laserdiffraktometrie (SALD-2201, Shimadzu Corporation) wurde für diese Fraktion ein mittlerer Partikeldurchmesser d_{50} von 45 μm bestimmt.

¹⁰ Die *Amplitude* kennzeichnet die vertikale Schwingungsweite eines Siebbodens und die *Intervallzeit* die Zeit, für die der Siebprozess im Intervallbetrieb periodisch unterbrochen wird.

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

Durchführung und Elektrolyt-Bestandteile der Vorbehandlung

Da sich der Elektrolyt zur Vorbehandlung nach RAMASESHAN ET AL. (2001, S. 184) (Tabelle 5.2) als zielführend erwiesen hatte, wurden die Bestandteile und Konzentrationen beibehalten. Folgende Chemikalien wurden verwendet: Ammoniumchlorid (99,8 bis 100,5 %¹¹, VWR International LLC), Natriumcitrat (99 %, Alfa Aesar), Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat (99,3 %, VWR International LLC) und Natriumfluorid (99,0 bis 100,5 %, VWR International LLC). Die Chemikalien wurden in 40 ml destilliertem Wasser gelöst und es wurden unter ständigem Rühren 0,5 g Aluminiumpartikel hinzugegeben. Nach 60 min bei Standard-Temperatur wurden die Vorbehandlung beendet und die präparierten Aluminiumpartikel mehrmals mit destilliertem Wasser gereinigt. Unmittelbar im Anschluss wurden die Aluminiumpartikel in den Elektrolyt zur Vernickelung gegeben, um einer erneuten Oxidation vorzubeugen.

Tabelle 5.2: Zusammensetzung des Elektrolyten für die Vorbehandlung nach RAMASESHAN ET AL. (2001, S. 184)

Bezeichnung	Summenformel	Konzentration
Nickel(II)-chlorid	NiCl ₂	30 g/l
Natriumcitrat	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	20 g/l
Ammoniumchlorid	NH ₄ Cl	7 g/l
Natriumfluorid	NaF	0,5 g/l

Da sich weder bei CHIOU & HU (1994) noch bei RAMASESHAN ET AL. (2001) Hinweise auf die Wirkungsweisen der einzelnen Bestandteile des Elektrolyten finden, werden mögliche Funktionen detailliert im Anhang A.5 (S. 249 f.) erläutert.

Durchführung und Elektrolyt-Bestandteile der Vernickelung

Um die Wirkzusammenhänge zwischen den Prozessparametern und den Eigenschaften der Kern-Hülle-Partikel zu ermitteln, wurden die Bestandteile des Elektrolyten nach DINI & CORONADO (1967, S. 385) (Tabelle 5.3), nicht jedoch deren Konzentrationen gewählt. Ferner mussten die Stabilität des Elektrolyten verbessert und die Schädigung

¹¹ Bei der Berechnung dieses Reinheitsgrades durch den Hersteller wird absorbiertes Wasser berücksichtigt (gemessen), sodass die Reinheit mehr als 100 % betragen kann.

5.3 Entwicklung einer Syntheseroute

der Aluminiumpartikel verringert werden. Zum Erhalt hochreiner Nickelschichten wurden, wie auch bei der Vorbehandlung, die folgenden Chemikalien mit hohen technischen Reinheitsgraden verwendet: Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat (> 98 %, Alfa Aesar), Hydraziniumhydroxid (≥ 80 %, Merck KGaA)¹², Tetranatriummethylen-diamintetraessigsäure-Tetrahydrat (≥ 99 %, Merck KGaA), Glycolsäure (98 %, Alfa Aesar) und Natriumhydroxid (99 %, Grüssing GmbH).

Tabelle 5.3: Zusammensetzung des Elektrolyten nach DINI & CORONADO (1967, S. 385) für die Vernickelung vorbehandelter Aluminiumpartikel

Bezeichnung	Summenformel
Nickel(II)-acetat	$C_4H_6NiO_4$
Hydrazin	N_2H_4
EDTA*	$C_{10}H_{16}N_2O_8$
Glycolsäure	$C_2H_4O_3$

*EDTA = Ethylen-diamintetraessigsäure

Entsprechend den Hinweisen von DINI & CORONADO (1967, S. 386) zur fachgerechten Präparation des Elektrolyten wurden die Chemikalien in der Reihenfolge EDTA, Glycolsäure, Nickel(II)-acetat und Hydrazin nach jeweils vollständiger Auflösung zu destilliertem Wasser gegeben. Eine Filtration war aufgrund der Lösung aller Feststoffe bei Standard-Temperatur nicht notwendig. Der Elektrolyt wurde, basierend auf den Voruntersuchungen, mit Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und bei einer Temperatur von 343 K betrieben. Im Unterschied zu DINI & CORONADO (1967, S. 387) wurden sowohl ein niedriger pH-Wert als auch eine verringerte Temperatur gewählt, da auf diese Weise weniger Fällungsreaktionen des Nickels und eine verringerte Schädigung der Aluminiumpartikel auftraten. Weiterhin ist der Vorteil des gewählten pH-Wertes, dass eine Oxidschicht, welche sich trotz der unmittelbar vorangegangenen Vorbehandlung gebildet hätte, wieder aufgelöst würde. Um ferner eine möglichst homogene Temperaturverteilung zu erreichen, wurde der Dreihals-Rundkolben mit parallelen Seitenhälsen, in welchem sich der Elektrolyt befand, in einem Ölbad (Silikonöl, Alfa Aesar) versenkt. Nach der Zugabe von 0,5 g vorbehandelten Aluminiumpartikeln zu 250 ml des Elektrolyten wurden zwei Seitenhälsen mit Glasstopfen verschlossen. Auf dem dritten

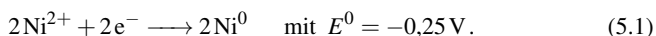
¹² Diese Hydrazin-Lösung enthielt 51 wt.-% Hydrazin.

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

Seitenhals befand sich zur Kondensation entstehender Gase ein Dimrothkühler. Die Aluminiumpartikel wurden über einen Zeitraum von 60 min vernickelt. Basierend auf den Voruntersuchungen konnte dadurch näherungsweise ein Stoffmengenanteil von Nickel von 60 bis 70 at.-% erreicht werden. Nach Ablauf der Zeit wurden die Kern-Hülle-Partikel mehrmals mit destilliertem Wasser gespült und 24 h bei Standard-Temperatur getrocknet. Die mit dem Elektrolyt in Kontakt befindlichen Glasgeräte wurden nach jedem Versuch mit konzentrierter Salpetersäure (65 %, Merck KGaA), Salzsäure (37 %, Merck KGaA) und destilliertem Wasser gereinigt.

Die Festlegung der Konzentrationen bedarf eines fundierten Verständnisses der Funktionen und möglicher Wechselwirkungen der Bestandteile des Elektrolyten. Von DINI & CORONADO (1967) und in dem SCHUTZRECHT US3198659A, auf welchem die Arbeiten von DINI & CORONADO (1967) basieren, werden keine Beschreibungen zu den Wirkungsweisen angegeben, sondern nur von einigen Elektrolyt-Bestandteilen die Hauptfunktionen genannt. Da die Kenntnis dieser jedoch essenziell ist, um eine Schädigung der Aluminiumpartikel auszuschließen sowie um gleichmäßige und durchgängige Nickelschichten zu erhalten, werden die Bestandteile des Elektrolyten für die Vernickelung nachfolgend vertieft diskutiert.

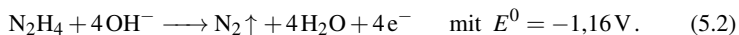
Nickel(II)-acetat Die primäre Funktion von Nickel(II)-acetat ist das Bereitstellen von Ni^{2+} -Ionen für die Reduktion zu elementarem Nickel (MALLORY 1990b, S. 17):



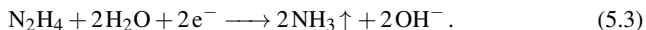
In wässriger Lösung liegen die Ni^{2+} -Ionen sechsfach hydratisiert als Aqua-Komplexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in einer oktaedrischen Struktur vor, wobei das Nickelkation in der Mitte und die Wassermoleküle an den Ecken des Oktaeders angeordnet sind (MARTELL & HANCOCK 1996, S. 8). DINI & CORONADO (1967, S. 386 f.) führen an, dass die Substitution von Nickel(II)-acetat durch Nickel(II)-chlorid zu einem instabilen Verhalten des Elektrolyten führte, ohne dies genauer zu erklären. Aufgrund der möglichen Wirkung von Acetat-Ionen als schwache Komplexbildner mit einem pK_n -Wert¹³ von 1,5 (SCHLESINGER 2010, S. 452) wird davon ausgegangen, dass freie Ni^{2+} -Ionen durch diese komplexiert werden. Da Cl^{-} -Ionen keine Komplexe bilden können, würde somit einer Fällungsreaktion durch die Reduzierung freier Ni^{2+} -Ionen vorgebeugt.

¹³ Der pK_n -Wert repräsentiert den dekadischen Logarithmus der Bruttostabilitätskonstante, welche ein Maß für die Stabilität von Komplexen ist (HOLLEMAN ET AL. 2007, S. 1328).

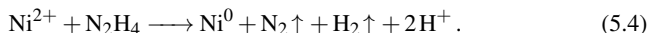
Hydrazin Die Elektronen für die Reduktion der Ni^{2+} -Ionen (Gleichung 5.1) werden durch das Reduktionsmittel Hydrazin bereitgestellt (NIEDERPRÜM 1975, S. 654):



In wässrigen, alkalischen Lösungen ist dieses ein starkes Reduktionsmittel (MALLORY 1990b, S. 17), welches durch die Reduktion der Ni^{2+} -Ionen selbst oxidiert wird. Diese Oxidation wird wiederum durch das bereits abgeschiedene Nickel katalysiert (UNRUH 2007, S. 96).¹⁴ Gemäß der Definition der Autokatalyse von OSTWALD (1891, S. 29) als „Katalyse einer Substanz auf sich selbst“ werden außenstromlose Reduktionsverfahren folglich häufig als „autokatalytisch“ (RIEDEL 1989, S. 19) charakterisiert. Jedoch erscheint diese Eigenschaft als Abgrenzung zu anderen Verfahren ungeeignet (GAWRILOV 1974, S. 16), da das der Metallabscheidung zugrunde liegende Keimwachstum immer autokatalytisch ist (UNRUH 2007, S. 96). Weiterhin ist zu beachten, dass Nickel auch katalytisch auf die Zersetzung von Hydrazin zu Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak wirkt (FURST ET AL. 1965, S. 52), wodurch eine „Ammoniakbelästigung“ (GAWRILOV 1974, S. 57) entsteht (VAN DEN MEERAKKER 1981, S. 398):



Jedoch werden für die Oxidation von Hydrazin auch andere Reaktionsmechanismen postuliert (VAN DEN MEERAKKER 1981, S. 395 ff.), welche die Entstehung von Wasserstoff und Stickstoff berücksichtigen. Gemäß DJOKIĆ (2002, S. 73) kann eine derartige Gesamtreaktionsgleichung, welche zudem den Abfall des pH-Wertes aufzeigt, für die Reduktion von Ni^{2+} -Ionen mittels Hydrazin in einer wässrigen Lösung lauten:



Der Hauptfunktion als Reduktionsmittel untergeordnet fungiert Hydrazin auch als Komplexbildner (YAE ET AL. 2005, S. 59). An ein Ni^{2+} -Ion können sich bis zu sechs Hydrazin-Moleküle anlagern und einen bläulichen (BOUDJAHM ET AL. 2004, S. 209) Gitter-Komplex $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]^{2+}$ mit einem pK_n -Wert von 11,99 bilden (SCHWARZENBACH & ZOBRIST 1952, S. 1292 ff.). Dadurch, dass es sich bei Hydrazin um einen *vernetzenden Liganden*, d. h. einen Liganden, welcher gleichzeitig Koordinationsstellen

¹⁴ Durch die in der Vorbehandlung abgeschiedene Nickelschicht wird die Oxidation von Hydrazin katalysiert. Wäre diese nicht vorhanden, würde die Aluminiumoxidschicht in dem stark basischen Milieu aufgelöst und zunächst eine Vermickelung nach dem Ionenaustauschverfahren stattfinden. Sobald Nickel auf der Partikeloberfläche vorhanden wäre, würde die außenstromlose Reduktion einsetzen. Für einen kontrollierten Reaktionsbeginn ohne Schädigung der Aluminiumpartikel sollte dieses Vorgehen jedoch vermieden werden.

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

an verschiedenen Metallatomen besetzt (SCHWARZENBACH 1958, S. 455), handelt, entsteht ein endloses Netzwerk (SCHWARZENBACH & ZOBRIST 1952, S. 1292). LEVY (1963, S. 38) weist darauf hin, dass Hydrazin wahrscheinlich auf der Substratoberfläche adsorbiert wird. Bestärkt wird diese These durch das SCHUTZRECHT US4844739, in welchem beschrieben wird, dass die Nickelabscheidung ausschließlich aus dem Metall-Hydrazin-Komplex erfolgt. Ferner wird dort angegeben, dass sich Cl^- -Ionen störend sowohl auf die Komplexbildung von Ni^{2+} -Ionen und Hydrazin als auch auf die katalytische Wirkung des abgeschiedenen Nickels auswirken. Die Beobachtung von LEVY (1963, S. 39), dass mit Nickel(II)-chlorid dennoch eine höhere Abscheiderate als mit Nickel(II)-acetat erreicht wurde, verdeutlicht die Herausforderung beim Vergleich von Elektrolyten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Konzentrationen.

Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) DINI & CORONADO (1967, S. 385) begründen die Verwendung von EDTA mit einer stabilisierenden Wirkung im Hinblick auf den Elektrolyt. EDTA ist ein sehr starker Komplexbildner (BARKER 1981, S. 81) und ein hervorragender Chelatligand in basischen Lösungen (MALLORY 1990a, S. 78). *Chelatliganden* bzw. mehrzählige Liganden können über verschiedene Atome (Ligandoratome) zugleich mehrere Koordinationsstellen eines Metallions besetzen und auf diese Weise einen *Chelatkomplex* bilden (BINNEWIES ET AL. 2016, S. 335). Bei EDTA handelt es sich um einen sechszähligen Chelatliganden (Abbildung 5.3).

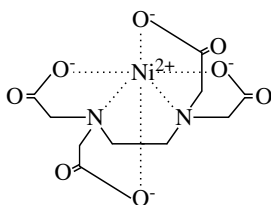


Abbildung 5.3: Strukturformel des Nickel(II)-EDTA-Chelatkomplexes nach MATWIYOFF ET AL. (1970, S. 5222)

Dadurch, dass sich freie Ligandoratome eines Chelatliganden aufgrund der räumlichen Nähe zu einem bereits koordinierten Ligandatom bevorzugt an das Ni^{2+} -Ion anlagern (*Chelateffekt*) (BINNEWIES ET AL. 2016, S. 338), entstehen Komplexe mit einer hohen Stabilität. Dies bestätigt auch der vergleichsweise große pK_n -Wert für den Chelatkomplex $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ von 18,67 (HOLLEMAN ET AL. 2007, S. 1328). Jedoch ist hierbei

zu beachten, dass die Nickelabscheidung proportional zur Dissoziation des Chelatkomplexes ist (MALLORY 1990b, S. 32 f.) und folglich bei hohen EDTA-Konzentrationen reduziert wird (DINI & CORONADO 1967, S. 386).

Die Konzentrationen der Chelatkomplexe und damit die der freien Ni^{2+} -Ionen hängen ferner maßgeblich vom pH-Wert des Elektrolyten ab. In analoger Weise zu pH-Puffern können Chelatliganden die Konzentration freier Metallionen regulieren und werden als *pM-Puffer* bezeichnet. Der Chelatligand verhält sich wie eine schwache Base und das Metallion wie eine schwache Säure, wobei der optimale Pufferbereich dem pK_n -Wert entspricht. Daraus resultiert allerdings, dass die Metallionen und die Protonen um die Chelatliganden konkurrieren. Demzufolge führt eine Verringerung des pH-Wertes auch zur einer Verringerung des pM-Wertes¹⁵. Anschaulich bedeutet dies: Je niedriger der pH-Wert ist, desto mehr Chelatliganden sind protoniert und desto mehr freie Metallionen liegen vor. (CHABEREK & MARTELL 1959, S. 175 ff.)

Gemäß den von CHABEREK & MARTELL (1959, S. 192) dargelegten Abhängigkeiten des pH- und des pM-Wertes wird davon ausgegangen, dass bei einem pH-Wert von 10 und einem pK_n -Wert von 18,67 nahezu alle Chelatliganden an Ni^{2+} -Ionen koordiniert sind. Eine gleichzeitige Wirkung als pH-Puffer ist nicht zu erwarten, da EDTA in pH-Wert-Bereichen von 5 bis 7 puffert (CHABEREK & MARTELL 1959, S. 200).

Glycolsäure Bei Glycolsäure handelt es sich um einen weiteren Komplexbildner (HENRY 2000, S. 426) bzw. zweizähligen Chelatliganden (MALLORY 1990b, S. 30 f.). Glycolsäure bildet mit freien Ni^{2+} -Ionen einen fünfgliedrigen Chelatkomplex (Abbildung 5.4), wobei an nicht durch Ligandatorome besetzte Koordinationsstellen des Nickels Wassermoleküle angelagert sind (MALLORY 1990b, S. 30 f.).

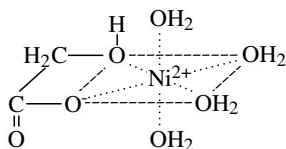


Abbildung 5.4: Strukturformel des Nickel(II)-Glycolsäure-Chelatkomplexes nach (MALLORY 1990b, S. 31)

¹⁵ Für eine Herleitung der Gleichung zur Berechnung des pM-Wertes wird auf die Ausführungen von CHABEREK & MARTELL (1959, S. 176) verwiesen.

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

Anstelle der Wassermoleküle könnten auch andere Liganden, wie beispielsweise ein Acetat-Ion, angebunden werden. Im Gegensatz zu Chelatkomplexen mit EDTA weisen Chelatkomplexe mit Glycolsäure nur eine geringe Stabilität in wässrigen Lösungen auf (NAST & RÜCKEMANN 1960, S. 587), was auch durch einen pK_n -Wert von 3,77 (PORTANOVA ET AL. 2003, S. 504) deutlich wird.

Beschreibung des Versuchsraumes

Um Wirkzusammenhänge zwischen den Prozessparametern der Vernickelung und den Werkstoffeigenschaften der reaktiven Partikel zu ermitteln, mussten die Konzentrationen der Elektrolyt-Bestandteile variiert werden. Probate Betriebsparameter für die Temperatur, den pH-Wert und die Literbelastung wurden im Rahmen der Voruntersuchungen bestimmt (vgl. BECK (2018), FANG (2018)). Der Versuchsraum für die Konzentrationen der Elektrolyt-Bestandteile wurde so gewählt, dass Fällungsreaktionen und signifikante Schädigungen der Aluminiumpartikel weitgehend vermieden wurden, da diese Syntheseprodukte nicht durchgängig für die Beantwortung der Forschungsfragen FF2 bis FF4 (vgl. S. 80) nutzbar gewesen wären. Im Hinblick auf den Erkenntnisgewinn von Wirkzusammenhängen stellt dies zwar eine Einschränkung dar, jedoch wird dies der wissenschaftlichen Zielsetzung dieser Arbeit untergeordnet.

Der gewählte Versuchsraum umfasste vier Faktoren mit je drei Faktorstufen (Tabelle 5.4), welche durch die Voruntersuchungen erarbeitet wurden. Um einen möglichst hohen Erkenntnisgewinn zu erhalten, wurde der Versuchsplan vollfaktoriell gestaltet.

Tabelle 5.4: Vollfaktorieller Versuchsplan zur Ermittlung der Wirkzusammenhänge

Faktorstufe	Nickel(II)-acetat	Hydrazin	EDTA	Glycolsäure
+	60 g/l	55 g/l	60 g/l	65 g/l
0	50 g/l	44 g/l	40 g/l	45 g/l
-	40 g/l	33 g/l	20 g/l	25 g/l

Für jeden der 81 Versuche, welche im Folgenden als V1 bis V81 bezeichnet werden (vgl. Tabelle A.5, S. 256 ff.), wurde ein neuer Elektrolyt präpariert, um eine vergleichbare Nickelabscheidung zu erhalten und um die Anreicherung von etwaigen Verunreinigungen auszuschließen. Um ferner den Einfluss unbekannter, systematischer Störgrößen zu verringern, wurde eine randomisierte Reihenfolge der Versuchsdurchführung gewählt

(SIEBERTZ ET AL. 2010, S. 88). Um trotz des hohen experimentellen Aufwands die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse sicherzustellen, wurden zwölf Versuche (ca. 15 %) wiederholt. Diese Wiederholungen, wie auch zahlreiche Voruntersuchungen (vgl. FANG (2018, S. 71 ff.)), bestätigten eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Da ein Nachregeln des pH-Wertes während der Vernickelung zu deutlichen Instabilitäten führte, erfolgte dieses nicht. Über einen Zeitraum von 60 min wurde ein durchschnittlicher pH-Wert-Abfall von $0,9 \pm 0,1$ gemessen. In den Untersuchungen von DINI & CORONADO (1967, S. 387) lag in diesem pH-Wert-Bereich zwar eine verringerte Abscheiderate vor, jedoch änderte sich diese nicht sprunghaft, weswegen eine signifikante Beeinflussung der Versuche durch die Veränderung des pH-Wertes ausgeschlossen werden konnte. Die Betriebstemperatur des Elektrolyten betrug für alle Versuche 343 ± 3 K.

5.4 Bewertung der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel

5.4.1 Vorgehen für die Bewertung und Auswertemethodik

Für eine stichhaltige und rationale Beurteilung der Versuchsergebnisse und zur Ermittlung der Wirkzusammenhänge zwischen den Bestandteilen des Elektrolyten und den Eigenschaften der Kern-Hülle-Partikel wurden Kategorien und diesen untergeordnet Bewertungskriterien formuliert. Sowohl die Kategorien als auch die zugehörigen Kriterien wurden auf Basis der Erkenntnisse der Voruntersuchungen im Rahmen der Ermittlungen des Versuchsraumes festgelegt. Die Kategorie I bezog sich auf die Bewertung der Stabilität des Elektrolyten im Hinblick auf eine spätere industrielle Anwendbarkeit des generierten Wissens und beinhaltete die folgenden drei Bewertungskriterien:

- *Farbumschlag*: Während der Vernickelung kommt es zu einem reversiblen Farbumschlag des Elektrolyten, was auf temporäre Instabilitäten hindeutet.
- *Fällungsreaktion*: Während der Vernickelung findet eine unkontrollierte Fällungsreaktion von Nickelsalzen oder -hydroxiden statt, wodurch der Elektrolyt sowie das Syntheseprodukt verworfen werden müssen.
- *Weitere Niederschläge*: Nach der Vernickelung ist ein (weißlicher) Niederschlag im Inneren des Dreihalskolbens vorhanden, welcher auf weitere Fällungsreaktionen hinweist und die Wiederverwendbarkeit des Elektrolyten einschränkt.

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

Die Kategorie II sollte eine Bewertung der Aluminiumpartikel sowie der abgeschiedenen Nickelschicht ermöglichen, um für den Einsatz in der Füge-technik geeignete Kern-Hülle-Partikel zu erhalten. Sie umfasste vier Bewertungskriterien:

- *Schichtdicke*: Es erfolgt eine vergleichsweise, d. h. unter Berücksichtigung aller durchgeführten Versuche, große Nickelabscheidung. Diese ist ein Indiz für eine hohe Abscheiderate, welche der Auflösung von Aluminium entgegenwirkt.
- *Durchgängigkeit*: Die Nickelschicht ist auf den Partikeln durchgängig, sodass keine erneute Oxidation der Aluminiumpartikel stattfinden kann.
- *Gleichmäßigkeit*: Die Nickelschicht jedes Partikels ist gleich dick. Auf diese Weise können die Beschichtungsdauer und das stöchiometrische Verhältnis von Aluminium zu Nickel innerhalb der Produkte korreliert werden.
- *Auflösung von Aluminium*: Die Aluminiumpartikel sind unbeschädigt. Dies weist auf eine hohe Abscheiderate hin und ermöglicht ebenfalls die Festlegung des stöchiometrischen Verhältnisses auf Basis der Beschichtungsdauer.

Eine Gewichtung der Kriterien auf Basis der progressiv gestuften Zahlenwerte 1, 3 und 9 wurde innerhalb der beiden Kategorien mittels paarweiser Vergleiche bestimmt (vgl. Tabellen A.3 und A.4, S. 253), wobei die Wichtigkeit der Zahlenwerte in der genannten Reihenfolge stieg. Der Grad der Erfüllung eines einzelnen Kriteriums wurde mittels einer progressiv gewichteten Punktbewertung nach LINDEMANN (2009, S. 184) mit den gleichen Zahlenwerten beurteilt. Die Auswahl progressiv gestufter Zahlenwerte sowie einer progressiv gewichteten Punktbewertung sollten eine stärkere Differenzierung der Ergebnisse sicherstellen. Durch die multikriterielle Bewertung sollte ferner die Subjektivität minimiert werden (EHRENSPIEL & MEERKAMM 2009, S. 653).

Eine hohe Punktzahl kennzeichnete einen guten Versuch. Dies entsprach bei der Kategorie I einer Nicht-Erfüllung (= gut) und bei der Kategorie II einer Erfüllung (= gut) der jeweiligen Kriterien. Die Grundlage für die Punktvergabe bildeten im Fall der Kategorie I die Versuchsbeobachtungen, während bei der Kategorie II REM-Aufnahmen von losen Kern-Hülle-Partikeln und von metallografisch präparierten Querschliffen in je 100-, 500- und 1000-facher Vergrößerung angefertigt wurden. Ausgewählte REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Punktbewertung finden sich in den Abbildungen A.2 bis A.6 (S. 254 f.). Das Ergebnis eines Versuchs errechnete sich aus der Multiplikation der Gewichtungen mit den Punktbewertungen der Kriterien. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Tabelle A.5 (S. 256 ff.).

Die systematische Auswertung der Ergebnisse der Punktbewertung wurde aufgrund der kategorialen (ordinalskalierten) Kriterien mittels einer Varianzanalyse (engl.: analysis

of variance; ANOVA) (HAUG 2019) und einer ordinalen logistischen Regression (OLR) (HEDDERICH 2016, S. 791 ff.) durchgeführt. Die Auswahl des Berechnungsverfahrens war abhängig von der Erfüllung der nachfolgenden Bedingungen (nach SIEBERTZ ET AL. (2010, S. 113)):

- 1) Varianzhomogenität: Die Varianzen der Ergebnisse sind gleich.
- 2) Verteilung der Residuen: Die Residuen sind unabhängig und um den Gesamtmittelwert normalverteilt.

Zwar sollten die auszuwertenden Daten für eine ANOVA außerdem auf jeder Faktorstufe normalverteilt sein (SIEBERTZ ET AL. 2010, S. 113), jedoch kann dieses Berechnungsverfahren auch bei einer Verletzung der Normalverteilung angewendet werden (BLANCA ET AL. 2017). Folglich wurde trotz der nicht normalverteilten Ergebnisse bei Varianzhomogenität und einer entsprechenden Verteilung der Residuen eine ANOVA gewählt. Bei Varianzheterogenität und einer der zweiten Bedingung entsprechenden Verteilung der Residuen wurde eine OLR gerechnet. Zur Prüfung der Varianzen wurde der Levene-Test als robustes Berechnungsverfahren verwendet (HEDDERICH 2016, S. 580). Residuen-Diagramme dienten zur Beurteilung der Verteilung der Residuen. Durch die Berechnung der ANOVA und der OLR sowie die Prüfung der Bedingungen wurden die Validität der Ergebnisse sichergestellt und signifikante Effekte ermittelt.

Ob ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den Faktorstufen bestand, wurde bei Varianzhomogenität mittels des Kruskal-Wallis-Tests sowie bei Varianzheterogenität mittels des Welch-Tests bestimmt. Da auf Basis dieser Tests keine Aussage getroffen werden kann, welche Faktorstufen sich voneinander unterscheiden, wurden darüber hinaus Post-hoc-Tests gerechnet: der Tukey-Test bei Varianzhomogenität und das Games-Howell-Verfahren bei Varianzheterogenität. Die Berechnungsverfahren zur Ermittlung des Einflusses der Faktorstufen wurden gewählt, da sich diese für den Vergleich von mehr als zwei gleich großen Gruppen und unabhängige Stichproben eignen.¹⁶

Da „die statistische Analyse (...) jedoch kein Fachwissen [ersetzt]“ (SIEBERTZ ET AL. 2010, S. 73), wurden die Ergebnisse zusätzlich mit den Forschungsergebnissen von DINI & CORONADO (1967) abgeglichen und im Hinblick auf die Wirkungsweisen der einzelnen Elektrolyt-Bestandteile auf Plausibilität geprüft. Die Ergebnisse (vgl. Tabellen A.6 bis A.10, S. 259 ff.) der beschriebenen Auswertemethodik wurden mittels der Software Minitab® (Version 18.1) erarbeitet. Sie werden im Folgenden getrennt

¹⁶ Für die mathematischen Grundlagen der genannten Berechnungsverfahren wird auf die Ausführungen von SIEBERTZ ET AL. (2010) und HEDDERICH (2016) verwiesen.

für die Kategorien I und II diskutiert. Im Anschluss werden die Ergebnisse kategorieübergreifend erläutert und eine geeignete Zusammensetzung des Elektrolyten für die Vernickelung als Teil der Strategie der Prozessführung definiert.

5.4.2 Stabilität des Elektrolyten

Die Bewertung der Stabilität des Elektrolyten erfolgte auf Basis der für die Kategorie I ermittelten Punktbewertung. Wie bereits erläutert (vgl. S. 98), wurde der Versuchsraum derart gewählt, dass Fällungsreaktionen vermieden wurden. Folglich kam es nur bei drei (V55, V56 und V64) der insgesamt 81 Versuche zu Fällungsreaktionen. Außerdem wurde, entgegen den Voruntersuchungen, in keinem der Versuche ein Farbumschlag und nur bei sieben Versuchen (z. B. V67) ein Niederschlag im Reaktionsgefäß beobachtet. Letzterer wirkte sich, im Unterschied zu einer Fällungsreaktion, nicht in jedem Fall negativ auf die Eigenschaften der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel aus (vgl. Abbildung 5.5). Folglich lieferten 72 Versuche Bestwerte (117 Punkte) innerhalb der Kategorie I. Dies verdeutlicht, dass bereits durch die Definition des Versuchsraumes ein weitgehend geeignetes Prozessfenster für stabile Elektrolyte erarbeitet werden konnte.

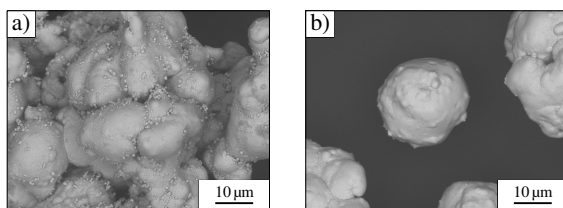


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen der Versuche V64 (a) mit ausgefälltem Nickel und V67 (b) mit einem Niederschlag im Reaktionsgefäß ohne negative Auswirkungen auf die synthetisierten Kern-Hülle-Strukturen

Dies wird weiterhin durch die Ergebnisse der statistischen Berechnungsverfahren bestätigt (Tabelle 5.5), für welche ein Signifikanzniveau p von 5 % festgelegt wurde. Dieses wird im Folgenden als p -Wert bezeichnet. Es zeigte sich, dass keiner der vier Faktoren im Hinblick auf die Punktbewertung der Kategorie I statistisch signifikant war ($p > 0,05$) und dass sich keine der drei Faktorstufen eines Faktors statistisch signifikant voneinander unterschieden ($p > 0,05$; Zeichen „≡“). Die Nullhypothesen der einzelnen Berechnungsverfahren werden im Anhang A.6 (S. 259 ff.) beschrieben.

5.4 Bewertung der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel

Tabelle 5.5: Ergebnisse für die Kategorie I auf Basis (1) der OLR, (2) der ANOVA, (3) des Welch-Tests, (4) des Kruskal-Wallis-Tests, (5) des Games-Howell-Verfahrens und (6) des Tukey-Tests

Einfluss der Faktoren	p-Werte für			
	A	B	C	D
Faktorstufen	0,094 ⁽¹⁾	0,698 ⁽²⁾	0,072 ⁽²⁾	0,275 ⁽²⁾
versch. Faktorstufen	0,114 ⁽³⁾	0,725 ⁽⁴⁾	0,635 ⁽⁴⁾	0,669 ⁽⁴⁾
	≡ ⁽⁵⁾	≡ ⁽⁶⁾	≡ ⁽⁶⁾	≡ ⁽⁶⁾

Legende: A = Nickel(II)-acetat, B = Hydrazin, C = EDTA, D = Glycolsäure, ≡ = Gleichheit

Unter Berücksichtigung der Funktionen und Wirkungsweisen der Bestandteile kommt Nickel(II)-acetat und EDTA die größte Bedeutung für die Stabilität des Elektrolyten zu, was andeutungsweise auch aus den statistischen Berechnungsverfahren hervorgeht. Liegen viele freie Ni^{2+} -Ionen im Elektrolyt vor, neigt dieser, vor allem bei hohen pH-Werten (BINNEWIES ET AL. 2016, S. 342), zu Fällungsreaktionen unter der Bildung von Nanopartikeln aus Nickel (BOUDJAHM ET AL. 2004; HUANG ET AL. 2009). STEINMETZ ET AL. (1990, S. 506) geben ferner an, dass unter diesen Umständen keine Langzeitstabilität des Elektrolyten gegeben ist. Um dies zu verhindern, ist die Zugabe von Komplexbildnern, wie EDTA, essenziell (DINI & CORONADO 1967, S. 386). Zwar könnte auch mit geringeren Konzentrationen des Nickelsalzes gearbeitet werden, jedoch würde dies zu einer verringerten Abscheiderate und folglich zu längeren Prozesszeiten führen. Alternativ könnten auch die Konzentrationen der sekundären Komplexbildner Hydrazin und Glycolsäure erhöht werden, wodurch allerdings der Chemikalienverbrauch stiege. Zudem weisen STEINMETZ ET AL. (1990, S. 507) darauf hin, dass es zur Zersetzung des Elektrolyten bei hoher Konzentration von Hydrazin kam. Weiterhin führen DINI & CORONADO (1967, S. 386 f.) an, dass Instabilitäten bei Versuchen mit wenig Hydrazin und mit wenig sowie ohne Glycolsäure auftraten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beide Bestandteile des Elektrolyten ebenfalls als Komplexbildner wirkten, wobei deren Bedeutung umso größer wurde, je geringer die Konzentration von EDTA bei zugleich hoher Konzentration von Nickel war. Diesen Ausführungen entsprechend wiesen die drei Versuche (V55, V56 und V64) mit Fällungsreaktionen des Nickels die höchste Nickel(II)-acetat- und die niedrigste EDTA- und zugleich niedrige bis mittlere Hydrazin- und Glycolsäure-Konzentrationen auf.

Allerdings demonstrierten HANYALOGLU ET AL. (2001, S. 11), dass Kern-Hülle-Partikel auch ohne jegliche Komplexbildner mit Nickel(II)-chlorid und Hydrazin synthetisiert werden können. Da von den Autoren weder Angaben noch empirische Untersuchungen zur Stabilität des Elektrolyten und zur Qualität der Kern-Hülle-Partikel angeführt werden, erscheint eine derartige Synthese nur im Einzelfall als zielführend. Im Hinblick auf die Eigenschaft der Elektrolyte außenstromloser Reduktionsverfahren, inhärent instabil zu sein (BARKER 1981, S. 82), sowie die Zielstellung eines ressourceneffizienten und prozesssicheren Herstellungsverfahrens empfiehlt sich der Einsatz von Komplexbildnern (MALLORY 1990b, S. 3). Dennoch verdeutlichen diese Studie und die vorliegenden Forschungsarbeiten, dass bei der Komposition eines Elektrolyten stets die Interaktionen der Bestandteile zu berücksichtigen sind. Im Falle des gewählten Elektrolyten müssen für eine stabile Nickelabscheidung vor allem die Konzentrationen von Nickel(II)-acetat und EDTA aufeinander abgestimmt werden.

5.4.3 Stoffliche und morphologische Eigenschaften der Partikel

Die Punktbewertung der Kategorie II diente der Evaluierung der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel. Weiterhin wurden deren stoffliche und morphologische Eigenschaften beurteilt. Stofflich bedeutet die Zusammensetzung bzw. die Reinheit von Aluminium und Nickel betreffend, während sich morphologisch auf die Form bzw. die Gestalt der Aluminiumpartikel und der Nickelschicht bezieht. Die vorteilhafte Definition des Versuchsraumes wurde erneut dadurch bestätigt, dass, entgegen den Voruntersuchungen, eine Gleichmäßigkeit der Nickelschicht in allen Versuchen erzielt werden konnte.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung (Tabelle 5.6) ergaben, dass für die Kategorie II die Faktoren Nickel(II)-acetat, Hydrazin und EDTA statistisch signifikant ($p < 0,05$) waren. Im Bezug auf die drei jeweils zugehörigen Faktorstufen (vgl. Tabelle 5.4 bezüglich der Nomenklatur „-, 0, +“) unterschieden sich im Falle von Nickel(II)-acetat und EDTA alle drei Faktorstufen statistisch signifikant voneinander ($p < 0,05$), während für Hydrazin und Glycolsäure keine Abweichung festgestellt werden konnte.

Gemäß den Funktionen der Chemikalien haben Nickel(II)-acetat, Hydrazin und EDTA den größten Einfluss auf die Nickelabscheidung und eine etwaige Schädigung der Aluminiumpartikel. Demzufolge stimmen die fachliche und die statistische Bewertung überein. Stehen ausreichend Ni^{2+} -Ionen für die Reduktion auf der Oberfläche der Aluminiumpartikel zur Verfügung, können vorhandene Nickelkeime wachsen (BOUDJAHM ET AL. 2004, S. 211), sodass eine geschlossene Nickelschicht entsteht und in kürzerer Zeit eine

5.4 Bewertung der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel

hohe Schichtdicke erreicht wird. Erfolgt das Keimwachstum aufgrund fehlender Ni^{2+} -Ionen oder Elektronen nur langsam, erhöht sich die Prozesszeit zur Erreichung eines spezifischen stöchiometrischen Verhältnisses. Darüber hinaus ist das Aluminium dem stark basischen Elektrolyt länger ausgesetzt, wodurch die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, dass dieses aufgelöst wird. Dies zeigte sich darin, dass bei niedriger Konzentration des Nickel(II)-acetats in 24 von 27 Versuchen eine Aluminiumschädigung (Bewertung mit 1 oder 3) beobachtet wurde. Folglich ist zur Vermeidung der Schädigung der Aluminiumpartikel eine hohe Abscheiderate anzustreben. Gemäß DINI & CORONADO (1967, S. 386) kann dies durch eine hohe Konzentration des Nickelsalzes bewerkstelligt werden. In dem SCHUTZRECHT US3198659A wird ferner vorgeschlagen, einen Überschuss an Ni^{2+} -Ionen zuzugeben und diesen durch Komplexbildner bzw. pM-Puffer zu regulieren. Dementsprechend wiesen bei hoher Konzentration des Nickel(II)-acetats nur noch 12 von 27 Produkten eine leichte Aluminiumschädigung auf (Bewertung mit 3). Weiterhin verdeutlichen diese Ergebnisse, dass wesentliche Unterschiede in der Wirkung zwischen den drei Faktorstufen der Nickel(II)-acetat-Konzentration existierten.

Tabelle 5.6: Ergebnisse für die Kategorie II auf Basis (1) der OLR, (2) der ANOVA, (3) des Welch-Tests, (4) des Kruskal-Wallis-Tests, (5) des Games-Howell-Verfahrens und (6) des Tukey-Tests

Einfluss der Faktoren	p-Werte für			
	A	B	C	D
Faktorstufen	0,000 ⁽¹⁾	0,025 ⁽²⁾	0,000 ⁽¹⁾	0,191 ⁽²⁾
versch. Faktorstufen	0,000 ⁽³⁾	0,259 ⁽⁴⁾	0,000 ⁽³⁾	0,593 ⁽⁴⁾
	- 0 + ⁽⁵⁾	≡ ⁽⁶⁾	- 0 + ⁽⁵⁾	≡ ⁽⁶⁾

Legende: A = Nickel(II)-acetat, B = Hydrazin, C = EDTA, D = Glycolsäure, ≡ = Gleichheit

Im Unterschied zu Nickel(II)-acetat wirkte sich Hydrazin weniger deutlich auf die Nickelabscheidung und die Aluminiumschädigung aus. Dies wurde genau so in den Versuchen von DINI & CORONADO (1967, S. 386) beobachtet. Im Gegensatz dazu stieg die Abscheiderate in den Versuchen von STEINMETZ ET AL. (1990, S. 507) annähernd linear mit der Konzentration des Hydrazins. In dem SCHUTZRECHT US4844739 wird ferner postuliert, dass die Nickelabscheidung ausschließlich aus dem Gitter-Komplex $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]^{2+}$ erfolgt. Demgemäß wäre eine hohe Hydrazin-Konzentration nicht nur für die Bereitstellung der Elektronen, sondern auch für eine hohe Abscheiderate und somit für eine geringe Aluminiumschädigung wichtig. Bestätigt wurde dies dadurch,

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

dass bei niedriger Konzentration des Hydrazins in 21 von 27 Versuchen beschädigte Aluminiumpartikel (Bewertung mit 1 oder 3) vorlagen.

Ein weiterer, wichtiger Faktor war EDTA. Je mehr davon in dem Elektrolyt vorhanden war, d. h. je mehr freie Ni^{2+} -Ionen komplexiert waren, desto geringer war die Abscheiderate (DINI & CORONADO 1967, S. 386). Entsprechend den vorherigen Ausführungen folgte aus dieser auch eine verstärkte Auflösung der Aluminiumpartikel. Demzufolge waren bei hoher EDTA-Konzentration die Aluminiumpartikel in 25 von 27 Versuchen (Bewertung mit 1 oder 3) beschädigt. Außerdem wurde festgestellt, dass unzureichende Durchgängigkeiten der Nickelschichten, welche bei 13 Versuchen beobachtet wurden, in elf dieser 13 Versuche bei einer hohen Konzentration der EDTA und niedrigen bis mittleren Konzentrationen von Nickel(II)-acetat auftraten. Zudem ging eine schlechte Durchgängigkeit stets mit einer Schädigung des Aluminiums einher.

Der vierte Bestandteil des Elektrolyten, Glycolsäure, spielte als, im Vergleich zu EDTA, schwacher Komplexbildner eine untergeordnete Rolle. Dennoch ist Glycolsäure ein essenzieller Bestandteil, da diese den Elektrolyt stabilisiert (DINI & CORONADO 1967, S. 386). HAAG ET AL. (2006, S. 2169 f.), welche Nickel auf einer Membran aus Aluminiumoxid abschieden, stellten fest, dass ohne Glycolsäure nur sehr geringe Abscheideraten erzielt wurden. Die Ursache dieser Beobachtung wird als noch nicht abschließend geklärt angegeben. Für den gewählten Versuchsraum dieser Arbeit zeigte sich, dass die Bedeutung der Glycolsäure zunahm, je geringer die Konzentration von EDTA und Hydrazin war. Allerdings stieg mit hoher Konzentration der Glycolsäure auch die Schädigung des Aluminiums, da weniger freie Ni^{2+} -Ionen zur Verfügung standen und folglich die Abscheiderate geringer war. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen stellten auch DINI & CORONADO (1967, S. 386) fest, dass die Abscheiderate mit zunehmender Konzentration der Glycolsäure sank.

Insgesamt wurden durch den Versuchsraum 25 verschiedene Kern-Hülle-Partikel erhalten, welche einen Bestwert (198 Punkte) innerhalb der Kategorie II aufwiesen (Abbildung 5.6 a). In der REM-Aufnahme wird ersichtlich, dass einige der reaktiven Partikel Agglomerate bildeten. Dies wird darauf zurückgeführt, dass zur Elektrolytbewegung ein Heizrührer mit einem Magnetrührstab eingesetzt wurde. Je dicker die Nickelschicht und je stärker magnetisch die Kern-Hülle-Partikel wurden, desto besser hafteten diese an dem Magnetrührstab und die Nickel-Hüllen verschiedener Aluminiumpartikel wuchsen zusammen. Im Gegensatz zu einer sehr guten Bewertung sind in Abbildung 5.6 b) mangelhafte Kern-Hülle-Partikel dargestellt. Diese weisen nicht nur eine Schädigung des Aluminiums auf, sondern auch dünne und ungleichmäßige Nickelschichten. Außerdem sind leere Nickel-Hüllen vorhanden, welche ein Indiz für eine schlecht haftende

5.4 Bewertung der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel

Nickelschicht sind. Jedoch entstanden diese leeren Nickel-Hüllen erst während der metallografischen Probenpräparation und nicht im Rahmen der Synthese, was durch REM-Aufnahmen von losen Partikeln bestätigt werden konnte.

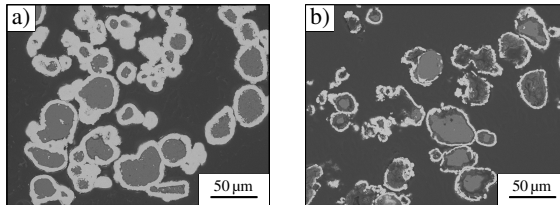


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen der Versuche V12 (a) mit einer der besten und V07 (b) mit einer der schlechtesten Punktbewertungen

Zur Analyse der stofflichen Eigenschaften der Kern-Hülle-Partikel wurden diese zusätzlich mittels eines Rasterelektronenmikroskops (MA 10, Carl Zeiss Microscopy GmbH) mit einem EDX-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV untersucht. Hierbei zeigte sich, dass Nickel und Aluminium durch die metallografische Probenpräparation zur Anfertigung der Querschliffe in den Aluminium-Kern bzw. in die Nickel-Hülle jeweils wechselseitig ineinander eingetragen wurden. Eisen ($0,13 \pm 0,07$ wt.-%) wurde im Aluminium-Kern sowie in der Nickel-Hülle und Cobalt ($0,40 \pm 0,03$ wt.-%) ebenfalls in der Nickel-Hülle detektiert. Da die Messwerte für Eisen jedoch im Bereich der Nachweisgrenze von 0,2 wt.-% (UL-HAMID 2018, S. 272) lagen und Cobalt nicht in jeder Probe gemessen wurde, ist eine Verunreinigung durch Eisen durch die Chemikalien des Elektrolyten zwar möglich, jedoch nicht wahrscheinlich.

5.4.4 Wirkzusammenhänge und Strategie der Prozessführung

Zur Identifikation übergeordneter Wirkzusammenhänge und einer geeigneten Strategie der Prozessführung für die Synthese von Kern-Hülle-Partikeln wurden die Ergebnisse beider Kategorien zusammenfassend betrachtet (Tabelle 5.7). Die statistische Auswertung ergab, dass die Wirkungen von Nickel(II)-acetat, Hydrazin und EDTA ($p < 0,05$) statistisch signifikant waren. Für Nickel(II)-acetat unterschied sich die niedrige Konzentration statistisch signifikant von den anderen Faktorstufen. Hingegen wurde für EDTA ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen allen drei Faktorstufen ermittelt.

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

Tabelle 5.7: Kategorieübergreifende Ergebnisse auf Basis (1) der OLR, (2) der ANOVA, (3) des Welch-Tests, (4) des Kruskal-Wallis-Tests, (5) des Games-Howell-Verfahrens und (6) des Tukey-Tests

Einfluss der Faktoren	p-Werte für			
	A	B	C	D
Faktorstufen	0,000 ⁽¹⁾	0,017 ⁽²⁾	0,000 ⁽¹⁾	0,067 ⁽²⁾
versch. Faktorstufen	- ⁽⁵⁾	≡ ⁽⁶⁾	- 0 + ⁽⁵⁾	≡ ⁽⁶⁾

Legende: A = Nickel(II)-acetat, B = Hydrazin, C = EDTA, D = Glycolsäure, ≡ = Gleichheit

Auf Basis dieser Ergebnisse und der Erkenntnisse der Bewertung der Kategorien können wichtige Wirkzusammenhänge abgeleitet werden. Im Falle des Nickelsalzes ist es essenziell, dass hohe Konzentrationen sich zugleich nachteilig auf die Stabilität und vorteilhaft auf die Morphologie der Kern-Hülle-Partikel auswirken. Ferner besteht eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Nickel(II)-acetat und EDTA. Um Fällungsreaktionen und einer Schädigung der Aluminiumpartikel vorzubeugen, dürfen weder viel EDTA und zugleich wenig Nickel(II)-acetat noch viel Nickel(II)-acetat und wenig EDTA vorliegen. Grundsätzlich sollte mit niedrigeren Konzentrationen von EDTA gearbeitet und vorzugsweise ein zusätzlicher Komplexbildner eingesetzt werden. Auf diese Weise wird eine ausreichende Stabilisierung des Elektrolyten bei hohen Abscheideraten gewährleistet. Weiterhin muss eine ausreichende Menge an Hydrazin eingesetzt werden, um Elektronen für die Reduktion bereitzustellen und somit sowohl langen Prozesszeiten als auch einer Auflösung des Aluminiums entgegenzuwirken. Glycolsäure wird die Funktion eines wichtigen sekundären Komplexbildners zugeordnet, was andeutungsweise auch aus der statistischen Analyse ($p = 0,067$) hervorgeht. Sie kann sich günstig auf die Stabilität des Elektrolyten auswirken, jedoch auch die Abscheiderate verringern.

Unter Berücksichtigung der Wirkzusammenhänge war es möglich, eine geeignete Strategie der Prozessführung abzuleiten. Zur Absicherung wurden zusätzlich die Punktbewertungen der einzelnen Versuche und die Mittelwerte der Faktorstufen analysiert (Abbildung 5.7). Die Standardfehler beziehen sich auf die Mittelwerte.

5.4 Bewertung der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel

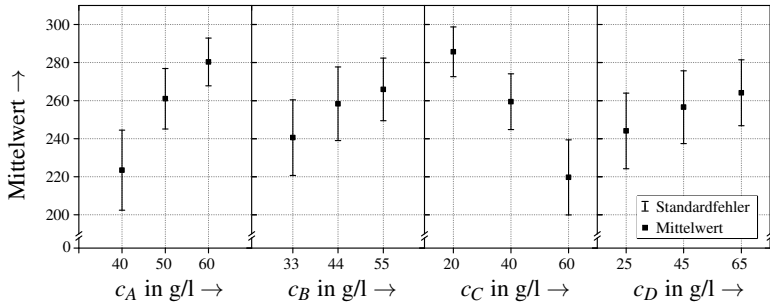


Abbildung 5.7: Mittelwerte und Standardfehler der Mittelwerte der Punktbewertung in Abhängigkeit der Konzentrationen c (Faktorstufen) (A = Nickel(II)-acetat, B = Hydrazin, C = EDTA, D = Glycolsäure)

Auf diese Weise wurde ermittelt, dass hohe Konzentrationen des Nickel(II)-acetats vorteilhaft sind. Um bei diesen eine ausreichende Stabilität des Elektrolyten zu gewährleisten, bedarf es einer niedrigen Konzentration der EDTA bei einer zugleich hohen Konzentration der Glycolsäure. Diese Kombination beider Komplexbildner ist essenziell, um eine Schädigung des Aluminiums und Fällungsreaktionen zu vermeiden. Im Bezug auf Hydrazin wäre eine hohe Konzentration vorzuziehen, um auch dadurch eine Auflösung von Aluminium zu vermeiden und eine zusätzliche Stabilisierung des Elektrolyten zu bewirken. Allerdings führten eine niedrige (V57) und mittlere (V66) Konzentration zu derselben Punktbewertung (315 Punkte) wie eine hohe Konzentration (V75) ohne erkennbare Unterschiede der Kern-Hülle-Partikel (Abbildung 5.8).

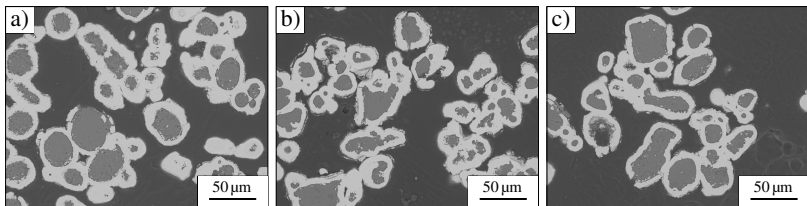


Abbildung 5.8: REM-Aufnahmen am besten bewerteter Kern-Hülle-Partikel für eine niedrige (V57, a), mittlere (V66, b) und hohe (V75, c) Hydrazin-Konzentration (Nickel(II)-acetat (+), EDTA (-), Glycolsäure (+))

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

Im Sinne einer Ressourceneffizienz und Wirtschaftlichkeit des Prozesses wird daher eine niedrige Hydrazin-Konzentration empfohlen (Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Empfohlene Zusammensetzung des Elektrolyten (V57) als Strategie der Prozessführung für die Synthese von hochreinen Kern-Hülle-Partikeln

A	B	C	D	Temperatur	pH-Wert
60 g/l	33 g/l	20 g/l	65 g/l	343 K	10

Legende: A = Nickel(II)-acetat, B = Hydrazin, C = EDTA, D = Glycolsäure

Verglichen mit den Vorarbeiten von DINI & CORONADO (1967) zur Ermittlung des Einflusses des Elektrolyten auf die Abscheiderate auf Messing- und Stahlplatten wurden sowohl der Elektrolyt als auch die Betriebsparameter verändert. Während die Konzentration des Nickel(II)-acetats identisch zu derjenigen bei DINI & CORONADO (1967, S. 387) war, wurden die Konzentrationen der EDTA (urspr. 25 g/l) und des Hydrazins (urspr. 65 g/l)¹⁷ gesenkt und die der Glycolsäure (urspr. 60 g/l) erhöht. Ferner wurden auch der pH-Wert (urspr. 11) und die Temperatur (urspr. 363 K) verringert.

Abschließend sollen die erzielten Ergebnisse hinsichtlich des Stands der Forschung und Technik eingeordnet werden. Wie bereits in den Abschnitten 3.2.2 und 4.2 erläutert, existieren Herstellungsverfahren für Kern-Hülle-Partikel auf Basis der außenstromlosen Reduktion, jedoch wurde eine Entfernung der Oxidschicht nicht standardmäßig durchgeführt (vgl. CHIOU & HU (1994), HANYALOGLU ET AL. (2001), CHENG ET AL. (2009a,b)). Weiterhin kamen bor- (vgl. LEE ET AL. (2015), CHIOU & HU (1994)) und phosphorhaltige (vgl. HAHMA ET AL. (2006), CHENG ET AL. (2009b)) Reduktionsmittel zum Einsatz, welche zur Abscheidung von Nickel-Bor- und Nickel-Phosphor-Legierungen führten. Sofern empirische Untersuchungen zum Herstellungsverfahren erfolgten, beschränkten sich diese vor allem auf die Variation der Beschichtungsdauer (vgl. CHENG ET AL. (2009a,b), LEE ET AL. (2015), KIM ET AL. (2018)). Systematische Analysen bezüglich des Einflusses der Bestandteile eines Elektrolyten auf dessen Stabilität und die stofflichen und morphologischen Eigenschaften von Kern-Hülle-Partikeln wurden bisher nicht durchgeführt.

¹⁷ Zur Berechnung dieses Wertes wurde davon ausgegangen, dass sich die von DINI & CORONADO (1967, S. 387) empfohlenen 100 ml/l auf die wässrige Hydrazin-Lösung beziehen und dass deren Konzentration als Massenanteil (vgl. DINI & CORONADO (1967, S. 386)) angegeben wurde.

Demzufolge handelt es sich bei der entwickelten, zweistufigen Syntheseroute um einen wichtigen Beitrag zur Erweiterung des Stands der Forschung und Technik, welcher die Synthese hochreiner Kern-Hülle-Partikel prozesssicher ermöglicht. Zudem bilden die erarbeiteten Wirkzusammenhänge sowie die daraus abgeleitete Strategie für eine Prozessführung die Grundlage für eine industrielle Anwendung des Herstellungsverfahrens.

5.5 Zusammenfassung

Dem übergeordneten Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit und der FF1 (vgl. S. 80) entsprechend wurde fundiertes Prozessverständnis durch die Entwicklung einer zweistufigen Syntheseroute für die chemische Herstellung von Kern-Hülle-Partikeln aus Nickel und Aluminium generiert. Sowohl zur Entfernung der auf den Aluminiumpartikeln natürlich vorkommenden Oxidschicht als auch zur Abscheidung hochreiner Nickelschichten wurden verschiedene Verfahren erprobt und evaluiert. Dies erforderte weitreichende Anpassungen, da keines der Verfahren zur Vernickelung von Aluminiumpartikeln konzipiert wurde. Als zielführend erwiesen sich ein Ionenaustauschverfahren als erster Schritt und ein außenstromloses Reduktionsverfahren mit einem Elektrolyt aus Nickel(II)-acetat, Hydrazin, EDTA und Glycolsäure als zweiter Schritt.

Für das Verständnis der Wirkzusammenhänge zwischen den Einflussgrößen der Vernickelung und den stofflichen und morphologischen Eigenschaften der Kern-Hülle-Partikel wurden mögliche Funktionen aller Bestandteile des Elektrolyten dargelegt und ein Versuchsraum definiert. Dieser sollte eine Erhöhung des Prozessverständnisses im Hinblick auf die Wirkzusammenhänge ermöglichen. Zudem sollten Kern-Hülle-Partikel synthetisiert werden, die sich für den Einsatz in der Fügetechnik eignen und deren Aktivierungs- und Reaktionsverhalten später (vgl. Kapitel 7) untersucht werden konnte. Daher wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan gewählt. Dieser umfasste als Faktoren die vier Bestandteile des Elektrolyten und als Faktorstufen drei verschiedene Konzentrationen, während die Temperatur und der pH-Wert konstant gehalten wurden. Die für die Versuche entwickelte Auswertemethodik diente, im Hinblick auf einen späteren industriellen Einsatz der Syntheseroute, der Bewertung der Stabilität des Elektrolyten (Kategorie I) und der Eigenschaften der Kern-Hülle-Partikel (Kategorie II). Beide Kategorien beinhalteten verschiedene Kriterien, welche mittels einer progressiv gewichteten Punktbewertung beurteilt wurden. Zur systematischen Auswertung dieser wurden eine Varianzanalyse (engl.: analysis of variance; ANOVA) sowie eine ordinale logistische Regression (OLR) als statistische Berechnungsverfahren genutzt, welche durch eine fachliche Bewertung der Funktionen der Elektrolyt-Bestandteile ergänzt wurden.

5 Chemische Synthese reaktiver Kern-Hülle-Partikel

Die erarbeitete Auswertemethodik hat wichtige, verallgemeinerbare Erkenntnisse zu Tage gefördert. Nickel(II)-acetat und EDTA sind für die Stabilität des Elektrolyten entscheidend, während Nickel(II)-acetat, Hydrazin und EDTA sich maßgeblich auf die Morphologie der Kern-Hülle-Partikel auswirken. Ferner konnte abgeleitet werden, dass viel Nickel(II)-acetat zwar eine hohe Abscheiderate ermöglicht und einer Auflösung von Aluminium im Elektrolyt entgegenwirkt, jedoch führt dies auch zu signifikanten Instabilitäten. Ähnlich verhält es sich mit dem Elektrolyt-Bestandteil EDTA. Während viel EDTA den Elektrolyt stabilisiert, wird aufgrund der Komplexbildung der freien Ni^{2+} -Ionen auch die Abscheiderate verringert, wodurch die Aluminiumpartikel beschädigt werden. Daher wird eine niedrige Konzentration von EDTA in Kombination mit dem Einsatz eines zweiten Komplexbildners, der Glycolsäure, in einer hohen Konzentration als zielführend bewertet. Hydrazin hat aufgrund seiner Funktion als Reduktionsmittel einen signifikanten Einfluss und ist zudem ein weiterer, wichtiger Komplexbildner. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurde eine Strategie der Prozessführung definiert, welche eine prozesssichere und ressourceneffiziente Herstellung von hochreinen Kern-Hülle-Partikeln ermöglicht. Die erarbeiteten Wirkzusammenhänge erlauben darüber hinaus eine Anpassung der Syntheseroute für verschiedene Partikelgrößen und stöchiometrische Verhältnisse. Dadurch repräsentiert das generierte Prozessverständnis einen wichtigen Anknüpfungspunkt für weiterführende Anwendungsforschung. Um das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten der auf Basis der zweistufigen Syntheseroute hergestellten Kern-Hülle-Partikel im Rahmen des ganzheitlichen Forschungsansatzes zu bewerten, bedurfte es im nächsten Schritt geeigneter System- und Messtechnik für diese Arbeit, welche im folgenden Kapitel vorgestellt wird.

6 Reaktionsaktivierung und Charakterisierungsmethoden

6.1 Allgemeines

Gemäß der im Kapitel 4 beschriebenen Vorgehensweise folgten auf die Erarbeitung der Syntheseroute die Untersuchungen zur Aktivierung reaktiver Partikel mittels Mikrowellenstrahlung sowie die Charakterisierung des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens. Um dies zu ermöglichen, bedurfte es der Entwicklung eines Versuchsaufbaus, welcher eine prozesssichere Aktivierung von reaktiven Partikeln gewährleistete. Dies sollten explizit sowohl Kern-Hülle-Partikel als auch lamellare Partikel sein. Für die Charakterisierung, d. h. die angestrebte Temperatur- und Leistungsmessung, mussten geeignete Messmethoden und -geräte ausgewählt, befähigt und in den Versuchsaufbau integriert werden, sodass eine konzertierte Aufzeichnung von stichhaltigen Messdaten erfolgen konnte. Hierbei galt es zu berücksichtigen, dass die verwendete System- und Messtechnik sowohl im Umfeld elektromagnetischer Strahlung als auch für die hohen maximalen Reaktionstemperaturen und Reaktionsraten der reaktiven Partikel einsetzbar sein musste.

6.2 Entwicklung eines Versuchsaufbaus

6.2.1 Anforderungen

Da die Definition von Anforderungen für eine zielgerichtete Entwicklung und Konstruktion essenziell ist (EHRENSPIEL & MEERKAMM 2009, S. 111 ff.) und den Ausgangspunkt der Forschungsarbeiten des vorliegenden Kapitels darstellt, werden zu Beginn die Anforderungen an den Versuchsaufbau dargelegt. Deren Festlegung erfolgte im Hinblick auf eine konsequente Schließung der im Stand der Forschung und Technik bestehenden Forschungslücken (vgl. Abschnitte 3.4 und 4.2). Außerdem sollte erstmals Prozessverständnis für die Reaktionsaktivierung von reaktiven Partikeln mittels Mikrowellen generiert werden. Die Anforderungen wurden wie folgt definiert:

6 Reaktionsaktivierung und Charakterisierungsmethoden

1. Das im ISM-Band zwischen 2,4 und 2,5 GHz arbeitende Magnetron soll eine stabile Ausgangsfrequenz von 2,45 GHz haben.
2. Der Versuchsaufbau soll es ermöglichen, dass auch bei geringen Leistungen (≤ 500 W) die definierte Frequenz erhalten bleibt.
3. Zur Untersuchung des Einflusses der elektrischen und magnetischen Feldanteile der Mikrowellen auf die reaktiven Partikel soll der Resonanzraum als Monomodalen-Applikator konzipiert werden.
4. Es soll eine Reaktionsaktivierung loser reaktiver Partikel ermöglicht werden, um deren Einsatz als individuelle Wärmequellen zu demonstrieren.
5. Die Reaktionsaktivierung durch die Mikrowellen soll direkt und nicht durch einen Suszeptor erfolgen, um Einzeleffekte und die Wechselwirkungen zwischen Mikrowellen und den reaktiven Partikeln analysieren zu können.
6. Die in die reaktiven Partikel eingebrachte sowie die durch diese reflektierte Leistung sollen während der gesamten Reaktionsdauer aufgezeichnet werden.
7. Der Versuchsaufbau soll die Messung zeitlicher und örtlicher Temperaturprofile für reaktive Partikel ermöglichen, welche innerhalb weniger Sekunden maximale Reaktionstemperaturen von bis zu 1911 K ($\hat{=} T_{ad}$) aufweisen können.
8. Weder die Temperatur- noch die Leistungsmesstechnik sollen die Mikrowellen oder die reaktiven Partikel störend beeinflussen.
9. Da es zu Entladungen in Form von Funken oder Lichtbögen kommen kann, sollen Maßnahmen umgesetzt werden, um diese einzudämmen und Beschädigungen an der System- und Messtechnik zu vermeiden.
10. Allen Anforderungen übergeordnet soll der Versuchsaufbau derart gestaltet werden, dass dieser keine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellt. Die Auslegung soll demzufolge den Sicherheitsanforderungen der sechsundzwanzigsten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BIMSCHV 2013) sowie den Normen DIN EN 60519-6 und DIN EN 55011 entsprechen.

Die Anforderungen verdeutlichen, dass die Reaktionsaktivierung von reaktiven Partikeln mittels Mikrowellen und die Charakterisierung des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens einen Versuchsaufbau erforderlich machten, welcher nicht kommerziell verfügbar war und zudem über den Stand der Forschung und Technik hinausging. Wie die Anforderungen im Detail realisiert wurden, wird in dem folgenden Abschnitt erläutert.

6.2.2 Auslegung und Funktionsprinzip

Zur Entwicklung eines Versuchsaufbaus, welcher alle Anforderungen erfüllte, war es erforderlich, Bauelemente für Mikrowellen-Anlagen sowohl zu konstruieren als auch umzufunktionieren. Um ein vertieftes Verständnis für diese und die weiteren Komponenten sowie deren Funktion(en) zu schaffen und zugleich den Bezug zum Gesamtkonzept zu wahren, wird der erarbeitete Versuchsaufbau zunächst in seiner Gesamtheit präsentiert (Abbildung 6.1) und nachfolgend detailliert beschrieben. Die Typbezeichnungen und die Hersteller aller Komponenten finden sich in Tabelle A.11 (S. 264). Die Flanschverbindungen (PDR 26) und die Rechteckhohlleiter (WR 340 (R26)) entsprechen standardisierten Geometrien. Da die System- und Messtechnik zur Leistungs- und Temperaturmessung ebenfalls umfangreiche Neu- und Weiterentwicklungen erforderte, werden diese separat in den Abschnitten 6.3 und 6.4 thematisiert und im Folgenden nur die Messstellen benannt.

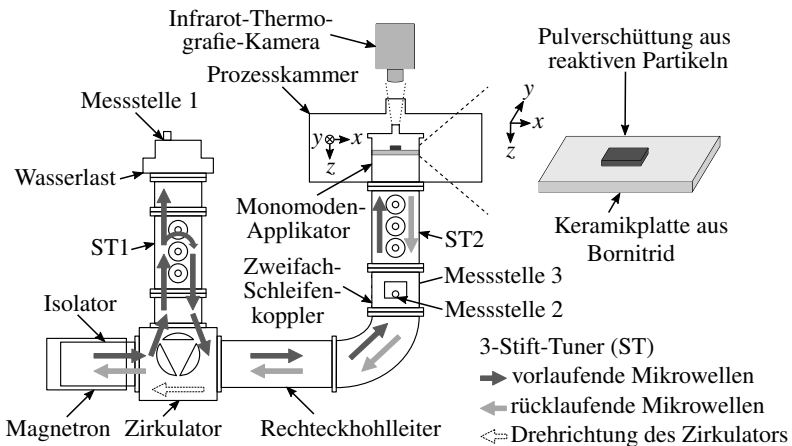


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen und zur Charakterisierung des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens nach GROHMANN ET AL. (2020, S. 4)

Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz (1. Anforderung) werden von einem Magnetron erzeugt, welches bis zu einer Leistung von 2 kW betrieben werden kann. In diesem ist ein Isolator integriert, welcher das Magnetron vor reflektierter Leistung schützt. Zur Kühlung des Netzteils sowie des Magnetrons und für den Betrieb der Wasserlast(en) kommt ein externes Kühlsystem zum Einsatz, welches zum Zwecke einer

6 Reaktionsaktivierung und Charakterisierungsmethoden

übersichtlichen Darstellung nicht in Abbildung 6.1 eingezeichnet ist. Unmittelbar nach dem Magnetron befindet sich ein Zirkulator. Entgegen dessen konventionellem Einsatzzweck als Isolator (vgl. CHENG ET AL. (2001, S. 1561), POLI ET AL. (2006, S. 151) oder ROSA ET AL. (2010, S. 199)) wird dieser zur gezielten Umlenkung der Mikrowellen genutzt. Wäre der Zirkulator bzw. dessen Ablenkverhalten um 180° gedreht, stellte er einen Isolator dar. Folglich werden die Mikrowellen nicht direkt zur Last, sondern in Richtung des 3-Stift-Tuners 1 und der Wasserlast geleitet. Dies dient der Gewährleistung eines stabilen Betriebs des Magnetrons (2. Anforderung). Gemäß den Herstellerangaben liegt die generierte Frequenz in einem Bereich von $2,45 \pm 0,02$ GHz (MUEGGE GMBH 2020b). Wird das Magnetron allerdings unterhalb von 25 % im Bezug auf die maximale Leistung betrieben, unterliegt die Frequenz einer bauartbedingten Absenkung und beträgt nur noch 2,39 bis 2,42 GHz (REICHMANN 2018). Da Frequenzschwankungen die Versuchsergebnisse beeinflussen und die Reproduzierbarkeit verschlechtern, müssen diese vermieden werden. Demzufolge ist es erforderlich, das Magnetron standardmäßig bei einer höheren Leistung als 25 % zu betreiben. Soll der Last jedoch eine niedrige Leistung (≤ 500 W) zugeführt werden, wird der überschüssige Anteil mittels des 3-Stift-Tuners 1 in die Wasserlast geleitet und zur Kontrolle dort mittels der Messstelle 1 detektiert. Der Anteil, welcher zur Last transportiert werden soll, wird durch den 3-Stift-Tuner 1 reflektiert und zum Zirkulator zurück gelenkt. Demzufolge dient der 3-Stift-Tuner 1 nicht, wie normalerweise vorgesehen, zur Impedanzanpassung, sondern zur Einstellung der zur Reaktionsaktivierung vorgesehenen Leistung und zur Prozessstabilisierung. Im Bezug auf die Auslegung dieser Anordnung wird darauf hingewiesen, dass zwischen dem Zirkulator, dem 3-Stift-Tuner 1 und der Wasserlast zwei Rechteckhohlleiter eingebracht werden müssen, um eine gegenseitige Beeinflussung der Bauelemente zu vermeiden und deren korrekte Funktion sicherzustellen. Ferner sollte der dem Zirkulator zugewandte (unterste) Stift nicht vollständig eingedreht werden, da es sonst, insbesondere bei hohen Leistungen, zu Spannungsüberschlägen kommen kann.

Im Anschluss an den zweiten Durchtritt durch den Zirkulator werden die Mikrowellen in Richtung der Last, d. h. der reaktiven Partikel, geleitet. Ein Richtkoppler (Zweifach-Schleifenkoppler) mit den zwei Messstellen 2 und 3 ermöglicht eine Leistungsmessung von vor- und rücklaufenden Mikrowellen (6. Anforderung). Letztere entstehen durch eine Reflexion der Mikrowellen an den reaktiven Partikeln. Wie in Abbildung 6.1 veranschaulicht, werden reflektierte Mikrowellen durch die Wasserlast des Isolators absorbiert. Nach dem Zweifach-Schleifenkoppler und vor dem Resonanzraum (Monomodalen Applikator) befindet sich ein weiterer 3-Stift-Tuner 2, welcher ausschließlich zur Impedanzanpassung genutzt wird.

6.2 Entwicklung eines Versuchsaufbaus

Um sowohl den Einfluss der elektrischen als auch der magnetischen Feldanteile auf die reaktiven Partikel zu untersuchen, wurde der Resonanzraum als Monomodalen-Applikator ausgelegt (3. Anforderung). Folgende Anforderungen wurden an diesen gestellt:

- Im Bereich des Maximums des elektrischen sowie des magnetischen Feldes sollen verschiedene Probenpositionen in x -, y - und z -Richtung einstellbar sein.
- Es sollen Möglichkeiten zur visuellen und thermischen (4. Anforderung) Prozessüberwachung während der gesamten Reaktion vorhanden sein.
- Die Geometrie soll der der Rechteckhohlleiter entsprechen, um eine Kontrolle über die Eigenwellen zu erlangen.
- Im Hinblick auf die durchzuführenden Versuche sollen das Einbringen und die Entnahme reaktiver Partikel (oder Fügepartner) auf einfache Weise möglich sein.
- Allen Anforderungen übergeordnet soll eine Leckage von Mikrowellenstrahlung in jedem Fall ausgeschlossen werden.

Die Erfüllung all dieser Anforderungen erforderte die Neuentwicklung des Monomodalen-Applikators. Im Hinblick auf das Sicherheitskonzept des Versuchsaufbaus wurde dieser zusätzlich mit einer Prozesskammer eingehaust (Abbildung 6.2). Ohne den Monomodalen-Applikator-Einsatz stellt diese einen funktionsfähigen Multimodalen-Applikator dar.

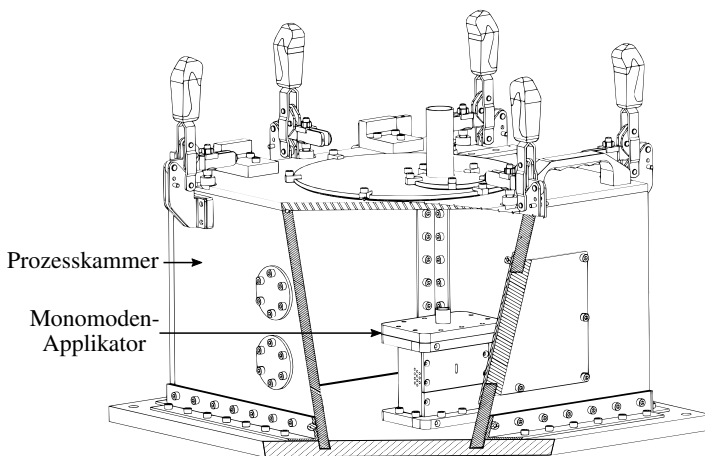


Abbildung 6.2: Darstellung der Prozesskammer (Multimodalen-Applikator), in welcher sich der Monomodalen-Applikator befindet

6 Reaktionsaktivierung und Charakterisierungsmethoden

Der Monomoden-Applikator (H_{101} -Welle; vgl. Abbildung 2.14) ist im Bereich des Maximums des elektrischen Feldes an drei der vier Seitenwände mit jeweils zwölf Gewindebohrungen im Abstand von 2 mm in z -Richtung versehen, in welche Halterungen aus Teflon eingebracht werden können. Diese ermöglichen eine variable Positionierung einer mikrowellendurchlässigen Keramikplatte (HeBoSint C100, Henze Boron Nitride Products AG), auf welcher sich die losen reaktiven Partikel (4. Anforderung) ohne zusätzlichen Suszeptor (5. Anforderung) befinden (vgl. Abbildung 6.1). Um im Bereich des Maximums des magnetischen Feldes zu arbeiten, können an den Halterungen Teflon-Adapter befestigt werden. Zur Einbringung oder Entnahme von Proben wird die Flanschplatte entfernt. Die in deren Mitte befindliche Öffnung dient, wie auch die längliche Öffnung in der vorderen Seitenwand, zur Prozessüberwachung. Wie bereits in den Abbildungen 6.1 und 6.2 erkennbar ist, wurde die obere Öffnung des Monomoden-Applikators zur Temperaturmessung (7. und 8. Anforderung) genutzt. Außerdem wird ersichtlich, dass keine Schutz- oder Prozessgase zum Einsatz kamen (9. Anforderung). Dies ist darauf zurückzuführen, dass Argon zwar Oxidationen verhindert, jedoch die Bildung von Lichtbögen stark begünstigt (WHITTAKER & MINGOS 1995, S. 2073). In den Versuchen von POLI ET AL. (2006) wurde dies nicht festgestellt und in vielen der wissenschaftlichen Vorarbeiten wurde Argon dennoch verwendet (vgl. DALTON ET AL. (1990, S. 1731), VERONESI ET AL. (2008, S. 492, 2010, S. 47), NAPLOCHA & GRANAT (2008, S. 154) und BOROMEI ET AL. (2010, S. 1794)). Stickstoff wäre Luft im Bezug auf die Ionisierungsenergie vorzuziehen gewesen. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit und Einfachheit eines späteren Fügeprozesses als wichtige Kriterien für einen industriellen Einsatz des Versuchsaufbaus wurde jedoch Luft gewählt.

Um abschließend der wichtigsten Anforderung, dem Schutz vor Strahlungsgefährdung (10. Anforderung), gerecht zu werden, wurden die Öffnungen des Monomoden-Applikators so dimensioniert, dass keine schädliche Mikrowellenleckage auftritt. Zusätzliche Sicherheit bietet die Prozesskammer. Deren Deckel wurde mit Dichtungen, Schnellspannern und einem Magnetschalter ausgestattet. Ohne dessen Schaltsignal und eine zusätzliche Freigabe der Stromversorgung des Magnetrons mit einem Schlüsselschalter ist kein Betrieb des Versuchsaufbaus möglich. Ferner wurde ein Ampelsystem installiert, welches signalisiert, ob die Prozesskammer geöffnet werden kann (grün), das Magnetron betriebsbereit ist (orange) oder Mikrowellen generiert werden (rot). Die Einhaltung der Grenzwerte für Mikrowellenleckagestrahlung wurde am gesamten Versuchsaufbau entsprechend den Normen DIN EN 60519-6 und DIN EN 55011 und der sechsundzwanzigsten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BIMSCHV 2013) mithilfe eines genormten Messinstruments sichergestellt.

6.3 System- und Messtechnik zur Leistungsmessung

6.3.1 Messmethoden und -stellen

Um Prozessverständnis für die Wechselwirkungen zwischen Mikrowellen und reaktiven Partikeln zu generieren, ist es essenziell, die von den reaktiven Partikeln absorbierte Leistung zu ermitteln (6. Anforderung). Dies erfordert eine Differenzierung zwischen vor- und rücklaufenden Mikrowellen. In dem Versuchsaufbau (vgl. Abbildung 6.1) wird dies durch einen *Richtkoppler* realisiert. Dieser ermöglicht die gezielte Auskopplung richtungsabhängiger Wellenanteile (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. 111) mit einer definierten Dämpfung für eine Leistungsmessung. Da der Richtkoppler als Zweifach-Schleifenkoppler ausgeführt ist, wird die vorlaufende Mikrowelle an der Messstelle 2 und die rücklaufende Mikrowelle an der Messstelle 3 ausgekoppelt. Darüber hinaus steht die Messstelle 1 zur Verfügung. Diese dient nicht zur Ermittlung der durch die reaktiven Partikel absorbierten Leistung, sondern zur Prozessüberwachung im Hinblick auf die Umlenkung der Mikrowellen durch den Zirkulator. Zur Bestimmung der Leistung an den Messstellen bedarf es Messgeräten, welche die Leistung der Mikrowellen erfassen. Im Versuchsaufbau kamen hierfür verschiedene Messgeräte (Tabelle 6.1) und -methoden zum Einsatz, auf deren wesentliche Merkmale im Folgenden eingegangen wird.

Tabelle 6.1: Überblick über die Messgeräte und -stellen zur Leistungsmessung

Messgerät	Typ	Hersteller	Messstelle(n)
Schottky-Diode	MM1001B-110AB	Muegge GmbH	1, 3
therm. Leistungsmesskopf	NRP18T	Rohde & Schwarz GmbH & Co. KG	2
Leistungsmesser	NRP2	ebd.	1, 2, 3
Oszilloskop	TDS2014	Tektronix Inc.	1, 2, 3

Bei Schottky-Dioden handelt es sich um in der Mikrowellentechnik etablierte Messgeräte (SCHREURS 2005, S. 2969), welche den ausgekoppelten Anteil der Mikrowellen in ein Gleichspannungssignal umwandeln (POZAR 2012, S. 547). Schottky-Dioden zeichnen sich durch eine hohe zeitliche Auflösung (THUMM ET AL. 1998, S. 72) sowie ein geringes Rauschen (NIMTZ 2001, S. 45) aus. Letzteres weist jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit auf (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. 18). Die statistische Streuung der ausgegebenen Gleichspannung der verwendeten Schottky-Dioden beträgt ± 1 dB

(MUEGGE GMBH 2020a). Eine Dämpfung ist hierbei durch ein negatives und eine Verstärkung durch ein positives Vorzeichen gekennzeichnet (VETTER 1999, S. 61). Entscheidend für die Güte der Leistungsmessung ist bei Schottky-Dioden eine korrekte Bestimmung der Kennlinie der Detektordiode (vgl. Abschnitt 6.3.2). Diese beschreibt die Abhängigkeit der ausgegebenen Gleichspannung von der Eingangsleistung.

Neben Schottky-Dioden sind thermische Leistungsmessköpfe die wichtigsten Messgeräte für die eingesetzten Versuchsaufbauten (THUMM ET AL. 1998, S. 72). In analoger Weise zu den Schottky-Dioden wird von diesen ein Gleichspannungssignal erzeugt. Allerdings entsteht dieses nicht durch einen Metall-Halbleiter-Kontakt (NIMTZ 2001, S. 145), sondern im Falle des thermischen Leistungsmesskopfes durch die Erwärmung eines metallischen Absorbers (THUMM ET AL. 1998, S. 67). Die Temperaturdifferenz induziert gemäß dem Seebeck-Effekt eine Gleichspannung (SCHIEK 1999, S. 30), welche proportional zur anliegenden Leistung der Mikrowelle ist. Aufgrund dieses Messprinzips weisen auch thermische Leistungsmessköpfe eine Temperaturabhängigkeit auf. Die Messgenauigkeit des verwendeten thermischen Leistungsmesskopfes beträgt $\pm 0,01$ dB (ROHDE & SCHWARZ). Da dieser folglich präzisere Messwerte als eine Schottky-Diode ermittelt, wurde entschieden, die Messstelle 2, welcher die größte Bedeutung zukommt, mit einem thermischen Leistungsmesskopf auszustatten. An den verbleibenden Messstellen befanden sich Schottky-Dioden.

Im Unterschied zu den beiden genannten Messgeräten wurden das Oszilloskop und der Leistungsmesser nicht für eine fortwährende Messdatenaufzeichnung, sondern im Rahmen der Inbetriebnahme zur Validierung der Messgeräte und -stellen sowie zur Prüfung des Rauschens der Messsignale genutzt. Auf diese Weise wurden wesentliche Erkenntnisse im Bezug auf die Vor- und Nachteile der Leistungsmesstechnik generiert und Maßnahmen für deren Befähigung abgeleitet, welche nachfolgend erklärt werden.

6.3.2 Befähigung der Leistungsmesstechnik

Untersuchungen zur Validierung der Schottky-Dioden ergaben, dass die mit diesen ermittelten Leistungswerte eine Abhängigkeit von der jeweiligen Schottky-Diode aufwiesen, obwohl alle Schottky-Dioden baugleich waren. Da vom Hersteller nur eine standardisierte Kennlinie für die verschiedenen Schottky-Dioden zur Verfügung gestellt wurde, wurde eine erneute Vermessung bzw. eine Kalibrierung der Schottky-Dioden vorgenommen. Das Hochfrequenzsignal in einem Bereich von -25 bis 10 dBm wurde mit einem Hochfrequenzsignalgenerator (HM8135, Hameg Instruments GmbH) generiert. Um die Dämpfung des Verbindungskabels zwischen dem Hochfrequenzsignalgenerator

und der Schottky-Diode zu berücksichtigen, wurde diese zunächst mit einem Spektrumanalysator (FSP, Rohde & Schwarz GmbH & Co. KG) bestimmt. Die gemäß dem Eingangssignal von der Schottky-Diode erzeugte Gleichspannung wurde mithilfe eines Multimeters (HP 972A, Hewlett-Packard GmbH) ermittelt und es wurde auf dieser Basis eine Kennlinie (Abbildung A.7, S. 265) erstellt.

Durch die Definition individueller Kennlinien für jede Schottky-Diode wurden die beobachteten Messabweichungen reduziert. Ferner wurde der Forderung von MEINKE & GUNDLACH (1986, S. 17) entsprochen, eine Kalibrierung durch eine Hochfrequenz-Referenzquelle vorzunehmen. Weiterhin zeigten die Schottky-Dioden aufgrund der Überlagerung verschiedener Frequenzen der Systemkomponenten ein starkes Rauschen des Messsignals. Um die Ablesegenauigkeit zu erhöhen, wurde daher, ebenfalls entsprechend der Empfehlung von MEINKE & GUNDLACH (1986, S. 114), ein Tiefpassfilter (30 bis 40 k Ω , 470 nF) installiert. Im Bezug auf den thermischen Leistungsmesskopf waren keine Maßnahmen zur Verbesserung der Leistungsmessung notwendig. Jedoch musste ein eigenes Messprogramm mittels der Software LabVIEW (V2017) entwickelt werden, um die Aufnahmezeit zu steigern (vgl. REINDL (2018, S. 88 ff.)).

Eine Einordnung des Konzeptes zur Leistungsmessung in den Stand der Forschung und Technik ist nur eingeschränkt möglich, da POLI ET AL. (2006, S. 151) bzw. MINAY ET AL. (2004, S. 1751) nicht spezifizieren, ob und welche Messgeräte an dem Zweifach-Schleifenkoppler verwendet wurden. YOSHIKAWA ET AL. (2006, S. 898 f.) detaillieren weder die Art der Auskopplung der Mikrowellen noch die Messgeräte. Gegenüber den Forschungsarbeiten von ROSA ET AL. (2010), ROSA (2012) und ROSA ET AL. (2013a,b) konnte ein Mehrwert generiert werden. In diesen genannten Arbeiten kam kein Richtkoppler zum Einsatz. Folglich wurde nur die Leistung angegeben, welche am Magnetron eingestellt wurde. Der Wirkungsgrad eines handelsüblichen Magnetrons liegt jedoch nicht bei 100 %, sondern bei ca. 80 % (POZAR 2012, S. 554) oder weniger (REICHMANN 2018). Demnach sind die zur Reaktionsaktivierung der Pellets angegebenen Leistungen mit einer unbekanntenen Ungenauigkeit behaftet, während auf Basis des vorgestellten Messkonzeptes die Absorption verbessert bestimmt werden kann.

6.3.3 Vorgehen zur Auswertung der Leistungsmessdaten

Zur konzertierten Aufzeichnung der Messdaten der verschiedenen Leistungsmessgeräte wurde ein Programm mittels der Software LabVIEW (Version V2017) entwickelt, dessen Aufbau in Abbildung A.8 (S. 266) dargestellt ist. Dieses ermöglichte es, den Gleichspannungssignalen, welche mittels eines Spannungseingangsmoduls (NI 9215,

6 Reaktionsaktivierung und Charakterisierungsmethoden

National Instruments Corp.) erfasst wurden, diskrete Zeitwerte zuzuordnen. Hierbei wurde insbesondere Wert darauf gelegt, dynamische Fehler, welche bei zeitlich aufeinanderfolgenden Messwerten auftreten können (PUENTE LEÓN 2015, S. 18), durch zusätzliche Validierungsstudien mit Leistungsmessern auszuschließen.

Die Umrechnung der Gleichspannungssignale in Leistungswerte erfolgte auf Basis eines weiteren Programmes, welches mittels der Software Matlab (Version R2017a) erstellt wurde. In diesem sind sowohl die Kennlinien der Schottky-Dioden als auch die Dämpfungswerte (Tabelle 6.2) der Messstellen 1 und 3 hinterlegt. Der Dämpfungswert an der Messstelle 2 wurde in dem LabVIEW-Programm implementiert.

Tabelle 6.2: Übersicht über die Dämpfungen der Messstellen

Messstelle	Dämpfungswert
1	66,5 dB
2	60,5 dB
3	59,2 dB

Ein geeignetes Konzept zur Leistungsmessung stellte eine essenzielle Voraussetzung für die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Mikrowellen und reaktiven Partikeln dar. Eine weitere, unabdingbare Funktion des Versuchsaufbaus zur Generierung von Prozessverständnis war die Erfassung zeitlicher und räumlicher Temperaturprofile der reaktiven Partikel. Die Auswahl geeigneter Messmethoden und -geräte sowie deren Implementierung in den Versuchsaufbau werden nachfolgend erläutert.

6.4 System- und Messtechnik zur Temperaturmessung

6.4.1 Temperaturmessmethoden in Mikrowellenfeldern

Die Reaktionscharakteristik reaktiver Stoffsysteme aus Nickel und Aluminium, innerhalb weniger Sekunden (VARMA ET AL. 1996, S. 2) Temperaturen von bis zu 1911 K (NAIBORODENKO ET AL. 1982, S. 911) auszubilden, sowie die Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen stellen insbesondere für Temperaturmessmethoden große Herausforderungen dar. In Übereinstimmung mit der 7., 8. und 10. Anforderung (vgl. S. 114) an den Versuchsaufbau wurden folgende Vorgaben für die System- und Messtechnik zur Erfassung zeitlicher und räumlicher Temperaturprofile definiert:

6.4 System- und Messtechnik zur Temperaturmessung

- Die zeitliche Auflösung der Temperaturprofile soll, um den hohen Reaktionsraten zu entsprechen, im Bereich von Millisekunden liegen.
- Die System- und Messtechnik soll im Umfeld elektromagnetischer Strahlung einsetzbar sein. Dies bedeutet, dass eine Beschädigung durch die Mikrowellen ebenso auszuschließen ist wie eine Beeinflussung des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens der reaktiven Partikel durch die System- und Messtechnik.

In den wissenschaftlichen Vorarbeiten zur Erwärmung von Pulvermischungen oder metallischen Pulverwerkstoffen aus Nickel und Aluminium mittels Mikrowellen fanden zur Temperaturmessung Thermoelemente (vgl. WALKIEWICZ ET AL. (1988, S. 40), DALTON ET AL. (1990, S. 1731)), Pyrometer (vgl. GEDEVANISHVILI ET AL. (1999, S. 666), POLI ET AL. (2006, S. 152), YOSHIKAWA ET AL. (2006, S. 898), SAITOU (2006, S. 876), NAPLOCHA & GRANAT (2008, S. 154)), Quotienten-Pyrometer (vgl. DALTON ET AL. (1990, S. 1731)) und Infrarot-Thermografie-Kameras (vgl. CRANE ET AL. (2014, S. 114)) Einsatz. VERONESI ET AL. (2010, S. 48) und ROSA ET AL. (2016, S. 60 f.) verwendeten zwei verschiedene Pyrometer, um einen größeren Temperaturbereich erfassen zu können. Hingegen nutzten ROSA (2012, S. 85) und ROSA ET AL. (2013a, S. 8) ein Pyrometer, welches mit einer optischen Faser kombiniert wurde, die direkten Kontakt zur Probe hatte. Im Hinblick auf die Validierung der berührungslosen Messmethoden (Pyrometrie, Quotienten-Pyrometrie und Infrarot-Thermografie) fällt auf, dass Angaben zum Emissionsgrad und dessen Verlauf gänzlich fehlen. Einzig CRANE ET AL. (2014, S. 114) spezifizieren den Emissionsgrad für die untersuchten Aluminiumpartikel.¹

Diese Ausführungen zeigen, dass unterschiedliche Temperaturmessmethoden für metallische Partikel in Mikrowellenfeldern existieren. Für Pulvermischungen wurden bisher nur Pyrometer erprobt und es besteht eine wichtige Forschungslücke im Bezug auf den Emissionsgrad reaktiver Stoffsysteme. Um den an den Versuchsaufbau und an die System- und Messtechnik gestellten Anforderungen gerecht zu werden sowie den bestehenden Stand der Forschung und Technik im Hinblick auf flächige bzw. räumliche Temperaturmessungen zu erweitern, wurde die Infrarot-Thermografie als kontaktlose Temperaturmessmethode gewählt. Das Messgerät war eine Infrarot-Thermografie-Kamera (ImageIR 8330, InfraTec GmbH), welche über der Prozesskammer verschiebbar befestigt wurde (vgl. Abbildung 6.1). Um eine Beeinflussung durch die Umgebung auszuschließen, wurde eine Verdunkelung (nicht in Abbildung 6.1 dargestellt) zwischen der Infrarot-Thermografie-Kamera und der Öffnung in der Prozesskammer vorgesehen.

¹ Für ausführliche Erklärungen zu den Temperaturmessmethoden wird auf BERNHARD (2014) verwiesen.

6 Reaktionsaktivierung und Charakterisierungsmethoden

Gegenüber der Pyrometrie und der Quotienten-Pyrometrie bietet die Infrarot-Thermografie den für die Reaktionscharakterisierung essenziellen Vorteil, dass das Messfeld größer ist (BERNHARD 2004, S. 1151). Auf diese Weise werden räumliche Temperaturprofile erhalten, ohne Versuchswiederholungen mit verschiedenen Messstellen durchführen zu müssen. Allerdings bedarf es, wie auch bei der Pyrometrie, der Kenntnis des Emissionsgrades. Auch die Quotienten-Pyrometrie böte in diesem Fall keinen Mehrwert, da nicht bekannt ist, ob der Emissionsgrad der reaktiven Partikel in zwei bestimmten Wellenlängenbereichen konstant ist oder stetig verläuft und zudem Oxidationsreaktionen nicht ausgeschlossen werden können (MONTE 2018). Außerdem weist der Emissionsgrad nicht nur eine Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge der emittierten Strahlung (BERNHARD 2004, S. 986), sondern bei reaktiven Partikeln auch von der Oberflächenbeschaffenheit (z. B. der Dicke der Lamellen oder der Nickel-Hülle), vorhandenen Oxidschichten (SHAFIROVICH ET AL. 2005, S. 2061) sowie der Partikelform und -größenverteilung auf. Weiterhin sollten die reaktiven Partikel entsprechend der FF2 (vgl. S. 80) nicht verdichtet werden. Dies bedeutete, dass der Emissionsgrad einer losen Pulverschüttung zu bestimmen war. Trotz wertvoller Ansätze im Bereich der additiven Fertigung (vgl. SIH & BARLOW (1995, 2004)) stehen hierfür aktuell nur Methoden zur Abschätzung zur Verfügung, deren Übertragbarkeit auf exotherm reagierende reaktive Partikel zu hinterfragen ist.

Eine zielführende Möglichkeit zur Bestimmung des Emissionsgrades ist die zusätzliche Verwendung einer zweiten, berührenden Temperaturmessmethode. Die von DALTON ET AL. (1990, S. 1731) eingesetzten Thermoelemente wurden jedoch aus mehreren Gründen als nicht geeignet bewertet. Da diese elektrisch leitfähige Thermodrähte enthalten oder mit einem elektrisch leitfähigen Werkstoff geschirmt sind, absorbieren (BYKOV ET AL. 2001, S. R69) und reflektieren Thermoelemente Mikrowellen, wodurch die Feldstärke mindestens lokal verändert wird (PERT ET AL. 2001, S. 1983) und Messfehler entstehen. Überdies kann es zur Bildung von Lichtbögen kommen (PERT ET AL. 2001, S. 1985) und im ungünstigsten Fall können Mikrowellen trotz einer Schirmung in das Thermoelement einkoppeln und die Auswertelektronik beschädigen oder eine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellen. Ferner limitiert die Masse der Thermodrähte gängiger Thermoelemente die Aufnahmezeit und Thermoelemente mit kleinen Drahtdurchmessern ($< 0,1$ mm) sind insbesondere bei hohen Temperaturen thermoelektrisch instabiler (EDLER 2018). Folglich bedurfte es einer alternativen Temperaturmessmethode zur Befähigung der Infrarot-Thermografie.

6.4.2 Befähigung der Infrarot-Thermografie

Als vielversprechende Temperaturmessmethode zur Bestimmung des Emissionsgrades wurden Fasergitter-Temperatur Sensoren auf Basis von Faser-Bragg-Gittern (FBG) bewertet. Hierbei handelt es sich um dotierte Glasfasern, in deren Kerne periodische Änderungen des Brechungsindex, die Bragg-Gitter, mittels eines Excimerlasers eingebracht wurden (HILL & MELTZ 1997, S. 1263 ff.). In Abhängigkeit der Eigenschaften des FBG und der Glasfaser wird nur Licht einer spezifischen Wellenlänge, der sogenannten Bragg-Wellenlänge, reflektiert (BERNHARD 2014, S. 1142). Da diese Bragg-Wellenlänge durch Temperatur- und Dehnungsänderungen beeinflusst wird, können FBG sowohl zur Temperatur- als auch zur Dehnungsmessung eingesetzt werden. Vorteilhaft ist außerdem, dass Sensoren auf Basis von FBG (FBG-Sensoren) vergleichsweise klein sind und nicht mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken (LEE 2003, S. 57 f.). Zudem können aufgrund der Multiplex-Fähigkeit von FBG-Sensoren mehrere Messstellen in einer einzelnen Faser realisiert werden (BERNHARD 2004, S. 1142). Für Anwendungen bei Temperaturen von mehr als 573 K eignen sich regenerierte Faser-Bragg-Gitter (RFBG) bzw. RFBG-Sensoren (CANNING ET AL. 2009, S. 09052–1). Diese werden erhalten, indem ein FBG, welches mittels UV-Strahlung in einer mit Wasserstoff beladenen, dotierten Glasfaser erzeugt wurde, einem Hochtemperaturprozess ausgesetzt wird (CANNING ET AL. 2009, S. 09052–2 f.). Durch diesen zerfällt das FBG und wird in ein RFBG umgewandelt. Bisher konnte gezeigt werden, dass RFBG-Sensoren aus speziellen Quarzglas-Fasern Temperaturen bis zu 1673 K (YANG ET AL. 2014, S. 6441) erfassen können. FBG-Sensoren aus Saphirglas-Fasern ermöglichen die Messung von Temperaturen bis zu 2173 K, jedoch bei einer Aufnahme rate von maximal 20 Hz (HABISREUTHER ET AL. 2015, S. 860). Diese Forschungsergebnisse verdeutlichen das Potenzial von FBG- und RFBG-Sensoren für die Charakterisierung reaktiver Partikel. Allerdings bestand eine wichtige Forschungslücke im Hinblick auf hochtemperaturstabile und zugleich zeitlich hochauflösende Sensoren.

Um diesen Forschungsbedarf zu adressieren und gleichzeitig eine Möglichkeit zur Befähigung der Infrarot-Thermografie zu schaffen, wurden in einer Kooperation mit dem Labor für Photonik der Hochschule München RFBG-Sensoren entwickelt, da solche bis dahin nicht kommerziell verfügbar waren, also über den zuvor bestehenden Stand der Forschung und Technik hinausgingen. Für detaillierte Informationen zu dem Herstellungsprozess, dem Aufbau der RFBG-Sensoren und den Voruntersuchungen wird auf GROHMANN ET AL. (2019a) verwiesen. Zusammenfassend konnte dargelegt werden, dass die verwendeten RFBG-Sensoren nicht mit der Mikrowellenstrahlung

6 Reaktionsaktivierung und Charakterisierungsmethoden

wechselwirkten und den maximalen Reaktionstemperaturen von $1500\text{ K} \pm 51\text{ K}$, welche bei lamellaren Partikeln auftraten, standhielten. In diesen Voruntersuchungen kam es, insbesondere bei Kern-Hülle-Partikeln, zu verzerrten RFBG-Reflexionsspektren. Diese wurden auf Temperaturgradienten entlang des RFBG zurückgeführt und bewirkten, dass keine durchgängige Aufnahmezeit von 1 kHz möglich war.

Die Ergebnisse belegen, dass sich RFBG-Sensoren zur Charakterisierung des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens reaktiver Partikel eignen. Allerdings wird auch deutlich, dass es noch einer maßgeblichen Weiterentwicklung der RFBG-Sensoren sowie der Auswerteelektronik und der hinterlegten Algorithmen bedarf, welche jedoch über den Rahmen dieser wissenschaftlichen Forschungsarbeit hinausgeht.

Folglich wurde entschieden, einen Emissionsgrad auf Basis dieser Voruntersuchungen abzuleiten. Da dieser aufgrund der signifikant ausgeprägten Temperaturgradienten, welche im Abschnitt 7.3.2 thematisiert werden, für Kern-Hülle-Partikel nicht bestimmbar war, wurde ein Emissionsgrad von 0,86 für alle in dieser wissenschaftlichen Arbeit untersuchten reaktiven Partikel festgelegt (vgl. GROHMANN ET AL. (2019a, S. 6)). Um dieses Ergebnis zu validieren, erfolgte ein Abgleich mit literaturbasierten Richtwerten. BRAMSON (1968, S. 535) führte für Nickelpulver einen Emissionsgrad von 0,78 an. SIH & BARLOW (2004, S. 432) errechneten für eine Pulverschüttung aus Aluminium(III)-oxidpartikeln Werte² zwischen 0,76 und 0,90. Ferner wurde eine Abschätzung des Emissionsgrades nach SIH & BARLOW (2004, S. 428 ff.) für eine Pulverschüttung durch die Autorin dieser Arbeit vorgenommen. Diese ist gemäß SIH & BARLOW (2004, S. 427) mit einer Unsicherheit von $\pm 10\%$ behaftet.

Für lose, nicht verdichtete reaktive Partikel wurde eine Packungsdichte zwischen 50 und 80 % geschätzt und der Wert von BRAMSON (1968, S. 535) für einzelne Partikel angenommen. Auf diese Weise ergibt sich ein Bereich für den Emissionsgrad der Pulverschüttung von 0,79 bis 0,86. Unter Berücksichtigung der ermittelten Richt- und Schätzwerte und der Unsicherheiten wird der Emissionsgrad, welcher mithilfe der RFBG-Sensoren bestimmt wurde, als valide erachtet.

Analog zur Bewertung der Herangehensweise zur Leistungsmessung soll auch das erarbeitete Konzept zur Temperaturmessung in den Stand der Forschung und Technik eingeordnet werden. Im Hinblick auf die bisherige, ausschließliche Verwendung von Pyrometern zur Reaktionscharakterisierung von Pulvermischungen (vgl. z. B. POLI ET AL.

² Diese Werte gelten für eine Wellenlänge von $10,6\text{ }\mu\text{m}$ und Temperaturen von 325 bis 554 K (SIH & BARLOW 2004, S. 432).

(2006, S. 152), VERONESI ET AL. (2010, S. 48) und ROSA ET AL. (2016, S. 60 f.) stellt der Einsatz der Infrarot-Thermografie eine maßgebliche Erweiterung dar. Diese ermöglicht neben der Messung zeitlicher auch die Erfassung räumlicher Temperaturprofile, was für das Verständnis des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens einen großen Vorteil bietet. Weiterhin sind die Entwicklung faseroptischer Sensoren zur Bestimmung des Emissionsgrades sowie die Definition eines Emissionsgrades für reaktive Partikel essenzielle Schritte zur Befähigung der Infrarot-Thermografie und darüber hinaus zur Schließung bestehender Forschungslücken. Ein Vergleich mit anderen Forschungsarbeiten ist nicht möglich, da RFBG-Sensoren noch nicht für die Charakterisierung reaktiver Stoffsysteme eingesetzt wurden (vgl. Abschnitt 6.4.1). Ganzheitlich betrachtet stellt das vorgestellte Konzept zur Temperaturmessung eine konsequente und signifikante Erweiterung des Stands der Forschung und Technik dar. Komplementiert wird dieses durch eine fundierte Auswertung der Messdaten, welche nachfolgend erläutert wird.

6.4.3 Vorgehen zur Auswertung der Infrarot-Thermografie-Daten

Der richtige zeitliche Beginn der Aufzeichnung der Temperatur- und der Leistungsmessdaten wurde durch das mittels der Software LabVIEW (Version V2017) entwickelte Programm (vgl. Abbildung A.8, S. 266) sichergestellt. Ein mit einem Spannungswandler verknüpftes Digitalmodul (NI 9472, National Instruments Corp.) erzeugte das für den Aufnahmestart der Infrarot-Thermografie-Kamera notwendige Trigger-Signal. Um eine zeitliche Auflösung im Bereich von Millisekunden zu erhalten und einen weiten Temperaturbereich abzudecken, wurden eine Aufnahmezeit von 1 kHz und ein Temperaturbereich von 873 bis 1773 K gewählt. Die Zuordnung diskreter Zeitwerte zu den erfassten Thermografie-Aufnahmen (Thermogrammen) erfolgte durch die Software IRBIS (Version 3.1). Diese Software ermöglichte ferner die Auswahl von Messpunkten oder -bereichen innerhalb der Thermografie-Aufnahmen und den Export zeitlicher Temperaturprofile. Zur Umrechnung der Temperaturmessdaten auf Basis des festgelegten Emissionsgrades diente die Software Matlab (Version R2017a).

Um das räumliche Aktivierungs- und Reaktionsverhalten reaktiver Partikel zu untersuchen, wurden zeitliche Abfolgen von Thermogrammen erstellt und analysiert (Abbildung 6.3). Wie diese Thermogramme ausgewertet wurden, wird im Folgenden beschrieben. Für eine Erklärung der auftretenden Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge wird auf Kapitel 7 verwiesen. Die Sequenz der Thermogramme veranschaulicht, dass innerhalb der Probe in der Regel mehrere Hotspots entstanden. Ausgehend von diesen bildeten sich annähernd konzentrische Reaktionsfronten, die ineinander liefen, bis die

6 Reaktionsaktivierung und Charakterisierungsmethoden

gesamte Probe exotherm reagierte. Im zweiten und dritten Bild der Sequenz ($t = 270$ ms und $t = 320$ ms) wird ein weiteres Phänomen deutlich. Durch die stark exotherme Reaktion oder Lichtbögen wurden Partikel aus den reagierenden Bereichen geschleudert. Diese waren als hell- bzw. dunkelblaue Punkte in den Thermogrammen sichtbar.

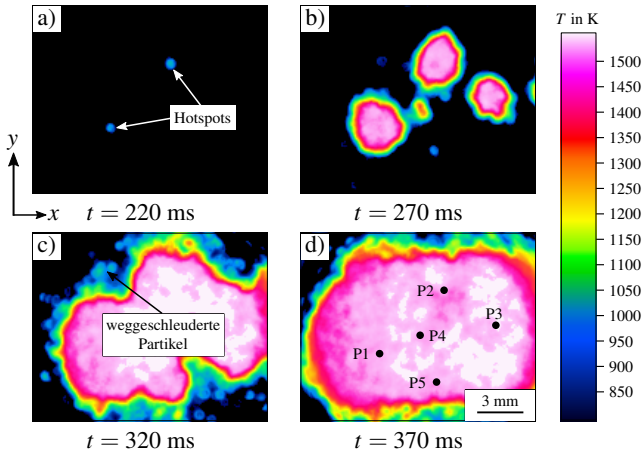


Abbildung 6.3: Beispielhafte Thermogramme reagierender lamellarer Partikel zur Veranschaulichung der Temperatur T zu verschiedenen Zeitpunkten t nach GROHMANN ET AL. (2020, S. 6)

Um zu unterscheiden, ob es sich um einen Hotspot oder einen sich bewegenden reaktiven Partikel handelt, wurden mindestens zehn Thermogramme, d. h. zehn Millisekunden der Sequenz, analysiert. Zur Generierung zeitlicher Temperaturprofile wurde eine Mittelwertbildung eines Bereichs oder des gesamten Thermogramms als nicht geeignet bewertet. Einerseits hätte dies zu einer Verringerung der ermittelten maximalen Reaktionstemperaturen geführt, was im Hinblick auf die Beurteilung einer möglichen Schädigung von Fügepartnern ungünstig ist. Andererseits kam es bei einigen Proben zur Bildung von Lichtbögen und durch diese zu einer erhöhten Temperatur, was die Definition von Messbereichen verhinderte. Da zudem die erwähnten Hotspots bei verschiedenen Proben an unterschiedlichen Positionen im Messfeld erschienen, wurden für jede Probe fünf Messpunkte (P1 bis P5) definiert (vgl. Abbildung 6.3 d). Diese wurden entsprechend den nachfolgend aufgeführten Kriterien ausgewählt:

- Der Messpunkt soll stets im Zentrum eines Hotspots liegen, welcher jedoch kein Lichtbogen ist und durch welchen auch kein Lichtbogen verläuft.
- Um keine sich bewegenden Partikel zu wählen, soll die Position des gewählten Hotspots über eine Dauer von mindestens 10 ms konstant bleiben.
- Die Temperatur des gewählten Messpunktes soll zur Identifikation eines reagierenden Bereichs innerhalb der ersten 20 ms fortwährend ansteigen.
- Da Funken und Lichtbögen häufig am Rand der Probe auftreten, sollen Messpunkte innerhalb der Probe gewählt werden.
- Die Messpunkte sollen möglichst gleichmäßig über die Probe verteilt sein.

Außerdem erfolgte stets ein Abgleich mit den aufgezeichneten Leistungsdaten und mit Bildern der reagierten Proben, was im Kapitel 7 erläutert wird. Auf Basis dieser fünf Messpunkte wurden zeitliche Temperaturprofile erstellt, welche zusätzlich zu den Thermogrammen, d. h. den räumlichen Temperaturprofilen, zum Aufbau von Prozessverständnis für das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten genutzt wurden.

6.5 Zusammenfassung

In Übereinstimmung mit der spezifizierten Zielsetzung dieser Arbeit und der FF2 (vgl. S. 80) wurde ein neuartiger Versuchsaufbau zur Aktivierung von reaktiven Partikeln mittels Mikrowellen entwickelt, welcher überdies eine Charakterisierung der reaktiven Partikel innerhalb des hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeldes ermöglicht. Es wurde dargelegt, dass die gezielte Nutzung eines Zirkulators und eines 3-Stift-Tuners zur Umlenkung der Mikrowellenstrahlung eine Prozessstabilisierung gewährleistet. Mit dieser verallgemeinerbaren Erkenntnis kann ein Magnetron im gesamten Leistungsbereich ohne signifikante Frequenzschwankungen betrieben werden. Um ferner das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten reaktiver Partikel sowohl im Maximum des elektrischen als auch im Maximum des magnetischen Feldes zu analysieren, wurde ein spezieller Monomodens-Applikator (H_{101} -Welle) realisiert. Dieser, wie auch der gesamte Versuchsaufbau, wurde derart konstruiert, dass Gefahren für Mensch und Umwelt ausgeschlossen wurden. Weiterhin wurden wichtige Sicherheitsvorkehrungen vorgesehen, welche der sechsundzwanzigsten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BImSchV 2013) sowie den Normen DIN EN 60519-6 und DIN EN 55011 entsprechen. Innerhalb des Monomodens-Applikators können die reaktiven Partikel beliebig positioniert werden und durch eine Öffnung ist eine Prozessbeobachtung möglich. Somit eignet sich der Monomodens-Applikator für den Aufbau von Prozessverständnis.

6 Reaktionsaktivierung und Charakterisierungsmethoden

Da gemäß dem bisherigen Stand der Forschung und Technik weder räumliche Temperaturprofile noch Korrelationen zwischen Temperatur- und Leistungsprofilen für reaktive Partikel analysiert wurden, wurden verschiedenste Messgeräte in den Versuchsaufbau integriert und geeignete Messkonzepte entwickelt. Die Messkonzepte zur Temperatur- und Leistungsmessung eignen sich allgemein zur Charakterisierung von Reaktionen mit hohen Temperaturen und Reaktionsraten sowie im Umfeld elektromagnetischer Strahlung und können auch unabhängig voneinander eingesetzt werden.

Zur Erfassung der durch die reaktiven Partikel absorbierten Leistung wurde ein Zweifach-Schleifenkoppler verwendet, welcher sowohl die Leistung der vorlaufenden Mikrowellen als auch die der rücklaufenden Mikrowellen detektiert. Um ferner valide Versuchsergebnisse zu erhalten, wurden für die eingesetzten Schottky-Dioden jeweils eigene Kennlinien und zudem ein vielschichtiges LabVIEW-Programm erstellt, welches eine konzertierte Aufzeichnung der Gleichspannungssignale mit einer Aufnahme rate von 1 kHz sicherstellt. Zeitliche und räumliche Temperaturprofile wurden, mit derselben Aufnahme rate, mittels einer Infrarot-Thermografie-Kamera erfasst. Da die Messgenauigkeit der Infrarot-Thermografie jedoch vor allem durch die Kenntnis des Emissionsgrades bestimmt wird (VDI/VDE 3511 Blatt 4, S. 102) und eine signifikante Forschungslücke im Bezug auf die Emissionsgrade bzw. die Emissionsgradverläufe von reaktiven Partikeln und Pulvermischungen bestand, bedurfte es zunächst einer Befähigung der Infrarot-Thermografie. Hierzu wurden im Rahmen einer Kooperation mit dem Labor für Photonik der Hochschule München spezielle RFBG-Sensoren entwickelt sowie erstmals für reaktive Partikel erprobt und auf Basis von empirischen Studien eine Emissionsgradbestimmung vorgenommen (GROHMANN ET AL. 2019a). Darüber hinaus wurde zusätzlicher, wichtiger Forschungsbedarf für die Weiterentwicklung faseroptischer Sensoren und der Messtechnik für reaktive Stoffsysteme aufgezeigt.

Zusammenfassend kann abgeleitet werden, dass der entwickelte Versuchsaufbau inklusive der System- und Messtechnik zur Temperatur- und Leistungsmessung im Umfeld elektromagnetischer Strahlung eine wesentliche Erweiterung des Stands der Forschung und Technik darstellt. Mit diesem können erstmals räumliche und zeitliche Temperaturprofile sowie zeitliche Leistungsprofile für reaktive Partikel synchronisiert erfasst werden. Dies ist für den Aufbau und die Vertiefung des Prozessverständnisses essenziell und ermöglicht eine fundierte Ableitung von Einzeleffekten und Wirkzusammenhängen, welche im folgenden Kapitel thematisiert werden.

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

7.1 Allgemeines

Für den erfolgreichen Einsatz reaktiver Partikel als Wärmequelle in der Fügetechnik bedarf es der genauen Kenntnis ihres jeweiligen Aktivierungs- und Reaktionsverhaltens. Folglich mussten diesbezüglich wesentliche Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge identifiziert werden. Ermöglicht wurde dies durch die Vorarbeiten (vgl. Kapitel 5 und 6), in deren Rahmen sowohl Kern-Hülle-Partikel synthetisiert als auch ein Versuchsaufbau zur Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen realisiert wurde, welcher verschiedene, speziell befähigte Messgeräte zur Leistungs- und Temperaturmessung enthält. Zur Erreichung des übergeordneten Ziels eines durchgängigen Prozessverständnisses wurden Kern-Hülle-Partikel sowie lamellare Partikel für die Untersuchungen ausgewählt und mit Mikrowellen aktiviert. Letzteres erforderte die Definition einer einheitlichen, für Mikrowellen geeigneten Probengeometrie und spezifischer Einstellungen der beiden 3-Stift-Tuner (vgl. Abbildung 6.1). Durch eine systematische Auswertung der erfassten Messdaten, der Prozessbeobachtungen und zusätzlicher REM- und EDX-Analysen konnten wichtige Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Bezug auf die zwei Partikelarten und deren Aktivierung durch Mikrowellen ermittelt werden.

7.2 Versuchsraum und Versuchsdurchführung

7.2.1 Auswahl der reaktiven Partikel

Um Prozessverständnis für reaktive Partikel zu generieren, wurden zwei Partikelarten untersucht. Bei den Kern-Hülle-Partikeln handelte es sich um die im Rahmen der Entwicklung der zweistufigen Syntheseroute (vgl. Kapitel 5) hergestellten reaktiven Partikel. Im Hinblick auf den angestrebten, späteren industriellen Einsatz wurden Kern-Hülle-Partikel ausgeschlossen, bei deren Herstellung Instabilitäten des Elektrolyten auftraten. Demnach mussten alle Kriterien der Kategorie I (Farbumschlag, Fällungsreaktion, weitere Niederschläge; vgl. S. 99) mit einem Punktwert von 9 beurteilt worden

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

sein. Im Bezug auf die Kategorie II wurden keine Kern-Hülle-Partikel berücksichtigt, die bei einem Kriterium (Schichtdicke, Durchgängigkeit, Gleichmäßigkeit, Auflösung von Aluminium; vgl. S. 100) einen Punktwert von 1 aufwiesen. Weiterhin wurden Versuche ausgewählt, deren Elektrolyte der erarbeiteten Strategie der Prozessführung (vgl. Tabelle 5.8) entsprachen und die möglichst hohe Punktbewertungen aufwiesen. Auf diese Weise wurden 20 Versuche definiert (Tabelle A.12, S. 267 ff.), deren Kern-Hülle-Partikel aktiviert werden sollten. Um ferner den Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses auf das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten zu untersuchen, wurden diese 20 Versuche, mit einem Stoffmengenanteil von Nickel von 60 bis 70 at.-%, nochmals analog zu dem im Abschnitt 5.3.3 beschriebenen Vorgehen (vgl. S. 92 ff.) mit einer Beschichtungsdauer von 30 min durchgeführt. Der Stoffmengenanteil von Nickel sollte dadurch auf ca. 40 bis 50 at.-%¹ reduziert werden, um gemäß Abbildung 2.3 mehr Energie freizusetzen und höhere maximale Reaktionstemperaturen zu erreichen. Die Nomenklatur der Versuche bzw. der Proben entspricht der der Tabelle A.5 (S. 256 ff.), wobei die Zusätze „-30“ und „-60“ (z. B. V03-30 und V03-60) zur Unterscheidung der Beschichtungsdauern eines Versuchs (z. B. V03) von 30 und 60 min verwendet werden.

Ergänzend zu den Kern-Hülle-Partikeln wurden Partikel mit einer lamellaren Struktur als zweite Partikelart analysiert. Diese wurden von einem Hersteller bezogen (AlNi R16 Reactive Powder, 150 bis 500 μm , Indium Corporation) und enthielten laut dem Datenblatt 35 bis 45 wt.-% Aluminium und 55 bis 65 wt.-% Nickel. Informationen zum Herstellungsprozess wurden nicht zur Verfügung gestellt. Die lamellaren Partikel wiesen sowohl eine breite Partikelgrößenverteilung als auch sehr unterschiedliche Partikelformen und Ausprägungen der Lamellen auf (Abbildung 7.1).

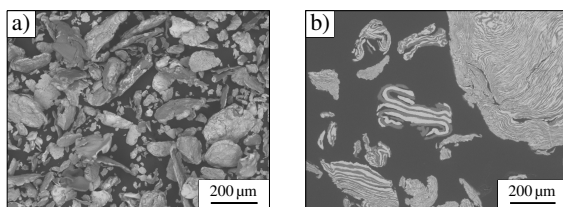


Abbildung 7.1: REM-Aufnahmen von ungesiebten, losen (a) und metallografisch präparierten (b) lamellaren Partikeln zur Veranschaulichung der Partikelgrößenverteilung und -form sowie der Ausprägung der Lamellen

¹ Da die Abscheiderate von der Zusammensetzung des Elektrolyten abhängig ist, stellen diese Werte eine Abschätzung auf Basis der erreichten Schichtdicken und des mittleren Partikeldurchmessers d_{50} dar.

Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf die Aktivierung mittels Mikrowellen und die Reaktion erfolgte eine Klassierung entsprechend dem Vorgehen für die Aluminiumpartikel (vgl. Abschnitt 5.3.3, S. 91). Im Unterschied zu diesem wurden jedoch sechs verschiedene Fraktionen durch die Verwendung von Siebböden mit den Maschenweiten 20, 32, 45, 63, 80, 100 und 125 μm erhalten. Zur Unterscheidung der Proben werden diese im Folgenden entsprechend der Maschenweite des Siebbodens benannt, von welchem der Siebrückstand entnommen wurde (vgl. Tabelle A.14, S. 271). Die Bezeichnung LP32 kennzeichnet folglich eine Probe mit lamellaren Partikeln mit Größen zwischen 32 und 45 μm . Demzufolge wurden insgesamt 40 unterschiedliche Kern-Hülle-Partikel und sechs verschiedene Fraktionen lamellarer Partikel analysiert.

7.2.2 Präparation der reaktiven Partikel

Vor der Aktivierung wurden die reaktiven Partikel einheitlich präpariert. Eine plan gefräste Keramikplatte aus Bornitrid (HeBoSint C100, Henze Boron Nitride Products AG) diente als Auflage für die losen reaktiven Partikel (vgl. Abbildung 6.1). Diese wurde vor jedem Versuch mit Bornitridpulver (HeBoFill 400, Henze Boron Nitride Products AG) poliert, damit keine reaktiven Partikel daran anhaften konnten. Um eine identische Form der losen Pulverschüttung zu erhalten, wurden Schablonen mit einer Höhe von 1 mm genutzt. Die Abmessungen der Schablonen wurden durch Voruntersuchungen (vgl. HU (2019, S. 68 ff.)) bestimmt. In diesen wurden kreisförmige und rechteckige Formen analysiert (Abbildung 7.2), welche sich jeweils mittig in x - und y -Richtung auf der mikrowellendurchlässigen Keramikplatte befanden. Da sich im Falle der Formen a) und b) hohe elektrische Feldstärken in y -Richtung ausbildeten, welche die Entstehung von Lichtbögen und Funken begünstigten, wurde die Form c) gewählt. Die Länge und Breite entsprachen je 18 % der Maße der Rechteckhohlleitergeometrie.

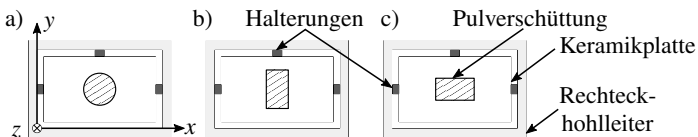


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung des Hohlleiters, der Keramikplatte, der Halterungen sowie verschiedener Formen der Pulverschüttungen

Die geeignete Position der Keramikplatte in z -Richtung wurde ebenfalls durch Voruntersuchungen (vgl. HU (2019, S. 53 ff.)) ermittelt. Da nur im Maximum des elektrischen Feldes eine reproduzierbare Reaktionsaktivierung von reaktiven Partikeln und eine

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

Erwärmung von reinem Nickel- (99,8 %, < 44 μm , Alfa Aesar) und Aluminiumpulver (> 99,7 %, < 45 μm , New Materials Development GmbH) möglich war (vgl. REINDL (2018, S. 129), LANGHANS (2018, S. 58 ff.)), wurde die Pulverschüttung in diesem Maximum in z-Richtung 38,3 mm von der Flanschplatte entfernt platziert. Das rechnerische Maximum des elektrischen Feldes liegt zwar bei 43,3 mm ($\lambda_{\text{H}}/4$). Allerdings gilt dieses für einen leeren Hohlleiter ohne Berücksichtigung der Feldverdichtung durch die Keramikplatte, die Halterungen und die Pulverschüttung. Außerdem wurden von der Pulverschüttung abseits liegende, einzelne Partikel entfernt, da diese die Bildung von Lichtbögen begünstigen können. Es bestand kein Kontakt zwischen der Keramikplatte und den Wänden des Rechteckhohlleiters.

7.2.3 Aktivierung der reaktiven Partikel

Zur Aktivierung der Pulverschüttung aus den reaktiven Partikeln wurde das Magnetron stets bei einer Leistung von 40 % betrieben. Die den reaktiven Partikeln zugeführte Leistung wurde mittels des 3-Stift-Tuners 1 eingestellt, wobei mehrere Einstellmöglichkeiten existierten, um dieselbe Leistung in Richtung des Monomodens-Applikators zu leiten. Es wurden vier Leistungsstufen (T1 bis T4) und jeweils zwei Einstellmöglichkeiten (z. B. T1.1 und T1.2), welche durch Voruntersuchungen (vgl. HU (2019, S. 75 ff.)) erarbeitet wurden, festgelegt (Tabelle 7.1). Der unterste Stift in der Nähe des Zirkulators wurde, um Spannungsüberschläge auszuschließen, nicht eingedreht (Wert 0 $\hat{=}$ 0 mm).

Tabelle 7.1: Konfigurationen des 3-Stift-Tuners 1 zur Variation der Leistung

Nr. (Leistung)	Stift	Wert	Nr. (Leistung)	Stift	Wert
T1.1 (170 W)	oben	11,0	T1.2 (170 W)	oben	16,0
	mittig	16,5		mittig	7,8
T2.1 (220 W)	oben	17,1	T2.2 (220 W)	oben	11,0
	mittig	7,8		mittig	17,6
T3.1 (270 W)	oben	11,0	T3.2 (270 W)	oben	18,2
	mittig	18,7		mittig	7,8
T4.1 (320 W)	oben	19,4	T4.2 (320 W)	oben	11,0
	mittig	7,8		mittig	19,6

7.2 Versuchsraum und Versuchsdurchführung

Wichtig ist hierbei, dass mit dem 3-Stift-Tuner 1 keine Impedanzanpassung vorgenommen werden kann. Allerdings beeinflussen dessen Einstellungen nicht nur die in Richtung des Monomodens-Applikators geleitete Leistung, sondern auch die Wirkungsweise des 3-Stift-Tuners 2 und die Phasenlage der stehenden Welle (REICHMANN 2018). Daher wurden jeweils zwei Einstellmöglichkeiten pro Leistungswert ausgewählt.

Zur Impedanzanpassung wurde der 3-Stift-Tuner 2 verwendet. Hierbei wurden, ebenfalls auf Basis von Voruntersuchungen, eine Start-Einstellung sowie eine Reihenfolge für das Eindrehen der Stifte während eines Versuchs definiert (Tabelle 7.2).

Tabelle 7.2: Start-Einstellung des 3-Stift-Tuners 2 für Kern-Hülle-Partikel und lamellare Partikel und Reihenfolge für das Eindrehen der drei Stifte

Stift	Kern-Hülle-Partikel		lamellare Partikel	
	Wert	Reihenfolge	Wert	Reihenfolge
oben	18,0	2.	19,0	2.
mittig	18,0	1.	19,0	1.
unten	0,0	3.	0,0	3.

Ein Versuchsdurchlauf gestaltete sich dementsprechend wie folgt. Am 3-Stift-Tuner 1 wurde die Einstellung für die zu untersuchende Leistung und am 3-Stift-Tuner 2 die Start-Einstellung justiert, wobei für jede präparierte Pulverschüttung stets mit der Konfiguration T1.1 begonnen wurde. Erfolgte nach dem Start des Magnetrons keine unmittelbare Reaktionsaktivierung, wurden die drei Stifte des 3-Stift-Tuners 2 langsam eingedreht. Durch die Infrarot-Thermografie-Kamera war es möglich, eine verbesserte Absorption von Mikrowellen durch die reaktiven Partikel bzw. deren damit einhergehende schnellere Erwärmung in Echtzeit zu erfassen. Fand nach 2,5 min der Impedanzanpassung keine Reaktion statt, wurde der Versuch beendet und die nächste Konfiguration, d. h. der gleiche oder der darauffolgende Leistungswert, erprobt. Dies wurde so lange wiederholt, bis eine Reaktion eintrat oder die letzte Konfiguration T4.2 erreicht war. Das Magnetron wurde erst ausgeschaltet, wenn eine vollständige Reaktion der Pulverschüttung beobachtet wurde oder keine erwärmten Bereiche mehr sichtbar waren. Der Versuchsdurchlauf galt dann als abgeschlossen und die finalen Einstellungen des 3-Stift-Tuners 2 wurden notiert. Für jede Pulverschüttung, d. h. jede Probe, wurden zwei Versuchsdurchläufe, welche durch die Endungen „-01“ und „-02“ gekennzeichnet sind (z. B. V03-30-01 und V03-30-02), durchgeführt.

7.3 Eigenschaften der Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur

7.3.1 Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen

Bei der Reaktionsaktivierung von Partikeln mit einer Kern-Hülle-Struktur konnten zwei grundlegende Interaktionen mit Mikrowellen unterschieden werden. Im ersten Fall entstanden durch die Absorption von Mikrowellen mehrere Hotspots innerhalb der Pulverschüttung (Abbildung 7.3 a). Mit diesen ging ein charakteristisches, orangefarbenes Prozessleuchten einher, welches sich im Laufe der Reaktion intensivierte. Eine Flamme, wie bei SHAFIROVICH ET AL. (2002, S. 130 f.), wurde in keinem der Versuche beobachtet. Die Hotspots, welche stets mehrere Partikel umfassten, vergrößerten sich (b bis c) und es entstand eine Reaktionsfront. Die Reaktionsaktivierung erforderte in der Regel eine Impedananzpassung durch ein Eindrehen der Stifte, welche individuell für jede Probe vorgenommen werden musste. Bei den Kern-Hülle-Partikeln fiel ferner auf, dass sich die Hotspots sowie die reagierenden Bereiche entlang der Feldlinien des elektrischen Feldes, d. h. parallel zur y-Achse, ausbildeten.

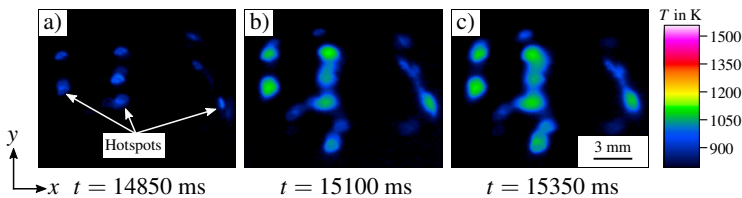


Abbildung 7.3: Sequenz von Thermogrammen des Versuchs V78-60-01

Die Erwärmung der reaktiven Partikel im Maximum des elektrischen Feldes wird vor allem auf ohmsche Verluste (vgl. Abschnitt 3.4.1) zurückgeführt. Durch die elektrischen Feldkomponenten wurden elektrische Ströme als Folge von elektrischen Potentialdifferenzen induziert. Aufgrund des Skin-Effektes flossen diese elektrischen Ströme offensichtlich nur in einem begrenzten Bereich unterhalb der Partikeloberfläche, d. h. in der Nickel-Hülle. Ursächlich für diese Stromverdrängung war, dass der elektrische Strom die Ausbildung eines magnetischen Feldes innerhalb der Kern-Hülle-Partikel bewirkte, welches dem externen magnetischen Feld entgegen gerichtet war (MISHRA & SHARMA 2016b, S. 85 ff.). Dieses induzierte magnetische Feld führte dazu, dass die Elektronen, wie im Abschnitt 2.5.3 (S. 35) beschrieben, an die Partikeloberfläche gedrängt wurden. Begünstigt wurde dieser Effekt durch die hohe Permeabilitätszahl des Nickels ($\mu_r = 600$), welche zu einer hohen elektrischen Feldstärke im Bereich der Parti-

7.3 Eigenschaften der Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur

keloberfläche führte. Daher ist davon auszugehen, dass die hohen, elektrischen Ströme ausschließlich in den Nickel-Hüllen flossen und es aufgrund des dortigen elektrischen Widerstands zu einer Erwärmung kam. Da sich in der Realität stets mehrere Verlustmechanismen überlagern, sind die genannten ohmschen Verluste als dominierende und nicht als alleinige Interaktion zu betrachten.

Die zweite Wechselwirkung mit Mikrowellen, welche ebenfalls eine Reaktion der reaktiven Partikel initiierte, waren *Entladungen* in Form von Lichtbögen. Da es sich bei diesen um ein wichtiges Phänomen der Hochfrequenztechnik handelt, sollen deren Bildung beschrieben und in diesem Zusammenhang Erklärungsansätze für das Auftreten bei losen reaktiven Partikeln und Pulverschüttungen angeführt werden.

Lichtbögen entstehen durch eine ausreichend hohe Spannung (MONASCH 1934, S. 2), welche bevorzugt an den Ecken oder scharfen Kanten eines Bauteils vorliegt (MISHRA & SHARMA 2016a, S. 219). An diesen Orten akkumulieren sich Elektronen, welche durch den Skin-Effekt an die Oberfläche gedrängt werden. Bei metallischen Partikeln entstehen die Elektronenwolken in den Enden bzw. Spitzen spratziger Partikel (GUPTA & LEONG 2007, S. 69). Liegen zwei oder mehrere dieser Partikelspitzen nahe beieinander, was ein inhärentes Merkmal einer Pulverschüttung ist, und existiert eine hohe Spannung, entlädt sich diese in Form eines kurzen Funkens oder eines anhaltenden Lichtbogens. Durch ohmsche Verluste und die mit der Energiefreisetzung der Entladung einhergehenden hohen Temperaturen kommt es zu einer starken Erwärmung der reaktiven Partikel an den Orten der Entladung. Diese werden als *Fußpunkte* bezeichnet. Die Bildung eines Lichtbogens hängt von der Partikelform und -größe sowie im Falle einer Pulverschüttung von der zufälligen Anordnung der Partikel ab und lässt sich nur schwer vorhersagen (MEREDITH 1998, S. 164). Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass sich durch das elektrische Feld auf der Oberfläche der Pulverschüttung Strompfade ausbilden, welche ebenfalls über ohmsche Verluste wesentlich zur Erwärmung beitragen. Werden diese Strompfade durch unregelmäßig geformte Partikel (GUPTA & LEONG 2007, S. 69) oder Kavitäten unterbrochen, können erneut Potenzialdifferenzen entstehen.

Diesen Ausführungen entsprechend stellen Funken oder Lichtbögen eine andersartige Ausprägung der Interaktion der Mikrowellen mit reaktiven Partikeln und eine indirekte Reaktionsaktivierung dar. Die Entladungen waren visuell durch ein weißfarbenedes (Auf-)Leuchten und akustisch durch ein Zischen oder Pfeifen wahrnehmbar. In den Thermogrammen erschienen Lichtbögen nur als Hotspots und erwärmte Bereiche (Abbildung 7.4 a), was darauf zurückgeführt wird, dass die Wellenlänge der emittierten Strahlung nicht in dem Bereich des Filters der Infrarot-Thermografie-Kamera lag.

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

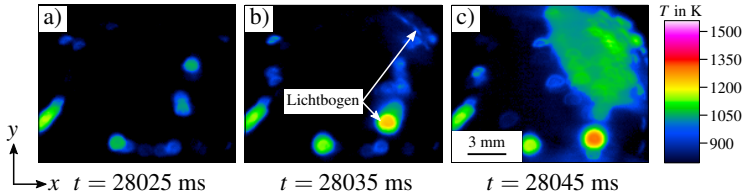


Abbildung 7.4: Sequenz von Thermogrammen des Versuchs V46-30-02

Zur Identifikation eines Hotspots oder eines erwärmten Bereichs als Lichtbogen mussten mehrere, aufeinanderfolgende Thermogramme analysiert werden. Ein wichtiges Indiz war ein schnelles Wandern eines erwärmten Bereichs, wie in den Abbildungen 7.4 b) und c) rechts unten erkennbar. Hotspots aus reagierenden reaktiven Partikeln veränderten ihre Position hingegen kaum. Ein weiterer Hinweis auf eine starke Entladung waren reaktive Partikel, welche von dieser weggeschleudert wurden, was in der Abbildung 7.4 c) rechts oben als grüner Bereich ersichtlich wird. Ursächlich für dies war die schlagartige Expansion der Umgebungsluft aufgrund der hohen Temperaturen des Lichtbogens. Weiterhin wird deutlich, dass mehrere Lichtbögen an verschiedenen Orten der Pulverschüttung sowie zeitlich versetzt während eines Versuches auftreten konnten.

Zur Bewertung der Versuchsergebnisse (vgl. Tabelle A.12, S. 267 ff.) für die Reaktionsaktivierung der Kern-Hülle-Partikel wurden folglich die Leistung, welche durch den 3-Stift-Tuner 1 in Richtung des Monomod-Applikators geleitet wurde, und das Auftreten von Lichtbögen betrachtet. Da es sich bei den im Bezug auf die Leistung zusammengehörenden Einstellungen des 3-Stift-Tuners 1 und dem Auftreten von Entladungen um kategoriale (nominalskalierte) Merkmale handelt, wurde gemäß HEDDERICH (2016, S. 808) zur statistischen Analyse eine Kontingenztafel (Tabelle 7.3) erstellt. Eine ausführliche Variante, in welcher eine Aufschlüsselung nach den Beschichtungsdauern und den Versuchswiederholungen erfolgt, ist in Tabelle A.13 (S. 270) dargestellt. In den Tabellen werden die absoluten Häufigkeiten verschiedener Merkmale aufgeführt.

Insgesamt wurden 80 Versuche mit Kern-Hülle-Partikeln durchgeführt, wobei es bei 79 Versuchen zu einer Wechselwirkung mit den Mikrowellen kam. Die einzige Ausnahme bildete die Probe V13-60, welche beim zweiten Versuchsdurchlauf trotz eines normalen Erscheinungsbildes und einer vergleichbaren Probenpräparation keine Interaktion mit den Mikrowellen zeigte. Eine Reaktionsaktivierung ohne Lichtbögen erfolgte bei 53 Versuchen. Die meisten Versuche konnten durch die Einstellung T1.1 des 3-Stift-Tuners 1, welche einer Leistung von 170 W entsprach, aktiviert werden.

7.3 Eigenschaften der Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur

Tabelle 7.3: Kontingenztafel zur statistischen Analyse der Versuchsergebnisse für die Reaktionsaktivierung der Kern-Hülle-Partikel mittels Mikrowellen

Entladung(en)	3-Stift-Tuner 1								Σ	
	T1.1	T1.2	T2.1	T2.2	T3.1	T3.2	T4.1	T4.2		
nein	12	0	0	3	1	0	0	0	16	
ja	zu Beginn	13	0	0	6	3	1	2	1	26
	während	29	0	1	5	1	0	1	0	37
Σ	54	0	1	14	5	1	3	1	79	

Legende: zu Beginn = zu Beginn eines Versuchs, während = während eines Versuchs, Σ = Summe

Weiterhin erwies sich auch die Einstellung T2.2 als zielführend, wohingegen die Einstellungen T2.1 und T3.1 bis T4.2 von untergeordneter Bedeutung waren. Auffallend war hierbei, dass keine Kern-Hülle-Partikel mit der Einstellung T1.2 zur Reaktion gebracht werden konnten, obwohl mit dieser, wie auch mit der Einstellung T1.1, 170 W in Richtung des Monomodens-Applikators geleitet wurden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass durch den 3-Stift-Tuner 1 eine für die Impedanzanpassung ungünstige Phasenlage entstand. Weiterhin kann festgehalten werden, dass 30 der 40 Proben bei der gleichen Leistung aktiviert werden konnten. Weder im Bezug auf die Beschichtungsdauer noch auf die Versuchswiederholungen konnten Abhängigkeiten von der Einstellung des 3-Stift-Tuners 1 ermittelt werden. Dies bedeutet, dass eine gute Reproduzierbarkeit gegeben war und dass kein Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses auf die Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen vorlag. Außerdem belegen die Ergebnisse, dass zur Reaktionsaktivierung der Kern-Hülle-Partikel zumeist nur 170 W notwendig waren. Im Vergleich dazu benötigten POLI ET AL. (2006, S. 156) und ROSA ET AL. (2016, S. 62) zur Initiierung der exothermen Reaktion von Pellets aus Pulvermischungen im Maximum des elektrischen Feldes mindestens 400 und 660 W, wobei eine seitliche Einkopplung der Mikrowellen in die Proben erfolgte (vgl. Abbildung 3.4).

Eine Reaktionsaktivierung durch das Auftreten eines Lichtbogens zu Beginn eines Versuchs wurde in 26 Fällen beobachtet. Da diese ebenfalls unabhängig von der Beschichtungsdauer und der Versuchswiederholung war, wurde geschlossen, dass in den durchgeführten Versuchen kein Zusammenhang zwischen der Reaktionsaktivierung und dem Nickelgehalt existierte. Darüber hinaus weisen diese Ergebnisse darauf hin, dass sich die im Abschnitt 5.4.1 definierten Kategorien und Kriterien zur Bewertung der Kern-Hülle-Partikel auch zur Auswahl von reaktionsfähigen Partikeln eignen.

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

Um weitere Erkenntnisse bezüglich des Reaktionsverhaltens zu erlangen, bedurfte es der im Folgenden beschriebenen systematischen Analyse der durch die reaktiven Partikel absorbierten Leistung und der generierten maximalen Reaktionstemperaturen.

7.3.2 Bewertung des resultierenden Reaktionsverhaltens

Da zwei unterschiedliche Interaktionen der Kern-Hülle-Partikel mit Mikrowellen beobachtet wurden, wird zunächst das Reaktionsverhalten der Versuche erklärt, bei denen eine ausschließliche Erwärmung durch die Mikrowellen stattfand. Anschließend werden im Abschnitt 7.3.3 wichtige Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge von Reaktionen, bei denen zusätzlich Lichtbögen auftraten, diskutiert. Die Auswahl der Messpunkte zur Erstellung der zeitlichen Temperaturprofile erfolgte entsprechend den im Abschnitt 6.4.3 angeführten Kriterien. Eine Übersicht über die arithmetischen Mittelwerte der fünf Messpunkte aller 80 Versuche ist in Tabelle A.12 (S. 267 ff.) zu finden.

Ein repräsentatives Beispiel für eine ausschließliche Erwärmung durch die Mikrowellen ist der Versuch V78-60-02, welcher nach ca. 16 s bei der Einstellung T1.1 durch eine geringfügige Anpassung des 3-Stift-Tuners 2 reagierte² (Abbildung 7.5).

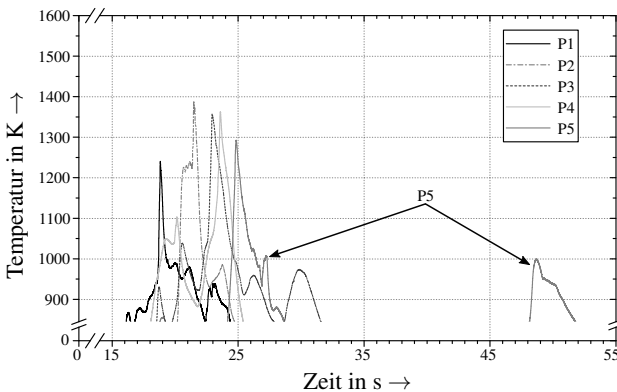


Abbildung 7.5: Temperaturprofil des Versuchs V78-60-02

² Ein Vergleich der Zeitpunkte, zu welchen die Reaktion begann, erfolgt im Rahmen dieser Arbeit nicht, da die Impedanzanpassung bzw. das Eindrehen der Stifte zwar in einer definierten Reihenfolge, jedoch manuell durchgeführt wurde.

7.3 Eigenschaften der Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur

Die verschiedenen Verläufe der Temperaturen an den Messpunkten P1 bis P5 verdeutlichen, dass sich die maximalen Reaktionstemperaturen innerhalb weniger Sekunden und zu unterschiedlichen Zeitpunkten ausbildeten. Die Temperaturschwankungen der Messpunkte (vgl. z. B. P5) werden auf die Reaktionen angrenzender, noch nicht reagierter Bereiche und eine veränderte Absorption bzw. Reflexion der Mikrowellen durch die Reaktion zurückgeführt. Die dadurch entstandenen Temperaturgradienten innerhalb der Pulverschüttung könnten ferner die Ursache für die Verzerrung der RFBG-Reflexionsspektren sein (vgl. Abschnitt 6.4.2). Aufgrund der Länge des RFBG von 3 mm (GROHMANN ET AL. 2019a, S. 4) und der Partikelgröße der Kern-Hülle-Partikel von ca. 50 μm ist davon auszugehen, dass sich das RFBG zugleich in reagierenden, abkühlenden und noch nicht reagierten Bereichen befand. Als maximale Reaktionstemperatur wurden 1388 K (P2) gemessen.

Zusätzliche, wichtige Hinweise für die Entstehung des dargestellten Temperaturprofils liefert eine Betrachtung der Thermogramme (Abbildung 7.6).

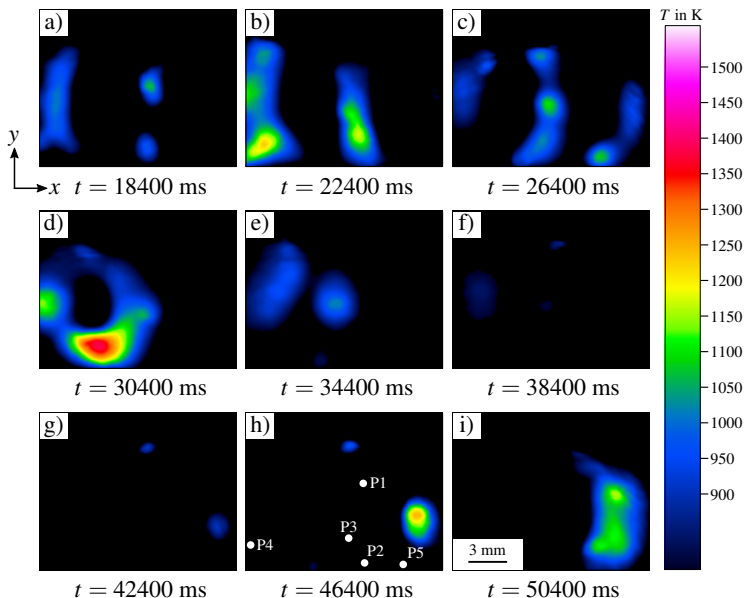


Abbildung 7.6: Sequenz von Thermogrammen des Versuchs V78-60-02

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

Wie im Rahmen der Reaktionsaktivierung erläutert, bildeten sich innerhalb der Pulverschüttung zu Beginn mehrere Hotspots und durch diese erwärmte Bereiche entlang der elektrischen Feldlinien aus, welche die exotherme Reaktion auch in angrenzenden Bereichen initiierten. Allerdings entstand keine stabile fortschreitende Reaktionsfront. Folglich reagierten unterschiedliche Bereiche der Pulverschüttung zu verschiedenen Zeitpunkten, was sich auch in den Temperaturprofilen manifestierte. So traten ca. 27 s nach Reaktionsbeginn erneut Hotspots auf (g), obwohl die Einstellung des 3-Stift-Tuners 2 nicht verändert wurde. Diese initiierten die Entstehung eines neuen, reagierenden Bereichs (i), welcher sich in der Nähe des Messpunktes P5 befand. Dies veranschaulicht, warum im zeitlichen Temperaturprofil (vgl. Abbildung 7.5) eine erneute Erwärmung des Messpunktes P5 ab ca. 48 s sichtbar ist.

Die Absorption von Mikrowellen durch die reaktiven Partikel kann anhand des Leistungsprofils bewertet werden (Abbildung 7.7). Zur Glättung der Messdaten wurde, sofern nicht anders angegeben, für dieses und die nachfolgenden Leistungsprofile standardmäßig ein gleitender Mittelwert auf Basis von 20 Werten berechnet.

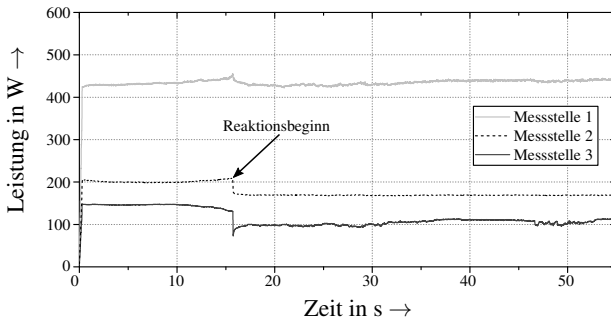


Abbildung 7.7: Leistungsprofil des Versuchs V78-60-02

Die Leistungswerte, welche an der Messstelle 1 erfasst wurden, lagen bei ca. 450 W. Dies bestätigt, dass das Magnetron einen Wirkungsgrad kleiner als 80 % aufweist und bei jedem Durchgang durch den Zirkulator Verluste durch Dämpfung zu berücksichtigen waren (MEREDITH 1998, S. 150). Diese entsprachen ca. 3 bis 5 % der Leistung vor dem Eintritt der Mikrowellen in das jeweilige Tor (REICHMANN 2018). Die Leistungsspitze des Messsignals bei ungefähr 16 s, was dem Beginn der Reaktion entsprach, verdeutlicht die Interdependenz der Messstellen. Ein Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Leistungen des Versuchs V78-60-02 an den Messstellen 2 und 3 offenbart, dass während der

7.3 Eigenschaften der Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur

ersten 16 s die Mikrowellen hauptsächlich durch die reaktiven Partikel reflektiert wurden. Diese Reflexionen waren der Grund dafür, dass an der Messstelle 2 anfangs 200 W anstatt der mittels des 3-Stift-Tuners 1 eingestellten 170 W detektiert wurden. Gemäß MEINKE & GUNDLACH (1986, S. 116) kann es durch die Reflexionen zu einer Verkopplung der Messstellen des Zweifach-Schleifenkopplers kommen. Darüber hinaus können in Wellenleitern Mehrfachreflexionen entstehen (BILIK 2007, S. 7 ff.), welche sich den vor- und rücklaufenden Mikrowellen überlagern. Im Falle des Versuchsaufbaus lagen diese vor allem zwischen dem Monomod-Applikator und dem 3-Stift-Tuner 2 vor. Nach 16 s kam es zu einem Abfall sowie zu einer größeren Abweichung der beiden Leistungswerte, was bedeutete, dass die Impedanzanpassung mittels des 3-Stift-Tuners 2 erfolgreich war und die Mikrowellen durch die Kern-Hülle-Partikel besser absorbiert wurden. Zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns ergab sich eine Differenz der Leistungswerte von ca. 90 W. Darüber hinaus ist durch die Schwankungen der reflektierten Leistung bei ca. 50 s erkennbar, dass es zu weiteren Reaktionen innerhalb der Pulverschüttung kam. Dies stimmt mit den Beobachtungen der zeitlichen und der räumlichen Temperaturprofile (vgl. Abbildungen 7.5 und 7.6) überein.

Um die Produkte und die Vollständigkeit der Reaktion zu bewerten, wurden REM- und EDX-Aufnahmen angefertigt (Abbildung 7.8). Diese veranschaulichten, dass trotz der hohen maximalen Reaktionstemperaturen, welche deutlich über der Schmelztemperatur von Aluminium von 933 K lagen, noch nicht reagierte Kern-Hülle-Partikel vorhanden waren (a). Untersuchungen der Pulverschüttungen ergaben, dass vor allem oberflächennahe reaktive Partikel reagiert hatten, was durch die Ausbildung von Strompfaden auf der Oberfläche der Pulverschüttung erklärt werden kann. Weiterhin wird deutlich, dass sich NiAl_3 - und Ni_2Al_3 -Mischkristalle innerhalb der Nickel-Hüllen gebildet hatten (b). Gemäß ANDRZEJAK ET AL. (2007, S. 65 ff.) entstanden die Bereiche aus NiAl_3 durch das Lösen von festem Nickel in dem flüssigen Aluminium und die aus Ni_2Al_3 nach dem Schmelzen von NiAl_3 . Beide intermetallische Phasen stellen Zwischenprodukte der exothermen Reaktion dar, welche in dieser Form auch von ANDRZEJAK ET AL. (2007, S. 66) detektiert wurden. Zudem sind diese Indizien dafür, dass flüssiges Aluminium vorhanden war, was mit den im Kapitel zum Stand der Forschung und Technik postulierten Reaktionsmechanismen übereinstimmt (vgl. Abschnitt 3.3.2). Aufgebrochene Nickel-Hüllen und ausgetretenes Aluminium (b) wurden dennoch nur sehr vereinzelt beobachtet, was auch der Grund für das Erliegen der Reaktion sein könnte. Weiterhin war eine Veränderung der Werkstoffstruktur der Nickel-Hüllen festzustellen. Während diese im nicht reagierten Zustand dicht und durchgängig erschienen, hatten die Nickel-Hüllen nach der Einwirkung der Mikrowellen eine schwammartige Struk-

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

tur. Diese bestätigt, dass in den Nickel-Hüllen aufgrund des Skin-Effektes ein hoher elektrischer Strom vorlag, welcher die Nickel-Hüllen durch ohmsche Verluste und die Aluminium-Kerne durch Wärmeleitung erwärmte.

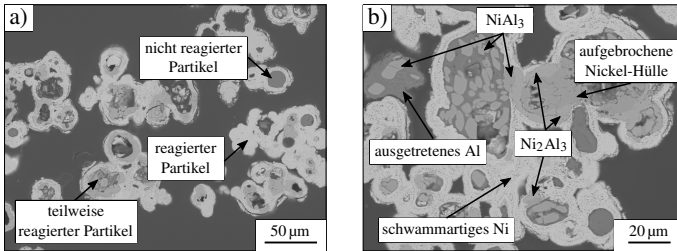


Abbildung 7.8: REM-Aufnahmen von Kern-Hülle-Partikeln der Probe V78-60-02 nach der Interaktion mit den Mikrowellen

Trotz teilweise und nicht reagierter reaktiver Partikel wurden durchschnittliche maximale Reaktionstemperaturen von 1352 ± 67 K gemessen. Mit einer Beschichtungsdauer von 30 min synthetisierte Kern-Hülle-Partikel wiesen maximale Reaktionstemperaturen von 1373 ± 62 K auf, wohingegen eine Vernickelung über 60 min zu maximalen Reaktionstemperaturen von 1330 ± 66 K führte. Gemäß den in Abbildung 2.3 dargestellten molaren Reaktionsenthalpien entsprach dieses Ergebnis den Erwartungen. Darüber hinaus wird deutlich, dass Kern-Hülle-Partikel maßschneiderbare Wärmequellen sind.

7.3.3 Weitere Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge

Traten während der Aktivierung oder der Reaktion Entladungen in Form von Lichtbögen auf, wurden weitere Phänomene beobachtet, welche nachfolgend erläutert werden. Die zeitlichen Temperaturprofile der Reaktionen mit einer zusätzlichen Erwärmung durch die Bildung eines Lichtbogens ähnelten denen, bei welchen eine ausschließliche Erwärmung durch die Mikrowellen auftrat (Abbildung 7.9). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Messpunkte derart gewählt wurden, dass diese nicht im Bereich eines Lichtbogens lagen (vgl. Abschnitt 6.4.3), sodass sich vergleichbare, durchschnittliche maximale Reaktionstemperaturen ergaben.

7.3 Eigenschaften der Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur

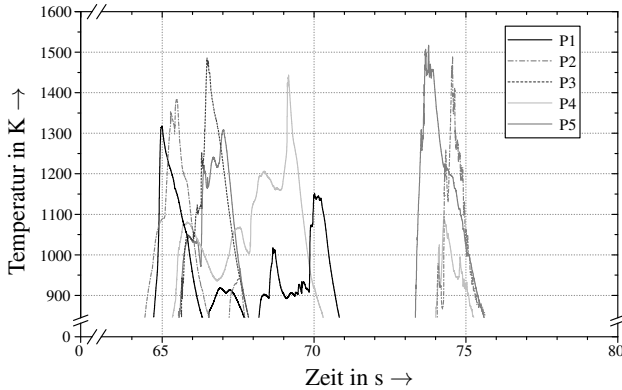


Abbildung 7.9: Temperaturprofil des Versuchs V32-30-02

Um die Auswahl von Messpunkten ohne Lichtbögen zu gewährleisten, mussten die Informationen, welche über einen Versuch vorlagen, ganzheitlich ausgewertet werden. Ob Lichtbögen vorhanden waren, konnte mittels der akustischen und visuellen Prozessbeobachtungen festgestellt werden. Zur Bestimmung des Zeitpunktes, zu welchem ein Lichtbogen auftrat, waren die Leistungsprofile von großer Wichtigkeit. Grundsätzlich konnten Lichtbögen zu Beginn, während oder am Ende eines Versuchs entstehen und dabei nach kurzer Zeit erlöschen oder bestehen bleiben (Abbildung 7.10).

Der erste zu betrachtende Fall ist, dass die Reaktion durch die Mikrowellen initiiert wurde und es im Verlauf dieser zu kurzen Lichtbögen kam. Ein Beispiel hierfür ist der Versuch V78-60-01 (a), welcher bei der Einstellung T1.1 reagierte. Der erste Peak des Leistungswertes der Messstelle 1 sowie ein Absinken der Leistungswerte der Messstellen 2 und 3 bei ca. 16 s kennzeichnen den Reaktionsbeginn. Nach ca. 30, 67 und 131 s sind, insbesondere im Verlauf der rücklaufenden Mikrowellen, kurze, schlagartige Abfälle zu erkennen, welche auf Lichtbögen hinweisen. Eine weitere, auffallende Beobachtung ist, dass die an der Messstelle 1 detektierten Mikrowellen sowohl durch die Absorption durch die reaktiven Partikel als auch durch Lichtbögen beeinflusst werden. Dies wird, wie bereits zuvor, auf Reflexionen innerhalb der Rechteckhohlleiter zurückgeführt. Weiterhin verdeutlicht dies, dass Mikrowellen entgegen der Anordnung des Zirkulators in Richtung der Wasserlast 2 geleitet werden und dass ein Zirkulator folglich nicht nur verlustbehaftet ist, sondern auch keine vollständige Umlenkung der eintreffenden Mikrowellen gewährleisten kann.

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

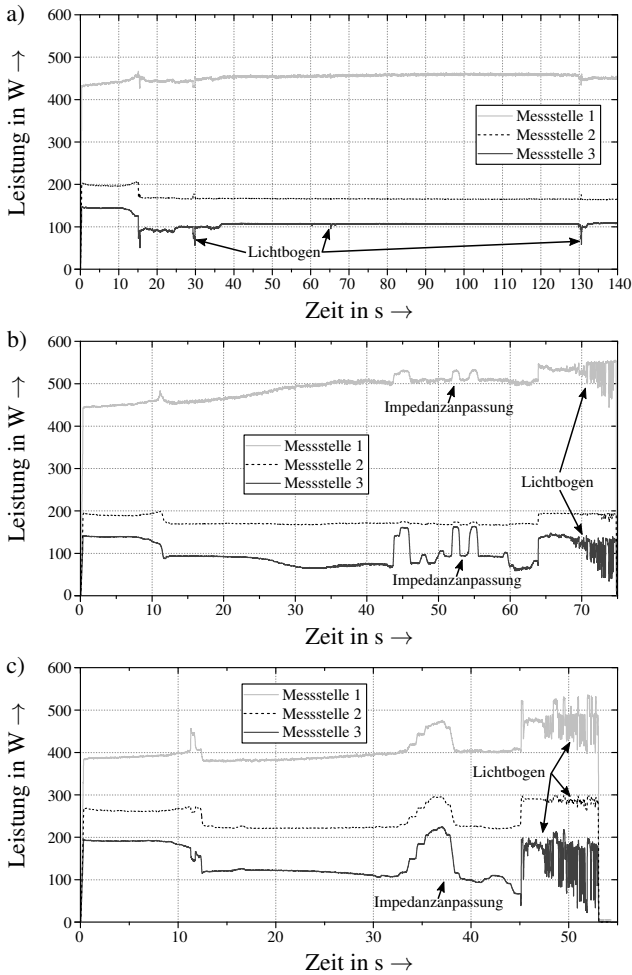


Abbildung 7.10: Leistungsprofile mit Lichtbögen während (V78-60-01, a), am Ende (V32-30-02, b) und zu Beginn (V03-30-02, c) des Versuchs

Darüber hinaus kann der Schluss gezogen werden, dass die Präparation der Pulverschüttung und die dadurch entstehenden Kavitäten einen Einfluss auf das Entstehen von Lichtbögen hatten, da im Versuch V78-60-02 (vgl. Abbildung 7.7) keine Lichtbögen auftraten. Die Ähnlichkeit der beiden Leistungsprofile der Versuche von V78-60 zeigt, dass dennoch eine gute Reproduzierbarkeit gegeben war.

7.3 Eigenschaften der Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur

Der zweite Fall, welcher analysiert werden soll, ist, dass es am Ende eines Versuchs (ca. 67 s) zu anhaltenden Entladungen kam. Hierzu wird der Versuch V32-30-02 (b) betrachtet, welcher bei der Einstellung T1.1 nach 64 s Impedanzanpassung reagierte. Die Veränderungen der Messwerte vor diesem Zeitpunkt waren auf das Eindrehen der Stifte des 3-Stift-Tuners 2 zurückzuführen. Diese Verläufe verdeutlichen erneut, dass es in den Rechteckhohlleitern zu Mehrfachreflexionen bzw. Resonanzen kam, welche alle Messstellen beeinflussten. Darüber hinaus wurde durch die Impedanzanpassung auch die Phasenlage der stehenden Welle verändert, was sich ebenfalls auf die gemessenen Leistungswerte auswirkte (Abbildung 7.11). Erfolgte eine beispielhafte Phasenverschiebung von der Phasenlage 1 nach 2, würden durch die Messstelle 2 höhere und durch die Messstelle 3 niedrigere Leistungswerte detektiert werden. Da sich die Phasenlage und die Reflexionsebenen in unbekannter Weise veränderten, verschob sich die resonante Feldstärkenverteilung im Rechteckhohlleiter. Dies verursachte eine Verringerung der Trennschärfe für die Messung der Wellenanteile an den Messstellen 2 und 3. Allerdings zeigte sich durch die unveränderten Verläufe von 14 bis 43 s, dass Einstellungen des 3 Stift-Tuners 2 existierten, welche nahezu keinen Einfluss hatten. Diesen Ausführungen entsprechend konnte ein Reaktionsbeginn auch durch einen Anstieg der gemessenen Werte festgestellt werden. Die Bildung des Lichtbogens nach ca. 67 s zeigte sich deutlich im Verlauf der rücklaufenden Mikrowellen. Die immer stärker werdenden Schwankungen sind in diesem Fall ein Indiz dafür, dass mehrere Lichtbögen auftraten.

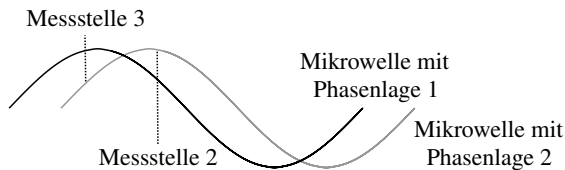


Abbildung 7.11: Veranschaulichung des Einflusses der Phasenlage auf die Messstellen 2 und 3

Eine Reaktionsaktivierung durch Lichtbögen trat bei dem Versuch V03-30-02 (c) als dritter Fall bei der Einstellung T2.2 auf. Nach 45 s Impedanzanpassung erschienen zeitgleich mehrere Lichtbögen, welche an Stärke zunahmen und erst durch ein Abschalten des Magnetrons erloschen. Auch in diesem Leistungsprofil wird ersichtlich, dass alle Messstellen durch die Mehrfachreflexionen bzw. Resonanzen, welche in den Rechteckhohlleitern vorlagen, beeinflusst wurden.

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

Die Orte (und Zeitpunkte) von Lichtbögen konnten mithilfe der Thermogramme bestimmt werden. Wie im Abschnitt 7.3.1 erklärt wurde, waren sich schnell bewegende Hotspots (Abbildung 7.12 a bis c) sowie das Wegschleudern von reaktiven Partikeln wichtige Hinweise zur Identifikation von Lichtbögen. Zudem war eine Art Flackern und Pulsieren an den Rändern eines Lichtbogens vorhanden (d bis f), welches bei einer Wiedergabegeschwindigkeit der Sequenz von ca. 30 Hz erkennbar war.

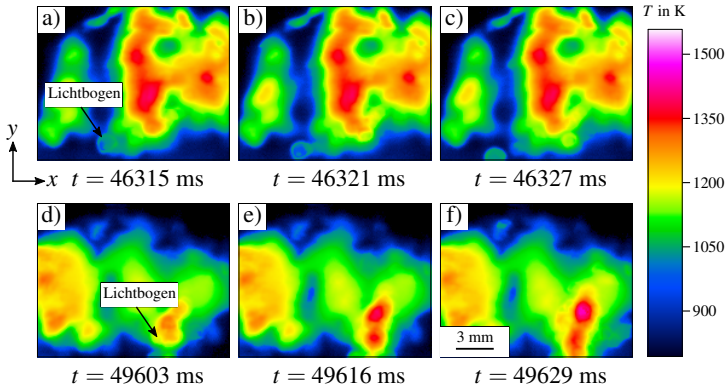


Abbildung 7.12: Sequenz von Thermogrammen des Versuchs V03-30-02

Ein zusätzliches, relevantes Phänomen war, dass die durch die Entladung freigesetzte Energie zur Bildung von kleinen Metallkugeln mit Durchmessern von mehreren hundert Mikrometern führte (Abbildung 7.13). Vor der Reaktion hatten die Proben ein homogenes, dunkelgraues Erscheinungsbild (a), während reagierte Kern-Hülle-Partikel eher hellgrau (b) wirkten. Die Orte der Lichtbögen waren erkennbar anhand von Schmauchspuren auf der Keramikplatte sowie anhand der Metallkugeln (b).

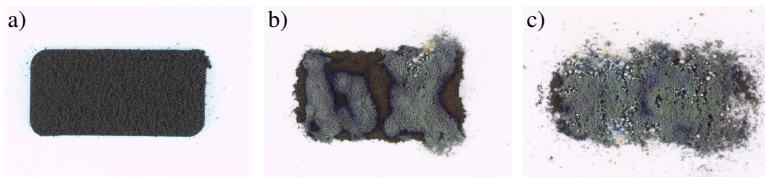


Abbildung 7.13: Kamerabilder von Proben aus Kern-Hülle-Partikeln vor (a) und nach (b und c) der Interaktion mit den Mikrowellen

7.3 Eigenschaften der Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur

Bei sehr starken Entladungen kam es zusätzlich zu einer Zerstreuung der Probe und einer vermehrten Bildung der Metallkugeln (c). Wie auch bei den Forschungsarbeiten von KIM ET AL. (2018, S. 32 ff.), welche Pulvermischungen und Kern-Hülle-Partikel aus Nickel und Aluminium in DSC-Untersuchungen analysierten, bildete sich grünlisches NiO und bläuliches NiAl₂O₄. Während NiO vor allem auf der Pulverschüttung vorlag, war NiAl₂O₄ nur in den Bereichen starker Entladungen vorhanden (c).

Die durchgeführten REM- und EDX-Analysen ergaben, dass in Übereinstimmung mit den bisherigen Forschungsergebnissen dieser Arbeit vollständig reagierte, teilweise reagierte und noch nicht reagierte Kern-Hülle-Partikel vorlagen (Abbildung 7.14 a). Ferner fanden sich erneut schwammartige sowie aufgebrochene Nickel-Hüllen und, wie bei ANDRZEJAK ET AL. (2007, S. 66), die Zwischenprodukte NiAl₃ und Ni₂Al₃ (b).

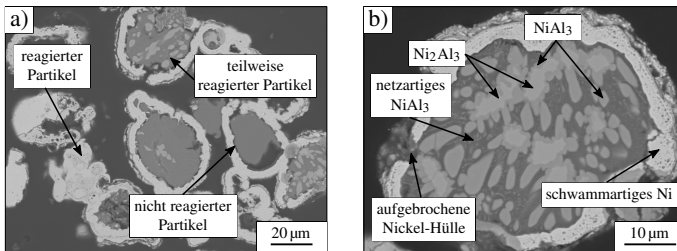


Abbildung 7.14: REM-Aufnahmen von Kern-Hülle-Partikeln der Proben V03-30-02 (a) und V65-30-01 (b) nach der Interaktion mit den Mikrowellen

Eine detaillierte Betrachtung der durch die Lichtbögen gebildeten Metallkugeln ergab, dass diese in unterschiedlichen Größen und Ausprägungen vorlagen. Innerhalb einer Probe existierten sowohl aluminiumreiche Fragmente (Abbildung 7.15 a und b) als auch nickelreiche Sphären (a und c). Weiterhin wurde ersichtlich, dass sich durch die Reaktionen Agglomerate aus mehreren reaktiven Partikeln gebildet hatten.

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

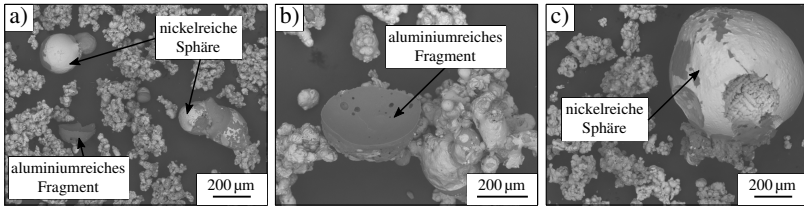


Abbildung 7.15: REM-Aufnahmen von losen Kern-Hülle-Partikeln nach der Interaktion mit den Mikrowellen und der durch die Entladungen gebildeten Metallkugeln der Proben V13-30-02 (a), V03-30-02 (b) und V65-60-01 (c)

Auf Basis der EDX-Analysen wurde ermittelt, dass die nickelreichen Sphären bis zu 93 wt.-% Nickel enthalten und folglich aus Ni-Kristallen oder einem Kristallgemisch aus Ni-Kristallen und Ni_3Al -Mischkristallen bestehen (Abbildung 7.16 a). In der Regel hafteten an diesen nickelreichen Sphären unförmigere Bereiche aus NiAl_3 -Mischkristallen mit bis zu 78 wt.-% Aluminium an. Die schlechte Haftung zwischen den intermetallischen Phasen führte dazu, dass schalenförmige, aluminiumreiche Fragmente (vgl. Abbildungen 7.15 a und b) auch vereinzelt vorlagen. Ursächlich für die Bildung der aluminium- und nickelreichen Sphären und Fragmente waren die hohen Temperaturen, welche durch die Entladungen entstanden und dazu führten, dass nicht nur Aluminium, sondern auch Nickel im flüssigen Zustand vorlag. Auf dies wird im Abschnitt 7.4.3 nochmals detailliert eingegangen und eine Hypothese formuliert.

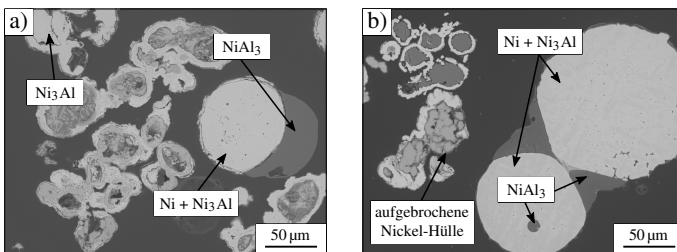


Abbildung 7.16: REM-Aufnahmen von Kern-Hülle-Partikeln nach der Interaktion mit den Mikrowellen und der durch die Entladungen gebildeten Metallkugeln der Proben V70-60-01 (a) und V65-60-01 (b)

7.4 Eigenschaften der Partikel mit einer lamellaren Struktur

Bei der zusätzlichen Erwärmung der Kern-Hülle-Partikel durch die Entladungen handelte es sich um eine Reaktionsaktivierung, welche indirekt durch die Mikrowellen erfolgte. Im Bezug auf die Entstehung der Lichtbögen wird daher geschlossen, dass die Probenpräparation als Pulverschüttung eine wichtige, jedoch im Hinblick auf die Gleichmäßigkeit der Kavitäten eine schwer kontrollierbare Einflussgröße darstellt. Weiterhin könnten sich Agglomerate, welche durch die Synthese entstanden waren, in unvorteilhafter Weise auf das Entstehen von Spannungen ausgewirkt haben. In keinem der Versuche, auch nicht bei starken Entladungen, kam es zu einer Beschädigung der System- und der Messtechnik. Dies wird vor allem auf die niedrigen Leistungen zurückgeführt, mit welchen durch die spezielle Auslegung des Versuchsaufbaus gearbeitet werden konnte.

Bezüglich der maximalen Reaktionstemperaturen, welche insbesondere bei einer Anwendung im Bereich der Fügetechnik auf die Werkstoffeigenschaften der Fügepartner abgestimmt sein müssen, ergaben sich für die Kern-Hülle-Partikel vergleichbare Ergebnisse wie ohne das Auftreten von Entladungen. Reaktive Partikel mit einem hohen Nickelanteil (60 min) führten zu durchschnittlichen maximalen Reaktionstemperaturen von 1319 ± 54 K und mit einem verringerten Nickelanteil (30 min) zu 1354 ± 68 K. Ergänzend zu den Kern-Hülle-Partikeln wurden im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit auch Partikel mit einer lamellaren Struktur analysiert. Die ermittelten Unterschiede und Gemeinsamkeiten werden in den Abschnitten 7.4 und 7.5 beschrieben.

7.4 Eigenschaften der Partikel mit einer lamellaren Struktur

7.4.1 Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen

In analoger Weise wurden auch bei den lamellaren Partikeln zwei verschiedene Interaktionen mit Mikrowellen beobachtet. Die Reaktionsaktivierung erfolgte entweder durch ohmsche Verluste oder indirekt durch Entladungen. Im Gegensatz zu den Kern-Hülle-Partikeln, bei denen die elektrischen Ströme aufgrund des Skin-Effektes in der Nickel-Hülle vorhanden waren und dort zu einer Erwärmung führten, wird bei einer lamellaren Struktur davon ausgegangen, dass sowohl in oberflächennahen Nickel- als auch in Aluminium-Lamellen ohmsche Verluste auftraten. Demzufolge wurde ein Teil des Aluminiums der lamellaren Partikel nicht nur durch Wärmeleitung, sondern auch direkt durch die induzierten elektrischen Ströme erwärmt. Ein weiterer Unterschied zu den Kern-Hülle-Partikeln war, dass ein grelles, weißliches Prozessleuchten mit der Reaktion einherging, welches nach wenigen Sekunden auch bei fortwährender Leistungszufuhr erlosch. Flammen erschienen in keinem Versuch. Eine Betrachtung des Reaktionsbeginns

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

des Versuchs LP45-01 verdeutlicht, dass die ersten Hotspots (Abbildung 7.17 a) bereits nach 250 ms auftraten und schon nach weiteren 10 ms hohe Reaktionstemperaturen entstanden waren (c). Ursächlich für die vergleichsweise schnelle Reaktionsaktivierung der lamellaren Partikel könnten die elektrischen Ströme in den Aluminium-Lamellen sein. Darüber hinaus ergaben EDX-Analysen, dass ca. $2,3 \pm 0,1$ wt.-% Magnesium in den Aluminium-Lamellen vorlag. Dieses könnte die Initiierung sowie die exotherme Reaktion beschleunigt und die Färbung des Prozessleuchtens verursacht haben.

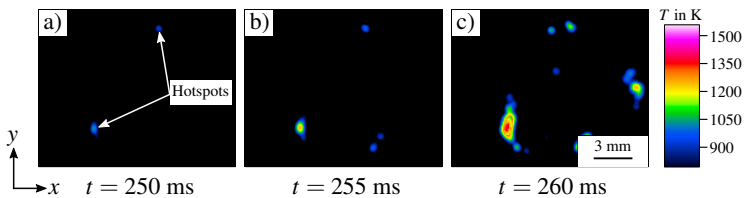


Abbildung 7.17: Sequenz von Thermogrammen des Versuchs LP45-01

Lichtbögen waren akustisch durch ein Zischen bzw. Pfeifen und optisch durch ein weißliches Prozessleuchten identifizierbar. Letzteres war jedoch schwer von dem der exothermen Reaktion zu unterscheiden. Entladungen traten vor allem am Rand der Pulverschüttung auf (Abbildung 7.18 a), da in diesen Bereichen aufgrund der Probengeometrie Kanten und Unregelmäßigkeiten vorhanden waren. Zeitgleich zu den Lichtbögen bildeten sich jedoch auch Hotspots und erwärmte Bereiche, welche ebenfalls zu einer Reaktionsaktivierung führten. Wie auch bei den Kern-Hülle-Partikeln entstanden diese, unabhängig von Entladungen, zum Teil entlang der elektrischen Feldlinien in y-Richtung (c). Folglich ist das Aktivierungsverhalten, bis auf die zur Initiierung der Reaktion benötigten Zeit, von lamellaren Partikeln als sehr ähnlich zu dem von Kern-Hülle-Partikeln zu bewerten.

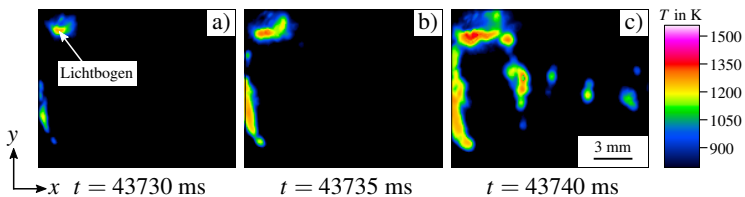


Abbildung 7.18: Sequenz von Thermogrammen des Versuchs LP20-02

7.4 Eigenschaften der Partikel mit einer lamellaren Struktur

Zur Bewertung der Versuchsergebnisse wurde für die lamellaren Partikel ebenfalls eine Kontingenztafel erstellt (Tabelle 7.4). Diese veranschaulicht, dass zur Reaktionsaktivierung nur die Einstellungen T1.1 und T2.2 des 3-Stift-Tuners 1 benötigt wurden. Dadurch wird bestätigt, dass der Einstellung T1.1 die größte Bedeutung zukam und diese zur Reaktionsaktivierung äußerst vorteilhaft war. Mit der Einstellung T.1.2 konnte erneut keine Reaktion initiiert werden. Ferner wurden auch für die lamellaren Partikel bei der Mehrzahl der Versuche nur 170 W für die Initiierung der Reaktion benötigt.

Tabelle 7.4: Kontingenztafel zur statistischen Analyse der Versuchsergebnisse für die Reaktionsaktivierung der lamellaren Partikel mittels Mikrowellen

		3-Stift-Tuner 1				Σ
		T1.1		T2.2		
		V01	V02	V01	V02	
nein		4	4	0	0	8
ja	zu Beginn	1	1	0	1	3
	während	0	0	1	0	1
Σ		5	5	1	1	12

Legende: zu Beginn = zu Beginn eines Versuchs,
während = während eines Versuchs, Σ = Summe

Darüber hinaus musste bei zehn von insgesamt zwölf Versuchen keine Impedanzanpassung mittels des 3-Stift-Tuners 2 vorgenommen werden und es wurde eine gute Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse erzielt. Lichtbögen entstanden nur bei den Proben LP20 und LP32. Demzufolge war ein wesentlicher Unterschied zu den Kern-Hülle-Partikeln, dass keine bzw. nur eine sehr geringfügige Impedanzanpassung erfolgen musste und dass die Reaktion zumeist unmittelbar nach dem Einschalten des Magnetrons gestartet wurde. Weiterhin war auffällig, dass vor allem bei Fraktionen mit kleinen Partikeln zu Beginn oder während des Versuchs Entladungen auftraten (vgl. Tabelle A.14, S. 271). Im Vergleich zu den Forschungsarbeiten von POLI ET AL. (2006, S. 156) und ROSA ET AL. (2016, S. 62), die mindestens 400 und 660 W zur Reaktionsaktivierung von verdichteten Pulvermischungen benötigten, erforderte die Initiierung der exothermen Reaktion bei lamellaren Partikeln einen deutlich geringeren Leistungseintrag von nur 170 W. Ferner geben VERONESI ET AL. (2010, S. 52) 440 s bei 600 W und ROSA ET AL. (2016, S. 62) 480 s bei 660 W als Dauer bis zur Reaktionsaktivierung an. Bei

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

den lamellaren Partikeln betrug diese, wenn keine Impedanzanpassung erfolgte, in den durchgeführten Untersuchungen in der Regel weniger als 500 ms. Weitere Erkenntnisse bezüglich des Reaktionsverhaltens der lamellaren Partikel konnten durch die Analyse der Temperatur- und Leistungsprofile erhalten werden.

7.4.2 Bewertung des resultierenden Reaktionsverhaltens

Wie zuvor im Abschnitt 7.3 werden zunächst die Versuche diskutiert, bei denen die Erwärmung der reaktiven Partikel ausschließlich durch die Absorption von Mikrowellen stattfand. Ein repräsentativer Versuch, welcher ohne eine Entladung und ohne Impedanzanpassung reagierte, ist der Versuch LP45-01. Durch das Temperaturprofil (Abbildung 7.19) wird deutlich, dass es zu einem vergleichsweise homogenen Energieeintrag in die Pulverschüttung kam, welcher dazu führte, dass die maximalen Reaktionstemperaturen von bis zu 1561 K (P4) in weniger als 500 ms erreicht wurden. Die durchschnittliche maximale Reaktionstemperatur betrug 1524 ± 30 K. Ein wesentlicher Unterschied zu den Kern-Hülle-Partikeln war demnach, dass die maximalen Reaktionstemperaturen innerhalb eines deutlich kürzeren Zeitintervalls generiert wurden.

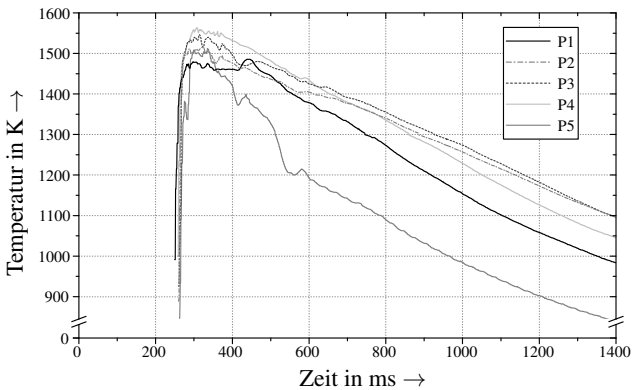


Abbildung 7.19: Temperaturprofil des Versuchs LP45-01

Um die Absorption der Mikrowellen zu analysieren, wird das Leistungsprofil des Versuchs LP45-01 (Abbildung 7.20) herangezogen, dessen Messkurven zur Verdeutlichung einer Beobachtung nicht geglättet wurden. Zur Reaktionsaktivierung wurde die Einstellung T1.1 verwendet. Die Rohdaten veranschaulichen, dass die Messwerte in den

7.4 Eigenschaften der Partikel mit einer lamellaren Struktur

ersten 300 ms des Versuchs stufenartig anstiegen. Ursächlich für dies war das Funktionsprinzip des Netzteils, welches die Stromversorgung des Magnetrons standardmäßig schrittweise erhöhte. Ein Abweichen der Messwerte der Messstellen 2 und 3 nach ca. 220 ms bedeutet offensichtlich, dass es zur Absorption von Mikrowellen durch die lamellaren Partikel kam. Weiterhin korrelierte das lokale Minimum der reflektierten Leistung bei 250 ms mit dem Erscheinen der ersten Hotspots (vgl. Abbildung 7.17 a). Folglich begann die exotherme Reaktion bereits während der Startphase des Magnetrons vor dem Erreichen der eingestellten Leistung von 170 W. Die zwei folgenden Minima der reflektierten Leistung bei 450 und 510 ms deuten auf weitere Reaktionen hin, welche auch in dem zeitlichen Temperaturprofil (vgl. P1 und P5) erkennbar sind. Nach ca. 550 ms wurden an den Messstellen bis zum Ausschalten des Magnetrons konstante Leistungswerte erfasst. Demnach war die Reaktion bereits abgeschlossen.

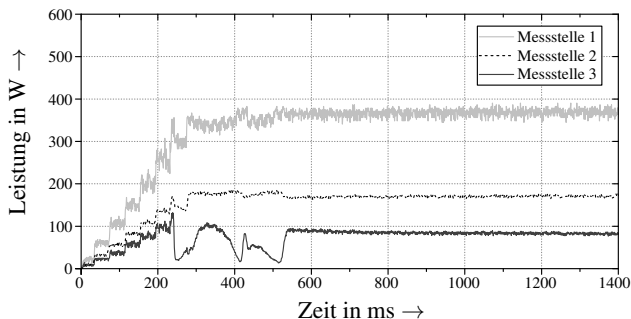


Abbildung 7.20: Leistungsprofil auf Basis der Rohdaten des Versuchs LP45-01

Die Schnelligkeit der SHS spiegelt sich auch in der Sequenz von Thermogrammen wider (Abbildung 7.21). Aus den punktförmigen Hotspots bildeten sich, bevorzugt entlang der elektrischen Feldlinien, reagierende Bereiche aus. Im Gegensatz zu den Kern-Hülle-Partikeln existierten mehrere, selbstfortschreitende Reaktionsfronten, welche ineinander liefen, bis die gesamte Pulverschüttung reagierte. Dass zeitgleich verschiedene Hotspots und Reaktionsfronten vorhanden waren, verdeutlicht, dass es sich bei den im Abschnitt 2.4.1 vorgestellten Reaktionsmodi um theoretische Extremfälle handelt, welche sich in der Realität überlagern. Zwar konnte durch die Mikrowellen ein homogener, ganzheitlicher Energieeintrag erfolgen, jedoch entstanden durch die Probenpräparation und die elektrische Feldstärkenverteilung Gradienten in der Pulverschüttung.

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

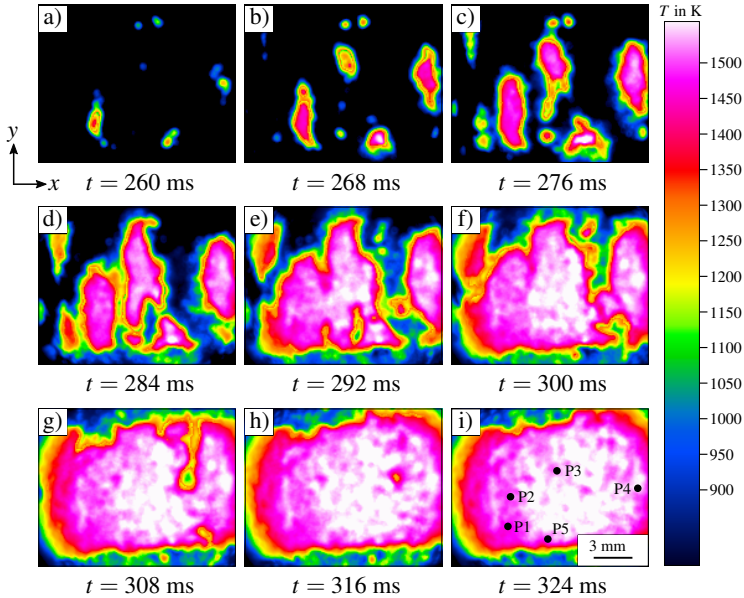


Abbildung 7.21: Sequenz von Thermogrammen des Versuchs LP45-01

Im Bezug auf die maximalen Reaktionstemperaturen der verschiedenen Fraktionen der lamellaren Partikel konnte kein statistisch signifikanter Unterschied festgestellt werden (vgl. GROHMANN ET AL. (2020, S. 5)). Demzufolge wurden durchschnittliche maximale Reaktionstemperaturen von 1536 ± 33 K in den Versuchen erreicht, bei denen die reaktiven Partikel durch die Interaktion mit den Mikrowellen aktiviert wurden. Eine Übersicht über alle Versuchsergebnisse findet sich in Tabelle A.14 (S. 271).

Die reagierten lamellaren Partikel wurden analog zu den Kern-Hülle-Partikeln metallografisch präpariert und mittels REM und EDX untersucht. Die ursprünglichen lamellaren Strukturen (Abbildung 7.22 a) waren nach der Interaktion mit den Mikrowellen (b und c) nicht mehr erkennbar, was als Indiz für die Vollständigkeit der Reaktion zu sehen ist. Noch nicht reagierte reaktive Partikel, wie bei den Kern-Hülle-Partikeln, lagen nicht vor. Allerdings wiesen die reagierten Partikel abweichende Porositäten auf (c), welche durch die unterschiedlichen Ausprägungen der lamellaren Strukturen (a) entstanden sein könnten. Die synthetisierten Nickelaluminide enthielten durchschnittlich $75 \pm 1,5$ wt.-% Nickel, was eine Abweichung von den Herstellerangaben (55 bis 65 wt.-%) darstellt. Außerdem variierte der Nickelanteil bei verschiedenen Partikeln, da auch die lamellaren

7.4 Eigenschaften der Partikel mit einer lamellaren Struktur

Strukturen vor der Reaktion nicht bei allen reaktiven Partikeln gleich waren (a), sodass sowohl NiAl- als auch Ni₅Al₃-Mischkristalle entstanden. Dass die lamellaren Partikel nach der Reaktion noch immer vereinzelt und in ähnlichen Formen wie vor der Reaktion vorlagen, ist ein Hinweis darauf, dass eine für lamellare Partikel charakteristische Festkörperreaktion abgelaufen sein muss (MANUKYAN ET AL. 2012, S. 21037).

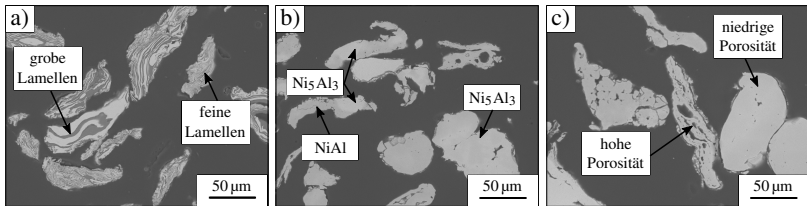


Abbildung 7.22: REM-Aufnahmen von lamellaren Partikeln der Probe LP45-01 vor (a) und nach (b und c) der Interaktion mit den Mikrowellen

Ein weiteres, wichtiges Phänomen, welches auch bei den lamellaren Partikeln auftrat, waren Entladungen. Dies soll nachfolgend erörtert werden.

7.4.3 Weitere Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge

Lichtbögen, welche ebenfalls zu einer Reaktionsaktivierung führten, traten vor allem bei kleinen Partikelgrößen auf. Ein Beispiel, bei dem eine sehr starke Entladung bei der Einstellung T2.2 stattfand, ist der Versuch LP20-02. Durch das Leistungsprofil (Abbildung 7.23) wird deutlich, dass die Impedanzanpassung mittels des 3-Stift-Tuners 2 ca. 44 s in Anspruch nahm. Die Abweichungen der Messwerte an allen Leistungsmessstellen während des Versuchs werden auf die vorhandenen Mehrfachreflexionen und die Veränderungen der Phasenlage zurückgeführt. Der sich sehr schnell wiederholende Anstieg und Abfall aller Leistungswerte ab 44 s, welcher jedoch besonders in der reflektierten Leistung erkennbar ist, weist auf einen oder mehrere Lichtbögen hin. Diese Schwankungen waren charakteristisch für Lichtbögen und wurden in derselben Form auch bei den Kern-Hülle-Partikeln beobachtet (vgl. Abbildungen 7.10 b und c).

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

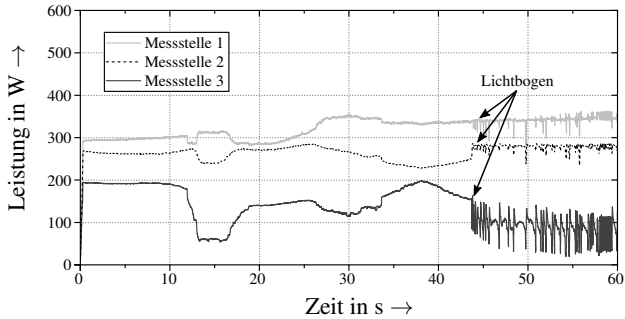


Abbildung 7.23: Leistungsprofil des Versuchs LP20-02

Während die Entladungen in den ersten Thermogrammen des Versuchs erkennbar sind (vgl. Abbildung 7.18), sind die Lichtbögen, welche zeitgleich zur exothermen Reaktion vorhanden waren, in den Thermogrammen (Abbildung 7.24) nicht ersichtlich.

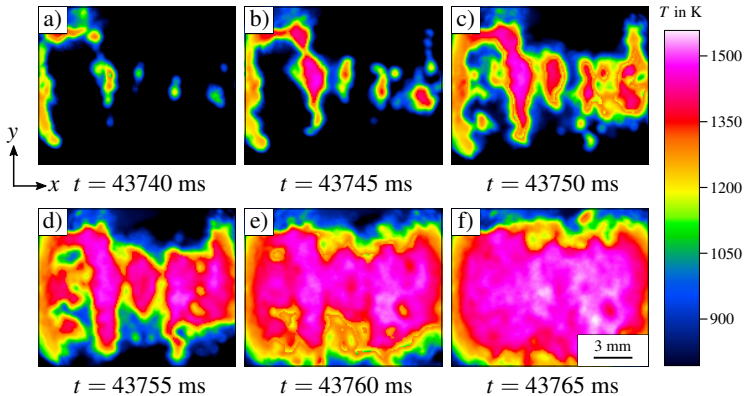


Abbildung 7.24: Sequenz von Thermogrammen des Versuchs LP20-02

Deutlich traten diese erst wieder hervor, als die Reaktion abgeschlossen war und die Pulverschüttung abzukühlen begann (Abbildung 7.25). Folglich ist es für die Analyse des Aktivierungs-, des Reaktionsverhaltens und des Auftretens von Lichtbögen essenziell, stets die Temperatur- und Leistungsprofile sowie die visuellen und akustischen Versuchsbeobachtungen miteinander abzugleichen.

7.4 Eigenschaften der Partikel mit einer lamellaren Struktur

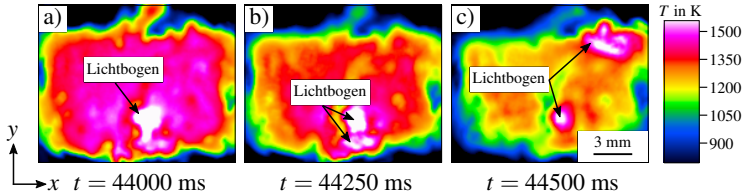


Abbildung 7.25: Sequenz von Thermogrammen des Versuchs LP20-02

Dass Entladungen vor allem bei kleinen reaktiven Partikeln am Rand auftraten, wird bei der Betrachtung der präparierten Pulverschüttung deutlich (Abbildung 7.26 a). Da die reaktiven Partikel nicht verdichtet werden sollten, kam es insbesondere bei kleinen Partikelgrößen an den Rändern zu Unregelmäßigkeiten. Weiterhin wird ersichtlich, dass die Entladungen, wie bereits bei den Kern-Hülle-Partikeln, zu einer Zerstreung der Pulverschüttung (b) und zur Bildung von Metallkugeln (c) führten.



Abbildung 7.26: Kamerabilder von Proben aus lamellaren Partikeln vor (a) und nach (b und c) der Interaktion mit den Mikrowellen

Die REM- und EDX-Analysen bestätigten die Erkenntnisse, welche im Rahmen der Untersuchungen der Kern-Hülle-Partikel gewonnen wurden. Die Metallkugeln, welche durch Lichtbögen bei lamellaren Partikeln gebildet wurden, waren entweder nickel- (bis zu 80 wt.-%) oder aluminiumreich (bis zu 96 wt.-%) und mehrere hundert Mikrometer groß (Abbildung 7.27 a). Im Unterschied zu den Kern-Hülle-Partikeln enthielten die nickelreichen Sphären der lamellaren Partikel weniger Nickel und die aluminiumreichen Fragmente mehr Aluminium. Bei diesem Vergleich muss jedoch auch die unvollständige Reaktion der Kern-Hülle-Partikel berücksichtigt werden. Die nickelreichen Sphären bestanden aus Ni_5Al_3 - und Ni_3Al -Mischkristallen und die aluminiumreichen Fragmente aus Al-Kristallen und NiAl_3 -Mischkristallen (a). Letztere hafteten erneut an den nickelreichen Sphären an oder lagen losgelöst von diesen vor (b).

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

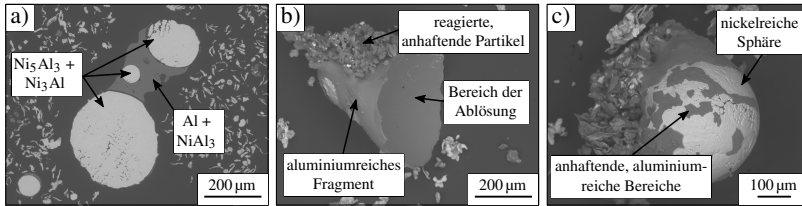


Abbildung 7.27: REM-Aufnahmen der durch die Entladungen gebildeten Metallkugeln der Probe LP20-02

Die an den nickel- und aluminiumreichen Sphären bzw. Fragmenten anhaftenden, reagierten Partikel (b und c) sowie oberflächliche, aluminiumreiche Bereiche (c) liefern Hinweise zum Verständnis der Entstehung der Metallkugeln. Die nachfolgenden Ausführungen repräsentieren eine Hypothese, welche auf Basis der bisherigen Erkenntnisse der Reaktionen der Kern-Hülle-Partikel und der lamellaren Partikel formuliert sei.

Im Hinblick auf die Bildung der Metallkugeln wird davon ausgegangen, dass durch die hohen elektrischen Feldstärken und die daraus resultierenden elektrischen Ströme sowohl noch nicht reagierte als auch reagierende Partikel am Fußpunkt des Lichtbogens aufgeschmolzen wurden. Aufgrund der höheren elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Tabelle 3.2) und des niedrigeren Schmelzpunktes von 933 K schmolz Aluminium zuerst. Hatten sich durch Festkörperreaktionen bereits Kristallgemische mit einer eutektischen Zusammensetzung gebildet, wurden diese durch den Lichtbogen schon bei einer Temperatur von 915 K verflüssigt. Folglich entstand eine aluminiumreiche Schmelze. Dass NiAl_3 sowohl für Festkörperreaktionen (vgl. SHARAFUTDINOV ET AL. (2007, S. 150)) als auch für Reaktionen mit flüssigem Aluminium (vgl. ANDRZEJAK ET AL. (2007, S. 65 ff.)) das erste Zwischenprodukt darstellt, könnte ursächlich für die Zusammensetzung der aluminiumreichen Fragmente sein. Aufgrund der fortwährenden Erwärmung durch den Lichtbogen schmolzen im nächsten Schritt, ab der eutektischen Temperatur von 1643 K, die nickelreichen Kristallgemische und Mischkristalle, welche sich durch die Reaktion gebildet hatten. Dadurch lag auch eine nickelreiche Schmelze vor. Da die Lichtbögen über die Pulverschüttung hinweg oder in den Randbereichen „wanderten“, wurden fortwährend weitere reaktive Partikel aufgenommen. Wurde das Magnetron ausgeschaltet, erstarrte als Erstes die nickelreiche Schmelze. Deren sphärische Gestalt wird auf die schlechte Benetzbarkeit der Keramikplatte und auf eine durch die Kugelform verringerte Oberflächenspannung zurückgeführt. Die noch flüssige aluminiumreiche Schmelze benetzte die Sphären und verfestigte sich gleichfalls.

7.5 Vergleich der Eigenschaften der reaktiven Partikel

In den vorangegangenen Abschnitten wurde dargelegt, dass eine Reaktionsaktivierung mittels Mikrowellen sowohl für Kern-Hülle-Partikel als auch für lamellare Partikel im Maximum des elektrischen Feldes erreicht werden konnte. Hierbei wurden wesentliche Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede im Bezug auf das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten ermittelt, welche in Tabelle 7.5 zusammengefasst sind.

Tabelle 7.5: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse für die Aktivierung von Kern-Hülle-Partikeln und lamellaren Partikeln mittels Mikrowellen

	Kern-Hülle-Partikel	lamellare Partikel
	Aktivierung	
dominierender Verlustmechanismus	ohmsche Verluste (in den Nickel-Hüllen)	ohmsche Verluste (in randnahen Lamellen)
min. Leistung	170 W (T1.1)	170 W (T1.1)
max. Leistung	320 W (T4.4)	220 W (T2.2)
Impedanzanpassung	notwendig	i. d. R. nicht notwendig
Hotspots	vorhanden	vorhanden
	Reaktion	
selbsterhaltend	nur lokal	ja
vollständig	nein	ja
Produkte	Ni ₂ Al ₃ u. a. (30 min) Ni ₃ Al u. a. (60 min)	NiAl + Ni ₅ Al ₃ (für 20 bis 125 µm)
Reaktionsdauer	> 1 s	< 0,6 s
durchschnittl. max.	1359 ± 67 K (30 min)	1518 ± 55 K
Reaktionstemperatur	1321 ± 57 K (60 min)	(für 20 bis 125 µm)
Reaktionsmechanismus	Schmelzen von Al	Festkörperreaktion
	Entladungen	
Zeitpunkte	zu Beginn & während	zu Beginn & während
Ni-reiche Produkte	Ni + Ni ₃ Al	Ni ₅ Al ₃ + Ni ₃ Al
Al-reiche Produkte	NiAl ₃	Al + NiAl ₃
	Sonstiges	
Fremdbestandteile	keine	2,3 ± 0,1 wt.-% Mg

7 Evaluation des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

Im Hinblick auf den Einsatz der reaktiven Partikel in der Füge­technik wird durch diese Forschungsergebnisse deutlich, dass sich durch verschiedenartige reaktive Partikel auch unterschiedliche Möglichkeiten und Einschränkungen ergeben. Folglich ist es essenziell, die reaktiven Partikel entsprechend dem Einsatzzweck und wichtigen Randbedingungen, wie beispielsweise maximal zulässigen Temperaturen oder Taktzeiten, auszuwählen bzw. deren Eigenschaften durch eine geeignete Synthese maßzuschneidern.

7.6 Zusammenfassung

Gemäß der FF3 (vgl. S. 80), welche in diesem Kapitel adressiert wurde, wurden wichtige, allgemeingültige Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge bezüglich des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens von reaktiven Partikeln systematisch ermittelt.

Sowohl die untersuchten Kern-Hülle-Partikel als auch die lamellaren Partikel können im Maximum des elektrischen Feldes mittels Mikrowellen aktiviert werden. Dies hat die Erkenntnis gefördert, dass für beide Partikelarten ohmsche Verluste die dominierende Interaktion der Mikrowellen mit den reaktiven Partikeln darstellen, welche die exotherme Reaktion initiieren. Jedoch wird davon ausgegangen, dass auch andere Verlustmechanismen zur Erwärmung beitragen, da sich stets mehrere Wechselwirkungen überlagern. Ferner kann abgeleitet werden, dass bei Kern-Hülle-Partikeln hohe elektrische Ströme in der Nickel-Hülle fließen, welche bei lamellaren Partikeln in den oberflächennahen Nickel- und Aluminium-Lamellen auftreten. Folglich werden die Aluminium-Kerne sowie innenliegende Lamellen durch Wärmeleitung erwärmt. Weiterhin entstehen durch das elektrische Feld elektrische Potenzialdifferenzen, welche zu Entladungen in Form von Lichtbögen führen. Ursächlich für die mit diesen einhergehende Aktivierung der reaktiven Partikel sind punktuelle, hohe elektrische Ströme. Allerdings stellen diese eine indirekte Reaktionsaktivierung dar. Das Auftreten von Entladungen wird als eine Folge der Eigenschaften der losen Pulverschüttung bewertet, da Lichtbögen sehr häufig am Rand der Pulverschüttungen erschienen.

Im Hinblick auf die Reaktionsaktivierung ergab sich, dass die Kern-Hülle-Partikel eine deutlich ausgeprägtere Impedanzanpassung erforderten. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Aluminium-Lamellen der lamellaren Partikel $2,3 \pm 0,1$ wt.-% Magnesium enthalten, welches die Reaktionsaktivierung und den -verlauf wesentlich beeinflusst haben könnte. Trotzdem konnte die Mehrzahl aller untersuchten Proben bei einer Leistung von 170 W und der Einstellung T1.1 aktiviert werden. Der Beginn der exothermen Reaktion ist stets an der Bildung von Hotspots innerhalb der Pulverschüttung erkennbar. Ausgehend von diesen Hotspots entstehen Reaktionsfronten. Während

diese bei den lamellaren Partikeln selbsterhaltend waren und durch die gesamte Pulverschüttung fortschritten, waren diese bei den Kern-Hülle-Partikeln nur innerhalb eines lokal begrenzten Bereichs selbstfortschreitend, wodurch auch nach der Reaktion noch nicht reagierte reaktive Partikel vorhanden waren. Die Reaktionsdauer der lamellaren Partikel betrug demnach in der Regel weniger als 0,6 s. Bei den Kern-Hülle-Partikeln war die exotherme Reaktion langsamer. Zudem konnten auch nach mehreren Sekunden noch nicht reagierte Bereiche durch die fortwährende Absorption von Mikrowellen aktiviert werden. In Übereinstimmung mit dem bislang bekannten Stand der Forschung und Technik schmilzt Aluminium bei den Kern-Hülle-Partikeln und die lamellaren Partikel reagieren in einer Festkörperreaktion. Ferner wurde ermittelt, dass die durchschnittlichen maximalen Reaktionstemperaturen der Kern-Hülle-Partikel eine Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis der Edukte aufweisen. Für einen Stoffmengenanteil des Nickels von 40 bis 50 at.-% bzw. 60 bis 70 at.-% betragen diese 1359 ± 67 K bzw. 1321 ± 57 K. Die lamellaren Partikel generierten für Partikelgrößen von 20 bis 125 μm durchschnittliche maximale Reaktionstemperaturen von 1518 ± 55 K.

Von entscheidender Wichtigkeit für die Erarbeitung dieser Einzeleffekte und Wirkzusammenhänge war die in den Versuchsaufbau integrierte System- und Messtechnik zur Erfassung der zeitlichen und räumlichen Temperatur- sowie der zeitlichen Leistungsprofile. Die mittels der Infrarot-Thermografie-Kamera aufgezeichneten Thermogramme, welche zur Identifikation von Hotspots und Lichtbögen dienen und den Reaktionsmodus veranschaulichen, komplementieren die Leistungsprofile, welche die Ermittlung der durch die reaktiven Partikel absorbierten Leistung ermöglichen. Außerdem belegen die erzielten Ergebnisse, dass durch die chemische Syntheseroute reaktionsfähige, maßgeschneiderte Kern-Hülle-Partikel hergestellt werden können, welche eine anpassbare Wärmequelle für die Füge-technik darstellen.

8 Fügen mittels reaktiver Partikel

8.1 Allgemeines

In konsequenter Fortführung des ganzheitlichen Forschungsansatzes dieser Arbeit bedurfte es einer produktionstechnischen Umsetzung des generierten Prozessverständnisses. Diese stellt einen Wissenstransfer von der Grundlagen- in die Anwendungsforschung dar und dient zugleich der Validierung der durchgeführten Forschungsarbeiten. Folglich ist es das Ziel dieses Kapitels, anhand einer solchen produktionstechnischen Umsetzung aufzuzeigen, welche Möglichkeiten und Einschränkungen aus den vorangegangenen Untersuchungen des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens für den Einsatz von mittels Mikrowellen aktivierten reaktiven Partikeln in der Füge-technik resultieren. Ferner sollten durch die Herstellung eines Fügeverbunds als Funktionsnachweis und die systematische Identifikation von Anwendungsfeldern Anknüpfungspunkte für weiterführende Forschungsarbeiten geschaffen werden, welche zur Etablierung dieser neuartigen Füge-technologie in der Produktionstechnik beitragen können.

8.2 Möglichkeiten und Einschränkungen

Reaktive Partikel stellen flexible und anpassbare Wärmequellen dar, welche einen definierten, lokalen und kurzzeitigen Energieeintrag in die zu fügenden Bauteile ermöglichen. Entscheidende Vorteile reaktiver Partikel gegenüber vielen anderen Wärmequellen sind, dass diese für das Fügen von Werkstücken mit voneinander abweichenden Werkstoffeigenschaften oder mit Freiformflächen geeignet sind. Im Hinblick auf die zunehmende Variantenvielfalt, die Entwicklung neuartiger Werkstoffe und die gesteigerte Verwendung von Werkstoffverbunden sind dies unabdingbare Eigenschaften einer zukunftsfähigen Füge-technologie. Durch den Einsatz von Mikrowellen wird ein zusätzlicher Mehrwert generiert. Diese eignen sich ebenfalls für das Fügen verschiedenartiger Werkstoffe durch einen gezielten und volumetrischen Energieeintrag, welcher in kurzen Verarbeitungszeiten und einem geringem Energieverbrauch resultiert (SINGH ET AL. 2016, S. 603 ff.). Das Verbinden von Werkstücken durch die reaktiven Partikel und

8 Fügen mittels reaktiver Partikel

Mikrowellen in einem Produktionsprozess kann nach GROHMANN ET AL. (2020, S. 2) grundsätzlich auf drei verschiedene Arten realisiert werden. Gemäß der Unterteilung des Fügens in der Norm DIN 8580 werden diese den drei Gruppen Fügen durch Schweißen, Löten und Kleben zugeordnet. Als individuell einsetzbare und voneinander unabhängige Wärmequellen können die reaktiven Partikel sowohl verdichtet (Abbildung 8.1 a und b) als auch lose bzw. vereinzelt (c) zum Fügen eingesetzt werden.

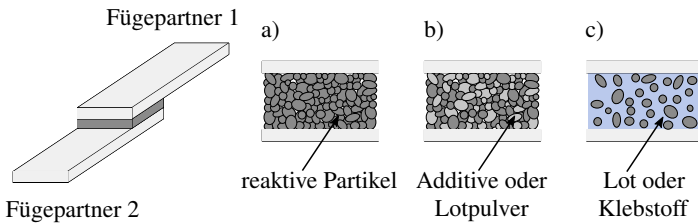


Abbildung 8.1: Schematische Darstellungen möglicher Funktionsprinzipien für das Fügen mit reaktiven Partikeln nach GROHMANN ET AL. (2020, S. 2)

Die bisherigen Forschungsarbeiten (vgl. Abschnitte 3.3.3 und 3.4.3) beschränkten sich auf das Schweißen und Löten mit Pellets aus Pulvermischungen oder reaktiven Partikeln. Um den Stand der Forschung und Technik zielgerichtet zu erweitern und die vorteilhafte Kombination aus vereinzelt, anpassbaren Wärmequellen und Mikrowellen zu demonstrieren, wurde als Anwendungsbeispiel für die vorliegende wissenschaftliche Arbeit das Kleben gewählt. Jedoch stellen auch das Schweißen und Löten vielversprechende Ansätze für die Anwendung reaktiver Partikel in der Fügetechnik dar. Da aus den Erkenntnissen der Untersuchungen des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens (vgl. Abschnitt 7.5) Voraussetzungen und Randbedingungen für verschiedene Arten des Fügens abgeleitet werden können, sollen im Folgenden zunächst allgemeingültige Handlungsempfehlungen für das Schweißen, das Löten und das Kleben mit reaktiven Partikeln und Mikrowellen formuliert werden, bevor im Abschnitt 8.3 das Kleben als Anwendungsbeispiel vorgestellt wird.

Fügen durch Schweißen

Für das Fügen durch Schweißen wird zwischen der Verwendung von losen Partikeln und Pellets unterschieden. Dabei eignen sich Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur und solche mit einer lamellaren Struktur gleichermaßen für das Schweißen. Grundsätzlich

sollten die Eigenschaften der reaktiven Partikel mittels des Herstellungsverfahrens an die der Werkstoffe der Fügepartner angepasst werden, um eine hohe Verbundqualität zu gewährleisten und thermische Schädigungen zu vermeiden. Für eine verbesserte Stoffverbindung oder zur Beeinflussung der Energiefreisetzung können den reaktiven Partikeln auch Additive (Abbildung 8.1 b), wie beispielsweise Bestandteile der Fügepartner oder bereits reagierte Produkte, beigemischt werden.

Vorteilhaft beim Einsatz von losen reaktiven Partikeln ist, dass diese bedarfsgerecht und lokal aufgebracht werden können. Herausforderungen stellen jedoch deren Haftung auf Freiformflächen sowie die resultierende Porosität, wenn ohne Verdichtung der reaktiven Partikel gearbeitet wird, dar. Mögliche Lösungsstrategien wären der Einsatz eines Lösungsmittels als Trägerflüssigkeit, welches sich bei der Reaktion verflüchtigt (TORTSCHANOFF & KREMER 2016, S. 61), das konstruktive Vorsehen von Nuten oder eine Verdichtung im Rahmen des Verpressens der Fügepartner zur Verbundherstellung. Vielpersprechend erscheint vor allem das Kaltgasspritzen zur Applikation der reaktiven Partikel, welches für die Beschichtung von Werkstücken bereits für lamellare Partikel (TALAKO ET AL. 2009, S. 65) und Kern-Hülle-Partikel (TSIDLKO & KITAEV 1978, S. 680 ff.) erprobt wurde. Wichtig ist, dass die exotherme Reaktion dabei noch nicht initiiert wird. Werden Pellets eingesetzt, sind zusätzliche Werkzeuge erforderlich. Dass die Werkzeugform und die Geometrie der Fügepartner aufeinander abgestimmt werden müssen, limitiert allerdings dabei die Variantenvielfalt.

Prinzipiell können Verbunde aus Metallen, (faserverstärkten) Thermoplasten und Gläsern produziert werden. Ist keiner der Fügepartner (teilweise) durchlässig für Mikrowellen, muss eine seitliche Einkopplung der Mikrowellen vorgesehen werden (vgl. Abschnitt 3.4.3), welche eine selbstfortschreitende Reaktion initiiert. Erfolgt die Einkopplung der Mikrowellen von oben oder unten (vgl. Abbildung 6.1) oder handelt es sich bei einer seitlichen Einkopplung um sehr dicke Fügepartner, ist zu berücksichtigen, dass metallische Flächen zu einer Reflexionsebene für die Mikrowellen werden und die Feldstärke beeinflussen können. Unabhängig von der Richtung des Energieeintrags durch die Mikrowellen gilt es, scharfe Ecken bzw. Kanten der Fügepartner sowie Kavitäten und Unregelmäßigkeiten einer Pulverschüttung oder eines Pellets zu vermeiden. Ist dies nicht möglich und sollen große Stückzahlen gefertigt werden, kann beispielsweise die Kante eines Bauteils auch gezielt als Reflexionsebene für die Ausbildung einer bestimmten Feldstärkenverteilung genutzt werden.

Fügen durch Löten

Beim Löten mit Kern-Hülle-Partikeln oder lamellaren Partikeln bedarf es eines Lotpulvers (Abbildung 8.1 b), das mit den reaktiven Partikeln homogen vermischt wird, oder eines pastösen Lotes, in welchem die reaktiven Partikel dispergiert vorliegen (c). In beiden Fällen führt die exotherme Reaktion zum Aufschmelzen und Wiedererstarren des Lotes, wodurch eine stoffschlüssige Verbindung entsteht. Bei der Verwendung eines Lotpulvers erfolgt die Handhabung der Pulverwerkstoffe inklusive zusätzlicher Additive analog zum Schweißen. Möglich beim Einsatz von Pellets aus reaktiven Partikeln ist auch, dass Lotfolien zwischen den Fügepartnern und den Pellets platziert werden (vgl. SCHUTZRECHT US201601121395 A1). Als Fügepartner können Metalle oder Keramiken eingesetzt werden, wobei die Eigenschaften des keramischen Werkstoffs für die Richtung der Einkopplung entscheidend sind. Im Hinblick auf Entladungen gelten für metallische Fügepartner und die reaktiven Partikel bzw. Lotpulver dieselben Handlungsempfehlungen wie beim Schweißen.

Fügen durch Kleben

Die dritte Möglichkeit der Anwendung reaktiver Partikel in der Füge-technik ist das Fügen durch Kleben. Eine wesentliche Herausforderung bei der Verwendung von Reaktionsklebstoffen ist die Aushärungszeit, welche sich maßgeblich auf die Taktzeiten in der Produktion auswirkt. Zur Verkürzung dieser Aushärungszeit und folglich zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit eignen sich sowohl reaktive Partikel (GROHMANN ET AL. 2019b, S. 1; 2020, S. 3) als auch Mikrowellen (THOSTENSON & CHOU 1999, S. 1066 f.). Reaktive Partikel sind in Klebstoffen als Additive zu verstehen (Abbildung 8.1 c), welche nicht nur die mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften des ausgehärteten Polymers beeinflussen. Als dispergierte Wärmequellen initiieren reaktive Partikel in der Klebstoffschicht zwischen den Fügepartnern auch eine homogene Polymerisation und verkürzen auf diese Weise die Aushärungszeit. Hierbei ist eine moderate und kontrollierte Energiefreisetzung für den Erhalt des Klebstoffes essenziell. Folglich sind Festkörperreaktionen und damit vor allem lamellare Partikel zu bevorzugen.

Der Vorteil des Klebens mit reaktiven Partikeln und Mikrowellen ist, dass die Mikrowellen die Polymerisation zusätzlich begünstigen (GROHMANN ET AL. 2019b, S. 5). Die Erwärmung des Klebstoffes beruht dabei auf der Orientierungspolarisation (vgl. Abschnitt 2.5.4), der Absorption der Mikrowellen durch die reaktiven Partikel und auf deren exothermer Reaktion. Bei der Aushärtung eines Klebstoffes mittels Mikrowellen ist zu beachten, dass sich dessen dielektrische Eigenschaften während der Polymerisation

maßgeblich verändern (THOSTENSON & CHOU 1999, S. 1066). Weiterhin können die reaktiven Partikel auch als Abstandhalter zwischen den Fügepartnern dienen, welche Metalle und (faserverstärkte) Thermoplaste umfassen können. Werden ausschließlich Thermoplaste gefügt, sind Entladungen in Form von Lichtbögen sehr unwahrscheinlich. Darüber hinaus muss bei Thermoplasten und Klebstoffen die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften berücksichtigt werden, um eine übermäßige Absorption von Mikrowellen oder eine Art „Durchgehen“ (vgl. Abschnitt 2.5.4, S. 37) zu vermeiden. Die Einkopplung der Mikrowellen sollte ferner stets über eine möglichst große Fläche erfolgen, um eine homogene Aushärtung und Kohäsion zu gewährleisten.

Zusammenfassend repräsentieren das Fügen durch Schweißen, Lötten und Kleben potenzialträchtige Ansätze für eine Weiterentwicklung der Füge-technik. Um die generierten Erkenntnisse in die Anwendungsforschung zu transferieren, wird im Folgenden demonstriert, wie reaktive Partikel in der Klebtechnik eingesetzt werden können.

8.3 Einsatz reaktiver Partikel in der Klebtechnik

8.3.1 Reaktive Partikel als Additiv in Klebstoffen

Zur systematischen Untersuchung des Klebens mittels reaktiver Partikel und Mikrowellen wurden im ersten Schritt ausschließlich die Wechselwirkungen zwischen dem Klebstoff, den reaktiven Partikeln und den Mikrowellen untersucht. Das generierte Prozessverständnis bildete die Basis für die Herstellung eines Fügeverbunds.

Als Klebstoff wurde ein Zweikomponenten-Epoxidharz gewählt (LOCTITE® EA 3425, Henkel AG & Co. KGaA). Epoxidharze stellen die wichtigsten Reaktionsklebstoffe dar (HABENICHT 2009a, S. 23), denen aufgrund ihrer chemischen und thermischen Beständigkeit sowie guter physikalischer und mechanischer Eigenschaften (HILL ET AL. 2002, S. 353) auch eine große industrielle Bedeutung zukommt (TANRATTANAKUL & SAETIAW 2005, S. 1444). Für ausführliche Beschreibungen der verwendeten Materialien, der Probenpräparation und der Einstellungen der 3-Stift-Tuner wird auf GROHMANN ET AL. (2019b, 2020) verwiesen. Zusammenfassend wurden Proben in Polypropylen-Schalen präpariert, welche ein definiertes Verhältnis der Masse der reaktiven Partikel zur Masse des Klebstoffes aufwiesen. Dieses Verhältnis wird nachfolgend als *Füllgrad* bezeichnet. Die Proben mit unterschiedlichen Füllgraden (0 bis 15 wt.-%) wurden in

8 Fügen mittels reaktiver Partikel

dem entwickelten Versuchsaufbau als Multi- sowie Monomodalen-Applikator¹ (vgl. Abbildung 6.2) bei verschiedenen Leistungen (60 bis 360 W) ausgehärtet. Für die Versuche wurden wegen der niedrigeren Aktivierungstemperatur (vgl. Abschnitt 3.3.1), des Reaktionsmechanismus (vgl. Abschnitt 7.4) und der angestrebten Energiefreisetzung mittels einer Festkörperreaktion lamellare Partikel verwendet.

Zur Bewertung der Versuchsergebnisse wurden Härtemessungen entsprechend der Norm DIN ISO 7619-1 nach 24 h an den Proben durchgeführt (Abbildung 8.2), welche im Monomodalen-Applikator im Maximum des elektrischen Feldes gefertigt wurden.

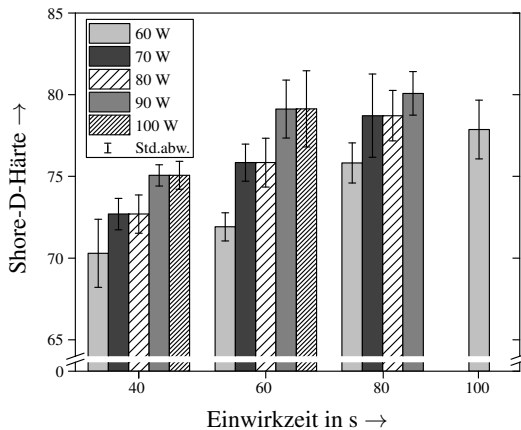


Abbildung 8.2: Darstellung der Shore-D-Härte des ausgehärteten Klebstoffes LOCTITE® EA 3425 in Abhängigkeit der Leistung und der Einwirkzeit der Mikrowellen für einen Füllgrad von 10 wt.-% reaktive Partikel (LP100) (GROHMANN ET AL. 2020, S. 8)

Vergleichsproben mit 10 wt.-% reaktiven Partikeln, welche bei Standard-Temperatur ohne Mikrowellen ausgehärtet wurden, wiesen nach 24 h eine Shore-D-Härte von $72,7 \pm 0,6$ auf. Gemäß dem technischen Datenblatt des Herstellers benötigt die Aushärtung bei 295 K insgesamt 168 h und es wird eine Shore-D-Härte von 70 bis 80 erreicht (HENKEL 2020). Folglich konnte die Aushärtungszeit durch das Einbringen der reaktiven Partikel in den Klebstoff und die gleichzeitige Einwirkung der Mikrowellen signifikant reduziert werden. Die Shore-D-Härte stieg mit zunehmender Leistung und

¹ Als Multimodalen-Applikator wurde die Prozesskammer ohne den Monomodalen-Applikator genutzt.

Aushärtungszeit und bei Betrachtung der gesamten Ergebnisse (vgl. Tabelle A.15, S. 272) mit zunehmendem Füllgrad. Bei Einwirkzeiten über 60 s oder Leistungen größer als 90 W kam es allerdings zu Schädigungen des Klebstoffes. Diese waren an bräunlichen Verfärbungen und einer Blasenbildung erkennbar.

Diese Ergebnisse belegen, dass reaktive Partikel für Epoxidharzklebstoffe, welche mittels Mikrowellen ausgehärtet werden, ein Additiv darstellen, welches eine Verkürzung der Aushärtungszeit und damit eine Steigerung der Wirtschaftlichkeit ermöglicht.

8.3.2 Kleben mittels reaktiver Partikel und Mikrowellen

Die Erkenntnisse zu den Wechselwirkungen der Mikrowellen mit dem Klebstoff und den reaktiven Partikeln wurden im zweiten Schritt genutzt, um einen Fügeverbund in Form einer Überlappungsklebung gemäß der Norm DIN EN 1465 herzustellen. Für ausführliche Erläuterungen zur Probenpräparation und den Einstellungen der beiden 3-Stift-Tuner wird erneut auf GROHMANN ET AL. (2020) verwiesen. Aufgrund der industriellen Relevanz (BAUR ET AL. 2013, S. 467 f.) und der geringen Wechselwirkungen mit Mikrowellen ($\epsilon'_r = 2,2$, $\tan \delta_\epsilon = 0,0005$ bei 2,45 GHz (OSEPCHUK 2005, S. 2765)) wurde Polypropylen (Polypropylen-Homopolymerisat, Technoplast v. Treskow GmbH) als Werkstoff für beide Fügepartner gewählt. Dieses wurde mittels eines Atmosphärendruckplasmas vorbehandelt (vgl. Tabelle A.16, S. 273).

Zur sicheren Platzierung des Fügeverbunds im Maximum des elektrischen Feldes im Monomodalen-Applikator wurden die Fügepartner um eine Größe von 40 % der Standard-Probe verkleinert, wobei die Überlappung von 12,5 mm für eine bessere Handhabung beibehalten wurde (Abbildung 8.3 a). Die Klebschichtdicke betrug 0,2 mm. Fixiert wurde der Fügeverbund mit einer Art Quetschhahn (Abbildung 8.3 b), welcher zur Gewährleistung einer hohen Durchlässigkeit der Mikrowellen aus Polytetrafluorethylen (Teflon) ($\epsilon'_r = 2,0$, $\tan \delta_\epsilon = 0,0004$ bei 2,5 GHz (OSEPCHUK 2005, S. 2765)) gefertigt wurde. Trotz der niedrigen elektrischen Verlustfaktoren des Polypropylens, des Teflons und der Bornitrid-Keramikplatte ($\epsilon'_r = 4,3$, $\tan \delta_\epsilon = 0,0014$ bei 2,5 GHz (CUENCA ET AL. 2020, S. 1196 f.)) muss berücksichtigt werden, dass die verschiedenen Komponenten des Fügeverbunds mit den Mikrowellen interagierten, diese geringfügig absorbierten und die Feldstärkenverteilung beeinflussten.

8 Fügen mittels reaktiver Partikel

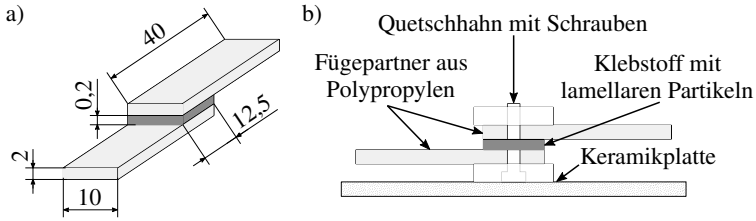


Abbildung 8.3: Abmessungen (in mm) des hergestellten Fügeverbands (a) und schematische Darstellung der Anordnung der Fügepartner im Monomodalen-Applikator (b) nach GROHMANN ET AL. (2020, S. 4)

Obwohl die Proben aus Klebstoff und reaktiven Partikeln daher auch im Bereich des Quetschhahns (vgl. GROHMANN ET AL. (2020, S. 4)) ausgehärtet wurden, führten die zusätzlichen Interaktionen dazu, dass zur Verbundherstellung eine höhere Leistung und eine längere Aushärtungszeit erforderlich waren (Tabelle 8.1). Die Bewertung der Ergebnisse erfolgte auf Basis der Klebfestigkeit, welche als Quotient aus der Höchstkraft des Zugscherversuchs und der Klebfläche definiert ist (HABENICHT 2009b, S. 782).

Tabelle 8.1: Klebfestigkeiten des Klebstoffes LOCTITE® EA 3425 nach 24 h in Abhängigkeit des Füllgrades von reaktiven Partikeln (LP100) sowie der Leistung und Einwirkzeit nach GROHMANN ET AL. (2020, S. 8)

Füllgrad	Klebfestigkeit in N/mm ² für eine Leistung (Einwirkzeit) von		
	150 W (220 s)	200 W (140 s)	250 W (120 s)
0 wt.-%	1,9 ± 0,3	2,1 ± 0,2	1,8 ± 0,0
5 wt.-%	1,7 ± 0,2	2,1 ± 0,4	1,8 ± 0,3
10 wt.-%	2,4 ± 0,6	2,1 ± 0,2	2,6 ± 0,5
15 wt.-%	2,4 ± 0,6	2,1 ± 0,4	2,1 ± 0,4

Der Vergleich der Klebfestigkeiten zeigt, dass die Ergebnisse alle in einem engen Bereich lagen. Fügeverbunde ohne reaktive Partikel wiesen etwas kleinere Klebfestigkeiten auf, wobei keine statistisch signifikanten Unterschiede bestanden. Da nach den Zugscherversuchen ausschließlich Adhäsionsbrüche vorlagen, wird angenommen, dass eine homogene und vollständige Polymerisation ablief. Allerdings bedeutet dies auch, dass die Vorbehandlung der Fügepartner mittels des Atmosphärendruckplasmas

verbessert werden könnte. Ferner ergaben Lichtmikroskopie- und REM-Aufnahmen, dass sowohl reagierte als auch nicht reagierte reaktive Partikel im Klebstoff vorlagen. Dies wurde, wie auch die Ähnlichkeit der Klebfestigkeiten, darauf zurückgeführt, dass die Komponenten des Fügeverbunds die Feldstärkenverteilung beeinflussen. Gemäß dem technischen Datenblatt des Herstellers beträgt die Zugscherfestigkeit nach der Norm ISO 4587 für Polymere 0,6 bis 4 N/mm². Folglich liegen die erzielten Ergebnisse in einem plausiblen Bereich. Verglichen mit Untersuchungen in der Prozesskammer als Multimoden-Applikator (vgl. GROHMANN ET AL. (2019b)) konnten im Monomoden-Applikator die Aushärtungszeit um 80 % und die Leistung um 50 % gesenkt werden.

Zusammenfassend veranschaulichen diese Ergebnisse, dass mittels Mikrowellen aktivierte reaktive Partikel als Wärmequelle zur Verbundherstellung genutzt werden können. Als besonders vorteilhaft ist dabei die Verkürzung von Prozesszeiten zu bewerten, welche eine Steigerung der Wirtschaftlichkeit ermöglicht. Grundsätzlich lassen sich die dargelegte Vorgehensweise für das Kleben mit reaktiven Partikeln und Mikrowellen sowie das generierte Wissen auch auf andere Thermoplaste und Klebstoffe übertragen. Allerdings müssen dabei stets die dielektrischen Eigenschaften des Klebstoffes und der Fügepartner für eine effiziente Einkopplung der Mikrowellen ohne thermische Schädigungen berücksichtigt werden. Eine Einschränkung für die Variantenvielfalt von Produkten stellt das Spannwerkzeug (Quetschhahn) dar, welches individuell aus einem Werkstoff gefertigt werden müsste, der nicht oder nur geringfügig mit den Mikrowellen interagiert. Alternativ könnte dieser auch zur gezielten Beeinflussung der Feldstärkenverteilung genutzt werden. Wichtige Konkurrenztechnologien im Bezug auf die Aushärtungszeit sind die Aushärtung mittels LED-Lampen (DELO 2014) oder Öfen (HENKEL 2020), da diese ebenfalls eine sehr schnelle Aushärtung von Klebstoffen gewährleisten. Um das Fügen mit reaktiven Partikeln, welche durch Mikrowellen aktiviert werden, zu beurteilen, erfolgt eine abschließende Bewertung.

8.4 Technologische und wirtschaftliche Bewertung

Das Fügen mit reaktiven Partikeln, welche durch Mikrowellen aktiviert werden, repräsentiert eine neuartige Füge-technologie. Im Kapitel zum Stand der Forschung und Technik (vgl. Kapitel 3) wurde dargelegt, dass reaktive Partikel bisher nicht mittels Mikrowellen zur Reaktion gebracht wurden und dass sich die wissenschaftlichen Vorarbeiten zum Fügen mit Mikrowellen auf verdichtete Pulvermischungen beschränken. Folglich reicht die Technologiereife, gemäß der Einordnung nach BROUSSEAU ET AL.

8 Fügen mittels reaktiver Partikel

(2010, S. 331 f.), noch nicht über die Reifegradstufe einer Machbarkeitsstudie hinaus. Allerdings sollte eine Technologiebewertung nicht ausschließlich auf der Technologiereife oder der Wirtschaftlichkeit basieren. Ein weiterer, für neuartige Technologien maßgeblicher Aspekt ist das Technologiepotenzial (SCHINDLER 2014, S. 45). In Anlehnung an die Definitionen nach SCHINDLER (2014, S. 9) und HOFER ET AL. (2019, S. 1400) umfasst das Technologiepotenzial sowohl die bestehenden Eigenschaften als auch die zukünftigen Möglichkeiten einer Technologie, welche einen signifikanten (produktionstechnischen) Mehrwert bieten. Die Forschungsergebnisse dieser Arbeit belegen, dass das Technologiepotenzial für den Einsatz von mittels Mikrowellen aktivierten reaktiven Partikeln als Wärmequelle in der Fügetechnik in hohem Maße gegeben ist. So können die Ressourceneffizienz, die Flexibilität und die Wirtschaftlichkeit einer Produktion gesteigert werden: Es erfolgt ein lokaler und bedarfsgerechter Energieeintrag, die Fügepartner können Freiformflächen aufweisen sowie aus verschiedensten Werkstoffen bestehen und die hohen Reaktionsraten ermöglichen kurze Taktzeiten.

Beispielhaft demonstriert wurde das vorhandene Technologiepotenzial an dem produktionstechnischen Problem, dass sich die zur Aushärtung von Reaktionsklebstoffen benötigte Zeit auf den Produktionsprozess und dessen Wirtschaftlichkeit auswirkt. Durch den kombinierten Einsatz von reaktiven Partikeln als Wärmequellen in einem Epoxidharzklebstoff und Mikrowellen konnte die Aushärtungszeit im Vergleich zu einer Aushärtung bei Standard-Temperatur signifikant reduziert und ein Fügeverbund als Funktionsnachweis hergestellt werden. Eine wesentliche Verkürzung von Prozesszeiten bei zugleich minimaler thermischer Beeinflussung der Fügepartner aufgrund einer maßgeschneiderten, hoch reaktiven Wärmequelle ist auch für Anwendungen im Bereich des Schweißens und des Lötens zu erwarten. Demnach sollte eine konsequente Steigerung der Technologiereife angestrebt werden, um das Technologiepotenzial zu heben.

Wie diese Steigerung bzw. Weiterentwicklung zu gestalten ist, hängt von der strategischen Ausrichtung und den Zielen des anwendenden Unternehmens ab (SAAD ET AL. 1993, S. 13). Für einen Abgleich der Unternehmensstrategie mit den Technologiepotenzialen und zur Veranschaulichung, welche etablierten und neuen Märkte sowie Anwendungsfelder mittels der Fügetechnologie für ein Unternehmen erschlossen werden können, wurde eine Technologiepotenzialanalyse nach ARDILIO & LAIB (2008, S. 175 ff.) durchgeführt. Diese ergab, dass insbesondere in den Branchen Automobilindustrie, Luft- und Raumfahrt sowie Mikroelektronik produktionstechnische Anwendungsmöglichkeiten vorliegen (SCHREYER 2016, S. 81 ff.). So werden beispielsweise in der Luftfahrttechnik (TSERPES 2020, S. 337) und in der Automobilindustrie (DELO 2020)

zahlreiche Werkstoffverbunde eingesetzt und diese vermehrt geklebt. Applikationen in der Raumfahrttechnik, wie beispielsweise das Schweißen von Komponenten aus Nickelbasislegierungen, ergeben sich durch die mechanisch-technologischen Eigenschaften der Nickelaluminide. Weiterhin kann die Technologie auch zur Spaltüberbrückung genutzt werden oder um elektronische Komponenten im Bereich der Mikroelektronik zu fügen sowie um hermetisch dichte Gehäuse (GU ET AL. 2013, S. 501), wie beispielsweise Glas-Metall-Durchführungen, herzustellen. Weiterentwicklungsmöglichkeiten ergeben sich auch außerhalb der Fügetechnik im Bereich des Recyclings, in welchem Mikrowellen bereits verwendet werden (CLARK & SUTTON 1996, S. 315). Für die Abfallaufbereitung stellen Werkstoffverbunde eine Herausforderung dar, da etablierte Schredderprozesse nicht mehr eingesetzt werden können (GUDE ET AL. 2017, S. 44). Hier böten reaktive Partikel die Möglichkeit einer alternativen Wertstoffaufbereitung. Würden diese bei der Herstellung eines Produktes in noch nicht reagierter Form als Additiv eingebracht, könnte die mittels Mikrowellen initiierte exotherme Reaktion am Ende der Lebenszeit des Produktes genutzt werden, um die Werkstoffe zu trennen.

8.5 Zusammenfassung

Um das erarbeitete Prozessverständnis unmittelbar in die Anwendungsforschung zu transferieren und auf diese Weise den Praxisbezug zu sichern, wurde das Fügen mittels reaktiver Partikel und Mikrowellen untersucht. Grundsätzlich bestehen die drei Optionen *Fügen durch Schweißen, Löten und Kleben*. Da es sich bei allen drei Arten des Fügens mit reaktiven Partikeln und Mikrowellen um neuartige Technologien handelt und aus den Erkenntnissen des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens allgemeingültige Handlungsempfehlungen abgeleitet werden können, wurde zunächst dargelegt, welche Möglichkeiten und Einschränkungen im Hinblick auf den Einsatz von mittels Mikrowellen aktivierten reaktiven Partikeln in der Fügetechnik bestehen. Aufbauend auf diesem Wissen wurden lamellare Partikel erstmals als reaktives Additiv in einen Epoxidharzklebstoff eingebracht und damit eine Festkörperreaktion initiiert. Auf diese Weise wurden sowohl die freigesetzte Energie der reaktiven Partikel als auch die Mikrowellen für die Aushärtung genutzt. Im Vergleich zu Proben, welche bei Standard-Temperatur ausgehärtet wurden, wurde die Aushärtungszeit im Maximum des elektrischen Feldes um ca. 86 % reduziert. Eine Schädigung des Klebstoffes oder der Fügepartner kann durch eine kontrollierte Festkörperreaktion vermieden werden. Weiterhin konnte ein Fügeverbund aus Polypropylen mit einer maximalen Klebfestigkeit von $2,6 \pm 0,5 \text{ N/mm}^2$ als Funktionsnachweis hergestellt werden. Eine anschließende

8 Fügen mittels reaktiver Partikel

technologische Bewertung hat die Erkenntnis hervorgebracht, dass die Technologiereife des Fügens mittels reaktiver Partikel und Mikrowellen zwar noch als gering einzustufen ist, aber ein großes Technologiepotenzial vorhanden ist. Außerdem konnten mittels einer Technologiepotenzialanalyse relevante Anwendungsfelder identifiziert werden, die eine Weiterentwicklung, auch außerhalb der Füge-technik, motivieren.

9 Schlussbetrachtung

9.1 Zusammenfassung

Der Einsatz neuartiger Werkstoffe sowie die funktions- und belastungsgerechte Gestaltung von Produkten zur Steigerung der Ressourceneffizienz erhöhen die Komplexität von Produktionsprozessen maßgeblich und stellen vor allem die Füge-technik vor große Herausforderungen. Insbesondere im Hinblick auf den vermehrten Einsatz von Produkten in Multi-Werkstoff-Bauweise oder mit Freiformflächen bedarf es neuer, fuge-technischer Konzepte, die eine Flexibilisierung des Energieeintrags ermöglichen. Eine potenzial-trächtige Technologie ist das Fügen mittels reaktiver Partikel und Mikrowellen. Reaktive Partikel besitzen die einzigartige Eigenschaft, nach einem einmaligen Energieeintrag in einer exothermen, selbsterhaltenden Reaktion zu reagieren. Die binnen Sekunden freigesetzte Energie repräsentiert eine Wärmequelle, welche sich mittels der Eigen-schaften der reaktiven Partikel maßschneidern lässt. Die Mikrowellen gewährleisten ferner eine schnelle und ganzheitliche Reaktionsaktivierung und somit hohe Fügege-schwindigkeiten. Um diese neue Füge-technologie für die praktische Anwendung in der Produktionstechnik zu befähigen, war es das Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit, Prozessverständnis für den Einsatz von mittels Mikrowellen aktivierten, losen reaktiven Partikeln als Wärmequelle in der Füge-technik zu generieren.

Den Ausgangspunkt der experimentellen Forschungsarbeiten bildete die Entwicklung einer Syntheseroute für Kern-Hülle-Partikel aus Nickel und Aluminium. Ein Ionenaustauschverfahren ermöglicht die Entfernung der Oxidschicht der Aluminiumpartikel und ein außenstromloses Reduktionsverfahren die Abscheidung hochreiner Nickelschichten. Für den Aufbau von Prozessverständnis wurde der Einfluss von Nickel(II)-acetat, Hydrazin, EDTA und Glycolsäure, als wichtige Faktoren der Vernickelung, auf die Stabilität des Elektrolyten sowie die stofflichen und morphologischen Eigenschaften der Kern-Hülle-Partikel untersucht. Zur Evaluierung dieser beiden Kategorien wurden Kriterien definiert, deren Grad der Erfüllung mittels einer progressiv gewichteten Punktbewertung beurteilt wurde. Eine Varianzanalyse sowie eine ordinale logistische Regression dienen zur statistischen Auswertung der Ergebnisse und haben wichtige Erkenntnisse erbracht.

9 Schlussbetrachtung

Hohe Konzentrationen des Nickel(II)-acetats wirken sich nachteilig auf die Stabilität, jedoch vorteilhaft auf die Morphologie der Kern-Hülle-Partikel aus. Liegen viele freie Ni^{2+} -Ionen vor, wird eine hohe Abscheiderate erzielt und einer Auflösung des Aluminiums in dem stark basischen Elektrolyt entgegengewirkt. Allerdings neigt ein derartiger Elektrolyt zu Fällungsreaktionen. Um diesen vorzubeugen, bedarf es des Komplexbildners EDTA. Zu hohe Konzentrationen limitieren aber die Abscheiderate und führen zu nicht durchgängigen Nickelschichten und geschädigten Aluminium-Kernen. Da es sich bei EDTA um einen sehr starken Komplexbildner handelt, empfiehlt es sich, viel Nickel(II)-acetat, weniger EDTA und Glycolsäure als zweiten Komplexbildner zu verwenden. Im Bezug auf das Reduktionsmittel Hydrazin muss eine ausreichende Menge eingesetzt werden, um durchgängige Nickelschichten zu erhalten. Unter Berücksichtigung dieser Wirkzusammenhänge war es möglich, eine ressourceneffiziente und robuste Strategie der Prozessführung zu definieren.

Die prozesssichere Reaktionsinitiierung mittels Mikrowellen sowie die hohen Reaktionsraten und die stark exothermen Reaktionen der reaktiven Partikel erforderten es, neue Komponenten für Mikrowellen-Anlagen zu entwickeln und eine individuelle System- und Messtechnik zu befähigen. Zur Untersuchung des Einflusses der elektrischen und magnetischen Feldanteile auf die Reaktion wurde ein Monomodul-Applikator (H₁₀₁-Welle) konstruiert, welcher, unter Gewährleistung der industriell geforderten Sicherheitsbedingungen, zudem eine Prozessbeobachtung ermöglicht. Eine Umlenkung der Mikrowellen mittels eines Zirkulators und eines 3-Stift-Tuners gewährleistet eine Prozessstabilisierung, sodass ein Magnetron ohne signifikante Frequenzschwankungen im gesamten Leistungsbereich betrieben werden kann. Die Bestimmung der durch die reaktiven Partikel absorbierten Leistung wurde mittels eines Zweifach-Schleifenkopplers mit speziell kalibrierten Messgeräten realisiert, sodass Leistungsverläufe auch während der Reaktion erfasst werden können. Für die Messung zeitlicher und räumlicher Temperaturprofile wurde die Infrarot-Thermografie als für Mikrowellen geeignete Messmethode gewählt. Da deren Einsatz jedoch die Kenntnis des temperaturabhängigen Emissionsgrades erfordert, wurden faseroptische Sensoren aus regenerierten Faser-Bragg-Gittern entwickelt, die die Infrarot-Thermografie für reaktive Partikel befähigen können.

Mittels der Entwicklung der Syntheseroute und des Versuchsaufbaus wurden die Voraussetzungen geschaffen, um das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten bewerten zu können. Untersucht wurden Pulverschüttungen aus synthetisierten Kern-Hülle-Partikeln sowie aus lamellaren Partikeln, welche im Maximum des elektrischen Feldes aktiviert wurden. Es kann abgeleitet werden, dass die wichtigste Interaktion der Mikrowellen

mit den reaktiven Partikeln ohmsche Verluste sind. Darüber hinaus entstehen elektrische Potenzialdifferenzen durch Kavitäten der Pulverschüttung und an deren Rändern. Diese führen zu Entladungen in Form von Lichtbögen, welche die Reaktion ebenfalls initiieren. Durch die Infrarot-Thermografie-Aufnahmen (1 kHz) wurde deutlich, dass der Reaktionsbeginn stets mit der Bildung mehrerer Hotspots einhergeht, welche sich bevorzugt entlang der elektrischen Feldlinien bilden. Im Falle der lamellaren Partikel waren die Hotspots die Ausgangspunkte für selbstfortschreitende Reaktionsfronten. Auf diese Weise wurden maximale Reaktionstemperaturen von 1518 ± 55 K in weniger als 0,5 s erreicht. Jedoch enthalten die lamellaren Partikel $2,3 \pm 0,1$ wt.-% Magnesium, wodurch die Aktivierung und die Festkörperreaktion beschleunigt worden sein könnten. Bei den Kern-Hülle-Partikeln erfolgte eine langsamere Aktivierung und Reaktion. Die von den Hotspots ausgehenden Reaktionsfronten waren nur lokal selbsterhaltend. Die Ausbildung der maximalen Reaktionstemperaturen von 1359 ± 67 K bzw. 1321 ± 57 K für einen Stoffmengenanteil des Nickels von 40 bis 50 at.-% bzw. 60 bis 70 at.-% nahm mehrere Sekunden in Anspruch. Der Vergleich der zeitlichen Verläufe der vor- und rücklaufenden Mikrowellen ermöglicht ferner die genaue Bestimmung des Reaktionsbeginns und -endes sowie der absorbierten Leistung. Für den Großteil der untersuchten reaktiven Partikel wurden weniger als 170 W zur Reaktionsaktivierung benötigt.

Abschließend wurden die grundlagen- und nutzenorientierten Forschungsarbeiten vereint und auf deren Basis dargelegt, welche Möglichkeiten und Einschränkungen für das Fügen durch Schweißen, Löten und Kleben mittels reaktiver Partikel und Mikrowellen resultieren. Als Anwendungsbeispiel wurden lamellare Partikel erstmals als Wärmequelle in Klebstoffen eingesetzt und ein Fügeverbund aus Polypropylen hergestellt. Im Bezug auf die Aushärtung des gewählten Epoxidharzklebstoffes und die Verbundherstellung zeigte sich, dass beide beschleunigt werden können, wodurch eine wirtschaftlichere Fertigung möglich wird. Eine technologische Bewertung dieser neuartigen Fügetechnologie ergab, dass die Technologiereife trotz des technologischen Mehrwerts noch als gering einzustufen ist. Dennoch wurde durch eine Technologiepotenzialanalyse deutlich, dass reaktive Partikel und Mikrowellen in der Automobilindustrie, der Luft- und Raumfahrttechnik sowie der Mikroelektronik verwendet werden können. Zudem sind auch im Bereich des Recyclings zukunftsfähige Einsatzmöglichkeiten zu sehen.

Zusammenfassend wurde mit der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit ein Beitrag dazu geleistet, eine Fügetechnologie zu befähigen, indem fundamentales Prozessverständnis generiert wurde. Dieses soll es ermöglichen, das Fügen mittels reaktiver Partikel und Mikrowellen zu einer Innovation in der Fügetechnik werden zu lassen.

9.2 Ausblick

Zur gezielten Weiterentwicklung und Steigerung der Technologiereife dieser neuen Füge-technologien bedarf es anknüpfender Forschungsarbeiten. Wichtige Handlungsfelder ergeben sich in den Bereichen *chemische Synthese*, *Aktivierung mittels Mikrowellen*, *System- und Messtechnik* und *Einsatz in einem industriellen Umfeld*.

Durch Voruntersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass sich die entwickelte chemische Syntheseroute für Aluminiumpartikel unterschiedlicher Größen eignet. Im Hinblick auf eine großtechnische Produktion verschiedener Kern-Hülle-Partikel ist ein Scale-up der Vorbehandlung und der Vernickelung vorzunehmen. Da die Syntheseroute als robuster Prozess ausgelegt wurde, stellen die angegebenen Konzentrationen der Bestandteile des Elektrolyten Richtwerte dar, welche innerhalb eines Prozessfensters variiert werden können. Dies vereinfacht die prozesssichere Nachdosierung des Nickelsalzes sowie des Reduktionsmittels, um die Standzeit (MTO) des Elektrolyten zu erhöhen. Grundsätzlich muss berücksichtigt werden, dass durch die Oxidation des Reduktionsmittels Hydrazin Wasserstoff entsteht, welcher ein Sicherheitsrisiko darstellt. Außerdem können auch (oxidierte) Aluminiumpartikel mit Wasser in einer stark exothermen Reaktion unter der Bildung von Wasserstoff reagieren. Weiterhin sollte sichergestellt werden, dass sich keine Anreicherungen durch Fällungsreaktionen im Elektrolyt bilden, welche die Reinheit des abgeschiedenen Nickels beeinflussen würden.

Bezüglich der Aktivierung der reaktiven Partikel gilt es zu klären, wie die Entstehung von Entladungen in Form von Funken und Lichtbögen weiter reduziert werden kann. Eine mögliche Lösung wäre der Einsatz von Stickstoff, da dieser Luft aufgrund der höheren Ionisierungsenergie vorzuziehen ist. Allerdings erhöht dies signifikant den Aufwand für die erforderliche System- und Messtechnik des Versuchsaufbaus sowie die Investitionskosten für eine Produktionsanlage. Weiterhin empfiehlt sich eine Reaktionsinitiierung bei niedrigen Leistungen, da auf diese Weise die Wahrscheinlichkeit des Auftretens sowie die Stärke der Lichtbögen geringer als bei hohen Leistungen sind. Um weiteres Prozessverständnis für die Interaktionen von Mikrowellen mit reaktiven Partikeln zu generieren, könnte zukünftig ein Netzwerkanalysator in den Versuchsaufbau integriert werden. Dieser gäbe Aufschluss über die Phasenlage der Mikrowellen und wäre für eine kürzere Impedanzanpassung zielführend. Zudem wäre, insbesondere für sehr schnelle Reaktionen, ein angepasstes Steuerungskonzept für das Netzteil gewinnbringend, welches die Leistung schneller und nicht stufenartig erhöht.

Weiterhin wurde mittels der verwendeten System- und Messtechnik und deren Befähigung dargelegt, dass RFBG-Sensoren eine vielversprechende Temperaturmessmethode für reaktive Partikel im Umfeld von Mikrowellen darstellen. Allerdings wurde auch deutlich, dass noch eine maßgebliche Anpassung der RFBG-Sensoren sowie der Auswerteelektronik und der darin hinterlegten Algorithmen notwendig ist. Diese Weiterentwicklungen müssen der präziseren Erfassung der im Verlauf der exothermen Reaktion auftretenden Temperaturen dienen. Ferner bieten RFBG-Sensoren die Möglichkeit, die Emissionsgrade von reaktiven Partikeln und Pulvermischungen zu ermitteln. Diese Messmethodik wird auch für andere Forschungsarbeiten, wie beispielsweise im Bereich der additiven Fertigung, als äußerst nutzbringend bewertet. Zudem könnten die RFBG nach der Reaktion im Fügeverbund verbleiben und zur Überwachung der im Betrieb auftretenden Temperatur- und Dehnungsänderungen eingesetzt werden.

Als wichtige Vorarbeit für den Einsatz reaktiver Partikel in einem industriellen Umfeld bedarf es simulativer Forschungsarbeiten. Diese sollten die Interaktion der Mikrowellen mit den Nickel-Hüllen, den Aluminium-Kernen sowie den Nickel- und Aluminium-Lamellen abbilden. Dabei ist es wichtig, dass die jeweiligen Oxidschichten berücksichtigt werden. Ferner könnte mittels fundierter Simulationen die Positionierung der reaktiven Partikel, der Fügepartner und der Spannvorrichtungen innerhalb des Monomodens-Applikators verbessert werden, indem Kenntnisse über die Feldverdichtung und die Phasenlage gewonnen werden. Dies würde eine energieeffizientere Prozessführung und folglich eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit ermöglichen.

Für das Fügen mittels reaktiver Partikel wird das Kaltgasspritzen als Applikationsmethode als vielversprechend erachtet. Allerdings gilt es zu klären, wie eine sichere Handhabung der metallischen Pulverwerkstoffe im industriellen Maßstab erfolgen kann, um Staubexplosionen auszuschließen und die exotherme Reaktion erst nach dem Auftrag auf den Fügepartner zu initiieren. Weiterhin fehlt es noch an Informationen über die Langzeitstabilität von reaktiven Partikeln. Zudem müssen wichtige Fügeparameter, wie die Haltezeit oder die Druckaufbringung, identifiziert und deren Einfluss auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften des Fügeverbunds erforscht werden. In einer hoch automatisierten Produktion wären ein Fließbandprozess denkbar oder ein Magnetron, welches an einem Industrieroboter befestigt ist, um gezielt Mikrowellen in die Fügezonen einzubringen und eine Fließfertigung mit niedrigen Taktzeiten zu ermöglichen. Im Hinblick auf eine nachhaltige und ressourceneffiziente Produktion sollte darüber hinaus untersucht und evaluiert werden, wie reaktive Partikel in Recycling-Anwendungen genutzt werden können.

Literatur

ABELE & REINHART 2011

Abele, E.; Reinhart, G.: Zukunft der Produktion: Herausforderungen, Forschungsfelder, Chancen. München: Carl Hanser Verlag, 2011. ISBN: 978-3-446-42595-8.

ADAMS 2015

Adams, D. P.: Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review. In: Thin Solid Films 576 (2015), S. 98–128.

AGARWALA & AGARWALA 2003

Agarwala, R. C.; Agarwala, V.: Electroless alloy/composite coatings: A review. In: Sadhana 28 (2003) 3-4, S. 475–493.

ALTENPOHL & ZEIGER 1965

Altenpohl, D.; Zeiger, Z.: Korrosion. In: Altenpohl, D. (Hrsg.): Aluminium und Aluminiumlegierungen. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Berlin: Springer-Verlag, 1965, S. 840–890, ISBN: 978-3-662-30245-3.

ANDRESEN 2017

Andresen, A.: Galvanotechnische Herstellung von reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln als Wärmequelle für das thermische Fügen. Semesterarbeit (Inventarnr.: 2017/32536): Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften der Technischen Universität München. München, 2017.

ANDRZEJAK ET AL. 2007

Andrzejak, T. A.; Shafirovich, E.; Varma, A.: Ignition mechanism of nickel-coated aluminum particles. In: Combustion and Flame 150 (2007) 1-2, S. 60–70.

ANDRZEJAK ET AL. 2008

Andrzejak, T. A.; Shafirovich, E.; Varma, A.: Ignition of iron-coated and nickel-coated aluminum particles under normal- and reduced-gravity conditions. In: Journal of Propulsion and Power 24 (2008) 4, S. 805–813.

Literatur

ARDILIO & LAIB 2008

Ardilio, A.; Laib, S.: Technologiepotenzialanalyse – Vorgehensweise zur Identifikation von Entwicklungspotenzialen neuer Technologien. In: Bullinger, H.-J. (Hrsg.): Fokus Technologie. München: Carl Hanser Verlag, 2008, S. 175–218, ISBN: 978-3-446-41793-9.

ATKINS & PAULA 2012

Atkins, P. W.; Paula, J. de: Physikalische Chemie. 4. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2012. ISBN: 978-3-527-31546-8.

BAEHR & KABELAC 2012

Baehr, H. D.; Kabelac, S.: Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen. 15. Auflage. Berlin: Springer Vieweg, 2012. ISBN: 978-3-642-24161-1.

BÁLAZ 2008

Bálaz, P.: Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. 1. Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 2008. ISBN: 978-3-540-74855-7.

BARKER 1981

Barker, B. D.: Electroless deposition of metals. In: Surface Technology 12 (1981) 1, S. 77–88.

BATTEZZATI ET AL. 1999

Battezzati, L.; Pappalepore, P.; Durbiano, F.; Gallino, I.: Solid state reactions in Al/Ni alternate foils induced by cold rolling and annealing. In: Acta Materialia 47 (1999) 6, S. 1901–1914.

BAUR ET AL. 2013

Baur, E.; Brinkmann, S.; Osswald, T. A.; Schmachtenberg, E.: Saechtling Kunststoff Taschenbuch. 31. Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2013. ISBN: 978-3-446-43442-4.

BECK 2018

Beck, Y.: Untersuchung der Wirkzusammenhänge zwischen den Einflussgrößen eines stromlosen Beschichtungsverfahrens zur Synthese von reaktiven Nickel-Aluminium-Partikeln. Masterarbeit (Inventarnr.: 2018/40436): Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften der Technischen Universität München. München, 2018.

BERNARD & GAFFET 2001

Bernard, F.; Gaffet, E.: Mechanical alloying in SHS research. In: International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis 10 (2001) 2, S. 109–132.

BERNHARD 2004

Bernhard, F.: Technische Temperaturmessung: Physikalische und meßtechnische Grundlagen, Sensoren und Meßverfahren, Meßfehler und Kalibrierung. Berlin: Springer-Verlag, 2004. ISBN: 978-3-642-62344-8.

BERNHARD 2014

Bernhard, F.: Handbuch der Technischen Temperaturmessung. 2. Auflage. Berlin: Springer Vieweg, 2014. ISBN: 978-3-642-24505-3.

BILIK 2007

Bilik, V.: Power transmission in microwave systems. Bratislava: S-TEAM Lab, 2007.

BIMSCHV 2013

Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz: Sechszwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Berlin, 08/2013.

BINNEWIES ET AL. 2016

Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; Schmidt, P.; Willner, H.; Rayner-Canham, G.: Komplexreaktionen. In: Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; Schmidt, P.; Willner, H.; Rayner-Canham, G. (Hrsg.): Allgemeine und Anorganische Chemie. Berlin: Springer Spektrum, 2016, S. 323–352, ISBN: 978-3-662-45067-3.

BISWAS & ROY 2004

Biswas, A.; Roy, S. K.: Comparison between the microstructural evolutions of two modes of SHS of NiAl: Key to a common reaction mechanism. In: Acta Materialia 52 (2004) 2, S. 257–270.

BJERRUM ET AL. 1957

Bjerrum, J.; Schwarzenbach, G.; Sillén, L. G.: Stability constants of metal-ion complexes with solubility products of inorganic substances: Part 1: Organic ligands. London: The Chemical Society, 1957.

BLANCA ET AL. 2017

Blanca, M. J.; Alarcón, R.; Arnau, J.; Bono, R.; Bendayan, R.: Non-normal data: Is ANOVA still a valid option? In: Psicothema 29 (2017) 4, S. 552–557.

Literatur

BLESSING & CHAKRABARTI 2009

Blessing, L. T. M.; Chakrabarti, A.: DRM, a Design Research Methodology. London: Springer-Verlag, 2009. ISBN: 978-1-84882-587-1.

BOCANEGRA ET AL. 2007

Bocanegra, P. E.; Chauveau, C.; Gökalp, I.: Experimental studies on the burning of coated and uncoated micro and nano-sized aluminium particles. In: *Aerospace Science and Technology* 11 (2007) 1, S. 33–38.

BOROMEI ET AL. 2010

Boromei, I.; Casagrande, A.; Tarterini, F.; Poli, G.; Veronesi, P.; Rosa, R.: Ni-Al-Ti coatings obtained by microwave assisted SHS: Oxidation behaviour in the 750-900°C range. In: *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 11, S. 1793–1799.

BOUDJAHM ET AL. 2004

Boudjahem, A.-G.; Monteverdi, S.; Mercy, M.; Bettahar, M. M.: Study of support effects on the reduction of Ni^{2+} ions in aqueous hydrazine. In: *Langmuir* 20 (2004) 1, S. 208–213.

BOWEN & DERBY 1995

Bowen, C. R.; Derby, B.: Finite-difference modelling of self-propagating high-temperature synthesis of materials. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995) 10, S. 3903–3913.

BOYD ET AL. 2012

Boyd, E.; Houim, R.; Kuo, K. K.: Ignition and combustion of nickel coated and uncoated aluminum particles in hot post-flame environment. In: *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion* 11 (2012) 1, S. 1–16.

BRAMSON 1968

Bramson, M. A.: *Infrared radiation: A handbook for applications*. New York: Springer Science+Business Media, 1968. ISBN: 978-1-4757-0911-7.

BREITER ET AL. 1990

Breiter, A. L.; Mal'tsev, V. M.; Popov, E. I.: Means of modifying metallic fuel in condensed systems. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 26 (1990) 1, S. 86–92.

BROUSSEAU ET AL. 2010

Brousseau, E.; Barton, R.; Dimov, S.; Bigot, S.: A methodology for evaluating the technological maturity of micro and nano fabrication processes. In: Ratchev, S. (Hrsg.): Precision assembly technologies and systems: International precision assembly seminar. Chamonix, 14.-17.02.2010. Berlin: Springer, 2010, S. 329–336, ISBN: 978-3-642-11597-4.

BRUGGER 1984

Brugger, R.: Die galvanische Vernicklung: Glanz- und Halbglanzvernicklung, Korrosionsfragen, Dickvernicklung, Nickelgalvanoplastik und Dispersionsschichten. 2. Auflage. Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag, 1984. ISBN: 3-87-480009-1.

BUCHELNIKOV ET AL. 2008

Buchelnikov, V. D.; Louzguine-Luzgin, D. V.; Xie, G.; Li, S.; Yoshikawa, N.; Sato, M.; Anzulevich, A. P.; Bychkov, I. V.; Inoue, A.: Heating of metallic powders by microwaves: Experiment and theory. In: Journal of Applied Physics 104 (2008) 11, S. 113505-1–113505-10.

BUNKER ET AL. 2002

Bunker, B. C.; Nelson, G. C.; Zavadil, K. R.; Barbour, J. C.; Wall, F. D.; Sullivan, J. P.; Windisch, C. F.; Engelhardt, M. H.; Baer, D. R.: Hydration of passive oxide films on aluminum. In: The Journal of Physical Chemistry B 106 (2002) 18, S. 4705–4713.

BYKOV ET AL. 2001

Bykov, Y. V.; Rybakov, K. I.; Semenov, V. E.: High-temperature microwave processing of materials. In: Journal of Physics D: Applied Physics 34 (2001) 13, S. R55–R75.

CAMMAROTA ET AL. 2009

Cammarota, G. P.; Casagrande, A.; Poli, G.; Veronesi, P.: Ni–Al–Ti coatings obtained by microwave assisted SHS: Effect of annealing on microstructural and mechanical properties. In: Surface and Coatings Technology 203 (2009) 10-11, S. 1429–1437.

CANNING ET AL. 2009

Canning, J.; Bandyopadhyay, S.; Stevenson, M.; Biswas, P.; Fenton, J.; Aslund, M.: Regenerated gratings. In: Journal of the European Optical Society: Rapid Publications 4 (2009), S. 09052-1–09052-7.

Literatur

CARRIER 2016

Carrier, M.: Zum Verhältnis von Anwendungs- und Grundlagenforschung. In: Kollmann, F. G.; Carrier, M. (Hrsg.): Zum Verhältnis von Grundlagen- und Anwendungsforschung. Stuttgart: Franz Steiner Verlag, 2016, S. 7–18, ISBN: 978-3-515-11496-7.

CARTER 1990

Carter, R. G.: Electromagnetic waves: Microwave components and devices. 1. Auflage. London: Chapman and Hall, 1990. ISBN: 978-0-412-34190-8.

CHABEREK & MARTELL 1959

Chaberek, S.; Martell, A. E.: Organic sequestering agents: A discussion of the chemical behavior and application of metal chelate compounds in aqueous systems. New York: John Wiley & Sons, 1959.

CHEN ET AL. 2011

Chen, H.-L.; Doernberg, E.; Svoboda, P.; Schmid-Fetzer, R.: Thermodynamics of the Al₃Ni phase and revision of the Al–Ni system. In: Thermochemica Acta 512 (2011) 1-2, S. 189–195.

CHENG ET AL. 2009a

Cheng, J. L.; Hng, H. H.; Ng, H. Y.; Soon, P. C.; Lee, Y. W.: Deposition of nickel nanoparticles onto aluminum powders using a modified polyol process. In: Materials Research Bulletin 44 (2009) 1, S. 95–99.

CHENG ET AL. 2009b

Cheng, J. L.; Hng, H. H.; Ng, H. Y.; Soon, P. C.; Lee, Y. W.: Improved thermal properties of Al powders coated with submicron-sized hollow nickel particles. In: Journal of Materials Research 24 (2009) 10, S. 3220–3225.

CHENG ET AL. 2001

Cheng, J.; Roy, R.; Agrawal, D.: Experimental proof of major role of magnetic field losses in microwave heating in metal and metallic composites. In: Journal of Materials Science Letters 20 (2001) 17, S. 1561–1563.

CHENG ET AL. 2002

Cheng, J.; Roy, R.; Agrawal, D.: Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields. In: Materials Research Innovations 5 (2002) 3-4, S. 170–177.

CHERRADI ET AL. 1994

Cherradi, A.; Desgardin, G.; Provost, J.; Raveau, B.: Electric and magnetic field contribution to the microwave sintering of ceramics. In: Waser, R.; Hoffmann, S.; Bonnenberg, D.; Hoffmann, C. (Hrsg.): *Electroceramics IV - Volume II*. Aachen: Augustinus-Buchhandlung, 1994, S. 1219–1224, ISBN: 3-86-073287-0.

CHIOU & HU 1994

Chiou, W.-C.; Hu, C.-T.: High-performance Ni_3Al synthesized from composite powders. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 25 (1994) 5, S. 985–992.

CHRIFI-ALAOUI ET AL. 2004

Chrifi-Alaoui, F. Z.; Nassik, M.; Mahdouk, K.; Gachon, J. C.: Enthalpies of formation of the Al–Ni intermetallic compounds. In: *Journal of Alloys and Compounds* 364 (2004) 1-2, S. 121–126.

CLARK & SUTTON 1996

Clark, D. E.; Sutton, W. H.: Microwave processing of materials. In: *Annual Review of Materials Science* 26 (1996) 1, S. 299–331.

CLARK ET AL. 1991

Clark, D. E.; Ahmad, I.; Dalton, R. C.: Microwave ignition and combustion synthesis of composites. In: *Materials Science and Engineering A* 144 (1991) 1-2, S. 91–97.

COLLINS 1948

Collins, G. B.: *Microwave magnetrons*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1948.

COLOMBINI ET AL. 2012

Colombini, E.; Rosa, R.; Veronesi, P.; Cavallini, M.; Poli, G.; Leonelli, C.: Microwave ignited combustion synthesis as a joining technique for dissimilar materials: Modeling and experimental results. In: *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 21 (2012) 1, S. 25–31.

COUCH & BRENNER 1952

Couch, D. E.; Brenner, A.: A hydride bath for the electrodeposition of aluminum. In: *Journal of the Electrochemical Society* 99 (1952) 6, S. 234–244.

Literatur

CRANE ET AL. 2014

Crane, C. A.; Pantoya, M. L.; Weeks, B. L.; Saed, M.: The effects of particle size on microwave heating of metal and metal oxide powders. In: Powder Technology 256 (2014), S. 113–117.

CRIDER 1982

Crider, J. F.: Self-propagating high temperature synthesis: A soviet method for producing ceramic materials. In: Buckley, J. D.; Packer, C. M.; Gebhardt, J. J. (Hrsg.): Proceedings of the 6th annual conference on composite and advanced ceramic materials: 6th Annual conference on composite and advanced ceramic materials. Cocoa Beach, 17.-21.01.1982. Columbus: The American Ceramic Society, 1982, S. 519–528.

CUENCA ET AL. 2020

Cuenca, J. A.; Mandal, S.; Morgan, D. J.; Snowball, M.; Porch, A.; Williams, O. A.: Dielectric spectroscopy of hydrogen-treated hexagonal boron nitride ceramics. In: ACS Applied Electronic Materials 2 (2020) 5, S. 1193–1202.

CUI ET AL. 2011

Cui, Q.; Sha, Y.; Chen, J.; Gu, Z.: Galvanic synthesis of hollow non-precious metal nanoparticles using aluminum nanoparticle template and their catalytic applications. In: Journal of Nanoparticle Research 13 (2011) 10, S. 4785–4794.

CZESLIK ET AL. 2010

Czeslik, C.; Seemann, H.; Winter, R.: Basiswissen Physikalische Chemie. 4. Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2010. ISBN: 978-3-8348-0937-7.

DALTON ET AL. 1990

Dalton, R. C.; Ahmad, I.; Clark, D. E.: Combustion synthesis using microwave energy. In: Schioler, L. J. (Hrsg.): 14th Annual conference on composites and advanced ceramic materials. Cocoa Beach, 14.-17.01.1990. Westerville: The American Ceramic Society, 1990, S. 1729–1742.

DELO 2014

DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA: DELO und Böllhoff bringen Leichtbau-Fügeverfahren auf den Markt <<https://www.delo.de/presse/pressemitteilungen/pressemitteilung/delo-und-boellhoff-bringen-leichtbau-fuegeverfahren-auf-den-markt/>> – 15.09.2020.

DELO 2020

DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA: Kleben im Automobil <<https://www.delo.de/news/branchen/automotive/kleben-im-automobil/>> – 24.07.2020.

DENG ET AL. 2007

Deng, Z.-Y.; Ferreira, J. M. F.; Tanaka, Y.; Ye, J.: Physicochemical mechanism for the continuous reaction of γ -Al₂O₃-modified aluminum powder with water. In: Journal of the American Ceramic Society 90 (2007) 5, S. 1521–1526.

DETLEFSEN & SIART 2012

Detlefsen, J.; Siart, U.: Grundlagen der Hochfrequenztechnik. 4. Auflage. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012. ISBN: 978-3-486-71623-8.

DEY 2003

Dey, G. K.: Physical metallurgy of nickel aluminides. In: Sadhana 28 (2003) 1-2, S. 247–262.

DI BARI 2010

Di Bari, G. A.: Electrodeposition of nickel. In: Schlesinger, M.; Paunovic, M. (Hrsg.): Modern electroplating. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010, S. 79–114, ISBN: 978-0-470-60263-8.

DIN 1319-1

DIN 1319-1: Grundlagen der Meßtechnik: Teil 1: Grundbegriffe. Berlin: Beuth Verlag, 01/1995.

DIN 1324-1

DIN 1324-1: Elektromagnetisches Feld – Teil 1: Zustandsgrößen. Berlin: Beuth Verlag, 05/2017.

DIN 1324-2

DIN 1324-2: Elektromagnetisches Feld – Teil 2: Materialgrößen. Berlin: Beuth Verlag, 05/1988.

DIN 8580

DIN 8580: Fertigungsverfahren: Begriffe, Einteilung. Berlin: Beuth Verlag, 09/2003.

Literatur

DIN EN 1465

DIN EN 1465: Klebstoffe – Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungskle-
bungen. Berlin: Beuth Verlag, 07/2009.

DIN EN 55011

DIN EN 55011: Industrielle, wissenschaftliche und medizinische Geräte – Funkstörun-
gen – Grenzwerte und Messverfahren. Berlin: Beuth Verlag, 05/2018.

DIN EN 60519-6

DIN EN 60519-6: Sicherheit in Elektrowärmeanlagen und Anlagen für elektroma-
gnetische Bearbeitungsprozesse: Teil 6: Sicherheitsanforderungen für Mikrowellen-
Erwärmungseinrichtungen. Berlin: Beuth Verlag, 04/2018.

DIN EN ISO 8044

DIN EN ISO 8044: Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe. Berlin:
Beuth Verlag, 08/2020.

DIN ISO 7619-1

DIN ISO 7619-1: Elastomere oder thermoplastische Elastomere – Bestimmung der Ein-
dringhärte: Teil 1: Durometer-Verfahren (Shore-Härte). Berlin: Beuth Verlag, 02/2012.

DINI & CORONADO 1967

Dini, J. W.; Coronado, P. R.: Thick nickel deposits of high purity by electroless methods.
In: *Plating* 54 (1967), S. 385–390.

DJOKIĆ 2002

Djokić, S. S.: Electroless deposition of metals and alloys. In: Conway, B. E.; White, R. E.
(Hrsg.): *Modern aspects of electrochemistry*. Boston: Kluwer Academic Publishers,
2002, S. 51–133, ISBN: 0-306-46776-3.

DOBRINSKI ET AL. 2010

Dobrinski, P.; Krakau, G.; Vogel, A.: *Physik für Ingenieure*. 12. Auflage. Wiesbaden:
Vieweg+Teubner, 2010. ISBN: 978-3-8348-0580-5.

DOLUKHANYAN 1997

Dolukhanyan, S. K.: Synthesis of novel compounds by hydrogen combustion. In: *Journal
of Alloys and Compounds* 253-254 (1997), S. 10–12.

DONACHIE & DONACHIE 2008

Donachie, M. J.; Donachie, S. J.: Superalloys: A technical guide. 2. Auflage. Materials Park: ASM International, 2008. ISBN: 0-87170-749-7.

DRECHSLER & KIRMES 2016

Drechsler, K.; Kirmes, S.: Ressourceneffizienz der Fügeverfahren: VDI ZRE Publikationen: Kurzanalyse Nr. 16. Berlin: VDI Zentrum Ressourceneffizienz, 2016.

EDLER 2018

Eidler, F.: Arbeitsgruppenleiter Arbeitsgruppe 7.41 (Thermoelektrik) der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt. Korrespondenz vom 27.08.2018 zum Einsatz von Thermoelementen im Umfeld elektromagnetischer Strahlung.

EHRENSPIEL & MEERKAMM 2009

Ehrlenspiel, K.; Meerkamm, H.: Integrierte Produktentwicklung: Denkabläufe, Methodeinsatz, Zusammenarbeit. München: Carl Hanser Verlag, 2009. ISBN: 978-3-446-44908-4.

FANG 2018

Fang, V.: Untersuchung der Wirkzusammenhänge eines Prozesses zur stromlosen Nickelabscheidung zur Herstellung von reaktiven Kern-Hülle-Strukturen. Masterarbeit (Inventarnr.: 2018/42706): Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften der Technischen Universität München. München, 2018.

FRITZ ET AL. 2011

Fritz, G. M.; Joress, H.; Weihs, T. P.: Enabling and controlling slow reaction velocities in low-density compacts of multilayer reactive particles. In: Combustion and Flame 158 (2011) 6, S. 1084–1088.

FULLER 1974

Fuller, A. J. B.: Mikrowellen: Lehrbuch für Studenten der Elektrotechnik und Physik höherer Semester. Braunschweig: Friedr. Vieweg + Sohn Verlag, 1974. ISBN: 978-3-322-84069-1.

FURST ET AL. 1965

Furst, A.; Berlo, R. C.; Hooton, S.: Hydrazine as a reducing agent for organic compounds (catalytic hydrazine reductions). In: Chemical Reviews 65 (1965) 1, S. 51–68.

Literatur

GAIDA 2012

Gaida, B.: Einführung in die Galvanotechnik: Grundlagen der chemischen, elektrochemischen, physikalischen und elektrotechnischen Begriffe. 10. Auflage. Bad Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag, 2012. ISBN: 978-3-87480-266-6.

GAWRILOV 1974

Gawrilov, G. G.: Chemische (stromlose) Vernicklung. Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag, 1974.

GEDEVANISHVILI ET AL. 1999

Gedevanishvili, S.; Agrawal, D.; Roy, R.: Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloys. In: Journal of Materials Science Letters 18 (1999) 9, S. 665–668.

GLASSMAN ET AL. 2015

Glassman, I.; Yetter, R. A.; Glumac, N. G.: Combustion. 5. Auflage. Waltham: Academic Press, 2015. ISBN: 978-0-12-407913-7.

GOLDSCHMIDT 1914a

Goldschmidt, H.: Über ein neues Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen und zur Darstellung von schwer schmelzbaren, kohlestofffreien [sic] Metallen. In: Goldschmidt, H. (Hrsg.): Gesammelte Veröffentlichungen. Berlin: Springer-Verlag, 1914, S. 5–11, ISBN: 978-3-662-32966-5.

GOLDSCHMIDT 1914b

Goldschmidt, H.: Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen durch Verbrennen von Aluminium und einige Anwendungen desselben in der Technik. In: Goldschmidt, H. (Hrsg.): Gesammelte Veröffentlichungen. Berlin: Springer-Verlag, 1914, S. 90–101, ISBN: 978-3-662-32966-5.

GROHMANN ET AL. 2019a

Grohmann, S.; Lindner, M.; Langhans, G.; Roths, J.; Zäh, M. F.: Characterisation of the activation and reaction behaviour and determination of the emissivity of reactive nickel-aluminium particles with regenerated fibre Bragg gratings. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 480 (2019), S. 1–9.

GROHMANN ET AL. 2019b

Grohmann, S.; Friedrich, M.; Zäh, M. F.: Joining composite materials with reactive nickel-aluminium particles as an innovative additive in epoxy-based adhesives. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 480 (2019), S. 1–10.

GROHMANN ET AL. 2020

Grohmann, S.; Langhans, G.; Reindl, A.; Sidarava, V.; Zäh, M. F.: Investigation of reactive bimetallic Ni-Al particles as a heat source for microwave-assisted joining. In: Journal of Materials Processing Technology 282 (2020), S. 1–9.

GU ET AL. 2013

Gu, Z.; Cui, Q.; Chen, J.; Buckley, J.; Ando, T.; Erdeniz, D.; Wong, P.; Hadjiafxenti, A.; Epaminonda, P.; Gunduz, I. E.; Rebholz, C.; Doumanidis, C. C.: Fabrication, characterization and applications of novel nanoheater structures. In: Surface and Coatings Technology 215 (2013), S. 493–502.

GUDE ET AL. 2017

Gude, M.; Meschut, G.; Zäh, M. F.; Lieberwirth, H.: FOREL - Forschungs- und Technologiezentrum für ressourceneffiziente Leichtbaustrukturen der Elektromobilität: Initiierungsphase 2013-2017. Dresden, 2017.

GUNDUZ ET AL. 2014

Gunduz, I. E.; Kyriakou, A.; Vlachos, N.; Kyratsi, T.; Doumanidis, C. C.; Son, S.; Rebholz, C.: Spark ignitable Ni–Al ball-milled powders for bonding applications. In: Surface and Coatings Technology 260 (2014), S. 396–400.

GUPTA & LEONG 2007

Gupta, M.; Leong, E. W. W.: Microwaves and metals. Singapore: John Wiley & Sons, 2007. ISBN: 978-0-470-82272-2.

GUSTRAU 2011

Gustrau, F.: Hochfrequenztechnik: Grundlagen der mobilen Kommunikationstechnik. 1. Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2011. ISBN: 978-3-446-42588-0.

HAAG ET AL. 2006

Haag, S.; Burgard, M.; Ernst, B.: Pure nickel coating on a mesoporous alumina membrane: Preparation by electroless plating and characterization. In: Surface and Coatings Technology 201 (2006) 6, S. 2166–2173.

Literatur

HABENICHT 2009a

Habenicht, G.: Applied adhesive bonding: A practical guide for flawless results. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2009. ISBN: 978-3-527-32014-1.

HABENICHT 2009b

Habenicht, G.: Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen. 6. Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 2009. ISBN: 978-3-540-85264-3.

HABISREUTHER ET AL. 2015

Habisreuther, T.; Elsmann, T.; Pan, Z.; Graf, A.; Willsch, R.; Schmidt, M. A.: Sapphire fiber Bragg gratings for high temperature and dynamic temperature diagnostics. In: Applied Thermal Engineering 91 (2015), S. 860–865.

HADJIAFXENTI ET AL. 2013

Hadjiafxenti, A.; Gunduz, I. E.; Kyratsi, T.; Doumanidis, C. C.; Rebholz, C.: Exothermic reaction characteristics of continuously ball-milled Al/Ni powder compacts. In: Vacuum 96 (2013), S. 73–78.

HAEFER 1987

Haefer, R. A.: Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie: Teil I: Beschichtungen von Oberflächen. Berlin: Springer-Verlag, 1987. ISBN: 978-3-642-82835-5.

HAHMA ET AL. 2006

Hahma, A.; Gany, A.; Palovuori, K.: Combustion of activated aluminum. In: Combustion and Flame 145 (2006) 3, S. 464–480.

HANSBAUER 2017

Hansbauer, F.: Herstellung reaktiver Nickel-Aluminium-Mikropartikel für das thermische Fügen mittels eines stromlosen Beschichtungsverfahrens. Semesterarbeit (Inventarnr.: 2017/36428): Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften der Technischen Universität München. München, 2017.

HANYALOGLU ET AL. 2001

Hanyaloglu, S. C.; Aksakal, B.; McColm, I. J.: Reactive sintering of electroless nickel-plated aluminum powders. In: Materials Characterization 47 (2001) 1, S. 9–16.

HAUG 2019

Haug, S.: Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Mathematische Statistik der Technischen Universität München. Korrespondenz vom 02.12.2019 zur Auswertung ordinalskaliertes, abhängiger Variablen.

HAYNES 2017

Haynes, W. M.: CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data. 97. Auflage. Boca Raton: CRC Press, 2017. ISBN: 978-1-4987-5429-3.

HEDDERICH 2016

Hedderich, J.: Angewandte Statistik: Methodensammlung mit R. 15. Auflage. Berlin: Springer Spektrum, 2016. ISBN: 978-3-662-45691-0.

HEGEDŰS ET AL. 2017

Hegedűs, Z.; Meka, S. R.; Mittemeijer, E. J.: In situ consolidation of ball milled metals. In: Journal of Alloys and Compounds 695 (2017), S. 721–725.

HENKEL 2020

Henkel AG & Co. KGaA: Technisches Datenblatt: LOCTITE EA 3425 <https://www.henkel-adhesives.com/ch/de/produkt/structural-adhesives/loctite_ea_3425.html> – 15.09.2020.

HENRY 2000

Henry, J. R.: Electroless (autocatalytic) plating. In: Metal Finishing 98 (2000) 1, S. 424–435.

HIEDERER 2017

Hiederer, A.: Reaktive Mikropartikel als innovative Wärmequelle für das thermische Fügen. Semesterarbeit (Inventarnr.: 201733923): Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften der Technischen Universität München. München, 2017.

HILL ET AL. 2002

Hill, D. J. T.; George, G. A.; Rogers, D. G.: A systematic study of the microwave and thermal cure kinetics of the DGEBA/DDS and DGEBA/DDM epoxy-amine resin systems. In: Polymers for Advanced Technologies 13 (2002) 5, S. 353–362.

Literatur

HILL & MELTZ 1997

Hill, K. O.; Meltz, G.: Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview. In: Journal of Lightwave Technology 15 (1997) 8, S. 1263–1276.

HIPPEL 1954

Hippel, A. von (1954): Dielectric materials and applications: Papers by twenty-two contributors. Massachusetts: The Technology Press of MIT, 1954.

HOFER ET AL. 2019

Hofer, A.; Schnell, J.; Beck, B.; Reinhart, G.: Potential-based technology planning for production companies. In: Procedia CIRP 81 (2019), S. 1400–1405.

HOLLEMAN ET AL. 2007

Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 102. Auflage. Berlin: Walter de Gruyter, 2007. ISBN: 978-3-11-017770-1.

HOLT & DUNMEAD 1991

Holt, J. B.; Dunmead, S. D.: Self-heating synthesis of materials. In: Annual Review of Materials Science 21 (1991) 1, S. 305–334.

HORNBOGEN & WARLIMONT 2015

Hornbogen, E.; Warlimont, H.: Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen. 6. Auflage. Berlin: Springer Vieweg, 2015. ISBN: 978-3-662-47952-0.

HORNBOGEN ET AL. 2012

Hornbogen, E.; Eggeler, G.; Werner, E.: Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen. 10. Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 2012. ISBN: 978-3-642-22561-1.

HU & NASH 2005

Hu, R.; Nash, P.: The enthalpy of formation of NiAl. In: Journal of Materials Science 40 (2005) 5, S. 1067–1069.

HU 2019

Hu, Y.: Bewertung des Einflusses von Mikrowellenstrahlung auf das Reaktionsverhalten verschiedener Morphologien von reaktiven Partikeln aus Nickel und Aluminium. Semesterarbeit (Inventarnr.: 2019/47919): Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften der Technischen Universität München. München, 2019.

HUANG ET AL. 2009

Huang, G.-y.; Xu, S.-m.; Xu, G.; Li, L.-y.; Zhang, L.-f.: Preparation of fine nickel powders via reduction of nickel hydrazine complex precursors. In: Transactions of Nonferrous Metals Society of China 19 (2009) 2, S. 389–393.

HUNT ET AL. 2004

Hunt, E. M.; Plantier, K. B.; Pantoya, M. L.: Nano-scale reactants in the self-propagating high-temperature synthesis of nickel aluminide. In: Acta Materialia 52 (2004) 11, S. 3183–3191.

HUNT ET AL. 2006

Hunt, E. M.; Pantoya, M. L.; Jouet, R. J.: Combustion synthesis of metallic foams from nanocomposite reactants. In: Intermetallics 14 (2006) 6, S. 620–629.

HUNTER & FOWLE 1956

Hunter, M. S.; Fowle, P.: Natural and thermally formed oxide films on aluminum. In: Journal of the Electrochemical Society 103 (1956) 9, S. 482–485.

IGNATENKO ET AL. 2009

Ignatenko, M.; Tanaka, M.; Sato, M.: Absorption of microwave energy by a spherical nonmagnetic metal particle. In: Japanese Journal of Applied Physics 48 (2009) 6, S. 067001-1–067001-6.

ISO 4587

ISO 4587: Klebstoffe – Bestimmung der Zugscherfestigkeit hochfester Überlappungsklebungen. Berlin: Beuth Verlag, 03/2003.

ITU-R V.431-8

ITU-R V.431-8: Nomenclature of the frequency and wavelength bands used in telecommunications. Genf: International Telecommunication Union, 08/2015.

JILES 1991

Jiles, D.: Introduction to magnetism and magnetic materials. 1. Auflage. London: Springer Science+Business Media, 1991. ISBN: 978-1-4615-3868-4.

JOARDAR ET AL. 2007

Joardar, J.; Pabi, S. K.; Murty, B. S.: Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying. In: Journal of Alloys and Compounds 429 (2007) 1-2, S. 204–210.

Literatur

JOHNSON & GRAHAM 2003

Johnson, H. W.; Graham, M.: High-speed signal propagation: Advanced black magic. 10. Auflage. New York: Prentice Hall PTR, 2003. ISBN: 0-13-084408-X.

KANANI 2009

Kanani, N.: Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie. 2. Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2009. ISBN: 978-3-446-41738-0.

KARIMBEIGI ET AL. 2013

Karimbeigi, A.; Zakeri, A.; Aboutaleb, M. R.; Sharifi, P.: Study on microwave synthesis and characterisation of bulk nickel aluminides. In: Materials Science and Technology 28 (2013) 1, S. 86–91.

KARK 2018

Kark, K. W.: Antennen und Strahlungsfelder: Elektromagnetische Wellen auf Leitungen, im Freiraum und ihre Abstrahlung. 7. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018. ISBN: 978-3-658-22319-9.

KIM ET AL. 2015

Kim, K. T.; Woo, J.-Y.; Choi, Y. J.; Kim, C. K.: Influence of nickel-coating on the thermal oxidation behaviors of aluminum powders. In: Journal of the Korean Institute of Metals and Materials 48 (2015) 33, S. 873–882.

KIM ET AL. 2017

Kim, K. T.; Kim, D. W.; Kim, S. H.; Kim, C. K.; Choi, Y. J.: Synthesis and improved explosion behaviors of aluminum powders coated with nano-sized nickel film. In: Applied Surface Science 415 (2017), S. 104–108.

KIM ET AL. 2018

Kim, S.; Lim, J.; Lee, S.; Jeong, J.; Yoon, W.: Study on the ignition mechanism of Ni-coated aluminum particles in air. In: Combustion and Flame 198 (2018), S. 24–39.

KOCH 1998

Koch, C.: Milling of brittle and ductile materials. In: Gauthier, M. M. (Hrsg.): Powder metal technologies and applications. Materials Park: ASM International, 1998, S. 53–66, ISBN: 0-87170-387-4.

KOVALEV ET AL. 2010

Kovalev, D. Y.; Kochetov, N. A.; Ponomarev, V. I.; Mukasyan, A. S.: Effect of mechanical activation on thermal explosion in Ni-Al mixtures. In: International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis 19 (2010) 2, S. 120–125.

LANGHANS 2018

Langhans, G. M.: Kalibrierung einer Highspeed-Infrarot-Thermographiekamera für die Bewertung der Wechselwirkungen zwischen reaktiven Partikeln und Mikrowellen. Semesterarbeit (Inventarnr.: 2018/43304): Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften der Technischen Universität München. München, 2018.

LEE 2003

Lee, B.: Review of the present status of optical fiber sensors. In: Optical Fiber Technology 9 (2003) 2, S. 57–79.

LEE ET AL. 2015

Lee, S.; Yoon, W.; Noh, K.; Lim, J.; Lee, D.; Kim, C.: Fabrication and thermophysical properties of nickel-coated aluminum powder by electroless plating. In: Albaugh, J. F. (Hrsg.): 53rd AIAA Aerospace Sciences Meeting. Kissimmee, 05.-09.01.2015. New York: Curran Associates, 2015, S. 1–9, ISBN: 978-1-62410-343-8.

LEVASHOV ET AL. 2017

Levashov, E. A.; Mukasyan, A. S.; Rogachev, A. S.; Shtansky, D. V.: Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. In: International Materials Reviews 62 (2017) 4, S. 203–239.

LEVY 1963

Levy, D. J.: Thin nickel films by hydrazine autocatalytic reduction. In: Electrochemical Technology 1 (1963) 1-2, S. 38–42.

LEWIS 1992

Lewis, D. A.: Microwave processing of polymers - an overview. In: Beatty, R. L.; Sutton, W. H.; Iskander, M. F. (Hrsg.): Materials research society symposium proceedings: Volume 269: Microwave processing of materials III. San Francisco, 27.04.-01.05.1992. New York: Curran Associates, 1992, S. 21–31.

Literatur

LIN ET AL. 2013

Lin, Y.-C.; Nepapushev, A. A.; McGinn, P. J.; Rogachev, A. S.; Mukasyan, A. S.: Combustion joining of carbon/carbon composites by a reactive mixture of titanium and mechanically activated nickel/aluminum powders. In: *Ceramics International* 39 (2013) 7, S. 7499–7505.

LINDEMANN 2009

Lindemann, U.: *Methodische Entwicklung technischer Produkte: Methoden flexibel und situationsgerecht anwenden*. 3. Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 2009. ISBN: 978-3-642-01422-2.

LIU & KUMAR 1993

Liu, C. T.; Kumar, K. S.: Ordered intermetallic alloys, Part I: Nickel and iron aluminides. In: *The Journal of the Minerals* 45 (1993) 5, S. 38–44.

LIU & NAKA 2000

Liu, W.; Naka, M.: Joining of advanced materials by combustion synthesis. In: *Transactions of JWRI* 29 (2000) 2, S. 1–10.

LOBO ET AL. 1969

Lobo, L. J. d. V.; Kinnerkar, P. S.; Ganu, G. M.; Roy, D. L.: Electroless plating of various metals on aluminium. In: *Electroplating and Metal Finishing* 22 (1969) 9, S. 21–26.

LORENSON ET AL. 1990

Lorenson, C. P.; Ball, M. D.; Herzig, R.; Shaw, H.: The microwave heating behaviour of metallic-insulator composite systems. In: Snyder, M. R.; Sutton, W. H.; Johnson, D. L.; Iskander, M. F. (Hrsg.): *Materials research society symposium proceedings: Volume 189: Microwave processing of materials II*. San Francisco, 17.-20.04.1990. New York: Cambridge University Press, 1990, S. 279–282.

MAHR 2017

Mahr, A.: *Bewertung der Wirkzusammenhänge zwischen den Einflussgrößen eines stromlosen Beschichtungsverfahrens zur Herstellung von reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln*. Semesterarbeit (Inventarnr.: 2017/35116); Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften der Technischen Universität München. München, 2017.

MAIER ET AL. 2015

Maier, H. J.; Niendorf, T.; Bürgel, R.: Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen. 5. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015. ISBN: 978-3-658-10590-7.

MALLORY 1990a

Mallory, G. O.: Composition and kinetics of electroless nickel plating. In: Mallory, G. O.; Hajdu, J. B. (Hrsg.): Electroless plating: Fundamentals and applications. New York: Noyes Publications/William Andrew Publishing, 1990, S. 57–100, ISBN: 978-0-815-51277-6.

MALLORY 1990b

Mallory, G. O.: The fundamental aspects of electroless nickel plating. In: Mallory, G. O.; Hajdu, J. B. (Hrsg.): Electroless plating: Fundamentals and applications. New York: Noyes Publications/William Andrew Publishing, 1990, S. 1–56, ISBN: 978-0-815-51277-6.

MANUKYAN ET AL. 2012

Manukyan, K. V.; Mason, B. A.; Groven, L. J.; Lin, Y.-C.; Cherukara, M.; Son, S. F.; Strachan, A.; Mukasyan, A. S.: Tailored reactivity of Ni+Al nanocomposites: Microstructural correlations. In: The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 39, S. 21027–21038.

MARTELL & HANCOCK 1996

Martell, A. E.; Hancock, R. D.: Metal complexes in aqueous solutions. Modern inorganic chemistry. New York: Plenum Press, 1996. ISBN: 0-30-645248-0.

MASON ET AL. 2015

Mason, B. A.; Sippel, T. R.; Groven, L. J.; Gunduz, I. E.; Son, S. F.: Combustion of mechanically activated Ni/Al reactive composites with microstructural refinement tailored using two-step milling. In: Intermetallics 66 (2015), S. 88–95.

MATHIEU ET AL. 1985

Mathieu, H. J.; Datta, M.; Landolt, D.: Thickness of natural oxide films determined by AES and XPS with/without sputtering. In: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 3 (1985) 2, S. 331–335.

Literatur

MATWIYOFF ET AL. 1970

Matwiyoff, N. A.; Strouse, C. E.; Morgan, L. O.: Carbon-13 and oxygen-17 nuclear magnetic resonance studies of the structure of the nickel(II)-ethylenediaminetetraacetate complexes in aqueous solutions. In: Journal of the American Chemical Society 92 (1970) 17, S. 5222–5224.

MCCAFFERTY & WIGHTMAN 1998

McCafferty, E.; Wightman, J. P.: Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. In: Surface and Interface Analysis 26 (1998) 8, S. 549–564.

MCCAFFERTY 2010

McCafferty, E.: Introduction to corrosion science. New York: Springer Science+Business Media, 2010. ISBN: 978-1-4419-0455-3.

MEINKE 1966

Meinke, H. H.: Einführung in die Elektrotechnik höherer Frequenzen: Zweiter Band: Elektromagnetische Felder und Wellen. 2. Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 1966. ISBN: 978-3-540-03356-1.

MEINKE & GUNDLACH 1986

Meinke, H. H.; Gundlach, F. W.: Taschenbuch der Hochfrequenztechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme. 4. Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 1986. ISBN: 978-3-642-96894-5.

MEINKE & GUNDLACH 1992

Meinke, H. H.; Gundlach, F. W.: Taschenbuch der Hochfrequenztechnik: Band 1: Grundlagen. 5. Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 1992. ISBN: 978-3-642-58104-5.

MEREDITH 1998

Meredith, R.: Engineers' handbook of industrial microwave heating. London: The Institution of Engineering and Technology, 1998. ISBN: 978-0-85296-916-8.

MERKEL & THOMAS 2008

Merkel, M.; Thomas, K.-H.: Taschenbuch der Werkstoffe. 7. Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2008. ISBN: 978-3-446-41194-4.

MERZHANOV 1975

Merzhanov, A. G.: Technological combustion problems. In: Merzhanov, A. G. (Hrsg.): *Protsessy gorenija v khemicheskoi tekhnologii i metallurgii* (Combustion processes in chemical technology and metallurgy). Chernogolovka, 1975, S. 5–28.

MERZHANOV 1976

Merzhanov, A. G.: Problems of combustion in chemical technology and in metallurgy. In: *Russian Chemical Reviews* 45 (1976) 5, S. 409–420.

MERZHANOV 1983

Merzhanov, A. G.: Self-propagating high-temperature synthesis. In: Kolotyркиn, Y. M. (Hrsg.): *Fizicheskaya Khimija. Sovremennye Problemy* (Physical Chemistry. Modern Problems). Moskau: Khimiya, 1983, S. 5–45.

MERZHANOV 1988

Merzhanov, A. G.: Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and findings. In: Munir, Z. A.; Holt, J. B. (Hrsg.): *Combustion and plasma synthesis of high temperature materials: First international symposium on combustion and plasma synthesis of high temperature materials*. San Francisco, 23.-26.10.1988. Davis: University of California, 1988, S. 9–116.

MERZHANOV 1994

Merzhanov, A. G.: Solid flames: Discoveries, concepts, and horizons of cognition. In: *Combustion Science and Technology* 98 (1994) 4-6, S. 307–336.

MERZHANOV 1995

Merzhanov, A. G.: History and recent developments in SHS. In: *Ceramics International* 21 (1995) 5, S. 371–379.

MERZHANOV 1996

Merzhanov, A. G.: Combustion processes that synthesize materials. In: *Journal of Materials Processing Technology* 56 (1996) 1-4, S. 222–241.

MERZHANOV 1997

Merzhanov, A. G.: Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion. In: *Russian Chemical Bulletin* 46 (1997) 1, S. 1–27.

Literatur

MERZHANOV 2004

Merzhanov, A. G.: The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. In: *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 12, S. 1779–1786.

MERZHANOV 2006

Merzhanov, A. G.: Self-propagating high-temperature synthesis: Non-equilibrium processes and equilibrium products. In: *Advances in Science and Technology* 45 (2006), S. 36–44.

MERZHANOV 2012

Merzhanov, A. G.: 40 years of SHS: A lucky star of a scientific discovery: A presentation with elements of a scientific lecture. Sharjah: Bentham Science Publishers, 2012. ISBN: 978-1-60805-128-1.

MERZHANOV & BOROVIKSKAYA 1975

Merzhanov, A. G.; Borovinskaya, I. P.: A new class of combustion processes. In: *Combustion Science and Technology* 10 (1975) 5-6, S. 195–201.

MERZHANOV & BOROVIKSKAYA 2008

Merzhanov, A. G.; Borovinskaya, I. P.: Historical retrospective of SHS: An autoreview. In: *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 17 (2008) 4, S. 242–265.

MERZHANOV & ROGACHEV 1992

Merzhanov, A. G.; Rogachev, A. S.: Structural macrokinetics of SHS processes. In: *Pure and Applied Chemistry* 64 (1992) 7, S. 941–953.

MESSLER 2004

Messler, R. W.: *Joining of materials and structures: From pragmatic process to enabling technology*. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004. ISBN: 0-7506-7757-0.

MESSLER ET AL. 1995

Messler, R. W.; Zurbuchen, M. A.; Orling, T. T.: Welding with self-propagating high-temperature synthesis. In: *Welding Journal* 74 (1995) 10, S. 37–41.

METAXAS 1996

Metaxas, A. C.: *Foundations of electroheat: A unified approach*. Chichester: John Wiley & Sons, 1996. ISBN: 0-47-195644-9.

METAXAS & MEREDITH 2008

Metaxas, A. C.; Meredith, R. J.: Industrial microwave heating. London: The Institution of Engineering and Technology, 2008. ISBN: 978-0-90604-889-4.

MEYER & POTTEL 1969

Meyer, E.; Pottel, R.: Physikalische Grundlagen der Hochfrequenztechnik: Lehrbuch für Physiker und Elektrotechniker. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 1969. ISBN: 978-3-663-19861-1.

MINAY ET AL. 2004

Minay, E. J.; Boccaccini, A. R.; Veronesi, P.; Cannillo, V.; Leonelli, C.: Processing of novel glass matrix composites by microwave heating. In: Journal of Materials Processing Technology 155-156 (2004), S. 1749–1755.

MIO ET AL. 2002

Mio, H.; Kano, J.; Saito, F.; Kaneko, K.: Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling. In: Materials Science and Engineering A 332 (2002) 1-2, S. 75–80.

MIRACLE 1993

Miracle, D. B.: The physical and mechanical properties of NiAl. In: Acta Metallurgica et Materialia 41 (1993) 3, S. 649–684.

MISHRA & SHARMA 2016a

Mishra, R. R.; Sharma, A. K.: A review of research trends in microwave processing of metal-based materials and opportunities in microwave metal casting. In: Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 41 (2016) 3, S. 217–255.

MISHRA & SHARMA 2016b

Mishra, R. R.; Sharma, A. K.: Microwave–material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 81 (2016), S. 78–97.

MONAGHEDDU ET AL. 2002

Monagheddu, M.; Bertolino, N.; Giuliani, P.; Zanotti, C.; Tamburini, U. A.: Ignition phenomena in combustion synthesis: An experimental methodology. In: Journal of Applied Physics 92 (2002) 1, S. 594–599.

Literatur

MONASCH 1934

Monasch, B.: Der elektrische Lichtbogen bei Gleichstrom und Wechselstrom und seine Anwendungen. 1. Auflage. Berlin: Verlag von Julius Springer, 1934. ISBN: 978-3-642-90121-8.

MONTE 2018

Monte, C.: Arbeitsgruppenleiter Arbeitsgruppe 7.32 (Infrarot-Strahlungsthermometrie) der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt. Korrespondenz vom 23.08.2018 zu Temperaturmessmethoden für reaktive Partikel aus Nickel und Aluminium im Umfeld elektromagnetischer Strahlung.

MOORE & FENG 1995a

Moore, J. J.; Feng, H. J.: Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. In: Progress in Materials Science 39 (1995) 4-5, S. 243–273.

MOORE & FENG 1995b

Moore, J. J.; Feng, H. J.: Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modelling. In: Progress in Materials Science 39 (1995) 4-5, S. 275–316.

MOORE 1977

Moore, W. J.: Der feste Zustand: Eine Einführung in die Festkörperchemie anhand sieben ausgewählter Beispiele. Wiesbaden: Vieweg, 1977. ISBN: 978-3-528-03026-1.

MORONEY ET AL. 1983

Moroney, L. M.; Smart, R. S. C.; Roberts, M. W.: Studies of the thermal decomposition of β NiO(OH) and nickel peroxide by X-ray photoelectron spectroscopy. In: Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 79 (1983) 8, S. 1769–1778.

MORSI 2001

Morsi, K.: Review: Reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials. In: Materials Science and Engineering A 299 (2001) 1-2, S. 1–15.

MORSI 2012

Morsi, K.: The diversity of combustion synthesis processing: A review. In: Journal of Materials Science 47 (2012) 1, S. 68–92.

MORTIMER & MÜLLER 2007

Mortimer, C. E.; Müller, U.: Chemie: Das Basiswissen der Chemie. 9. Auflage. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2007. ISBN: 978-3-13-484309-5.

MOSSINO 2004

Mossino, P.: Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. In: *Ceramics International* 30 (2004) 3, S. 311–332.

MUEGGE GMBH 2020b

MUEGGE GmbH: Technisches Datenblatt: Magnetron head MH2000S-215BB: Microwave Compact Power Head, MH-Series, 2450 GHz <<https://www.muegge.de/en/products/microwave-generators/mh-magnetron-heads/>> – 03.06.2020.

MUEGGE GMBH 2020a

MUEGGE GmbH: Technisches Datenblatt: Microwave detector MM1001B-110AB: Measurement Devices (915 MHz / 2450 MHz) <<https://www.muegge.de/en/products/measurement-devices/power-measurement/>> – 04.06.2020.

MUKASYAN & WHITE 2007

Mukasyan, A. S.; White, J. D. E.: Combustion joining of refractory materials. In: *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 16 (2007) 3, S. 154–168.

MUKASYAN ET AL. 2001

Mukasyan, A. S.; Lau, C.; Varma, A.: Gasless combustion of aluminium particles clad by nickel. In: *Combustion Science and Technology* 170 (2001) 1, S. 67–85.

MUKASYAN ET AL. 2007

Mukasyan, A. S.; Epstein, P.; Dinka, P.: Solution combustion synthesis of nanomaterials. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 2, S. 1789–1795.

MUKASYAN ET AL. 2010

Mukasyan, A. S.; White, J. D. E.; Kovalev, D. Y.; Kochetov, N. A.; Ponomarev, V. I.; Son, S. F.: Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al–Ni system: Influence of mechanical activation. In: *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010) 2, S. 778–784.

Literatur

MUKASYAN ET AL. 2015

Mukasyan, A. S.; Rogachev, A. S.; Aruna, S. T.: Combustion synthesis in nanostructured reactive systems. In: *Advanced Powder Technology* 26 (2015) 3, S. 954–976.

MUKASYAN ET AL. 2018

Mukasyan, A. S.; Shuck, C. E.; Pauls, J. M.; Manukyan, K. V.; Moskovskikh, D. O.; Rogachev, A. S.: The solid flame phenomenon: A novel perspective. In: *Advanced Engineering Materials* 20 (2018) 8, S. 1–9.

MÜLLER 1996a

Müller, K.-P.: *Lehrbuch Oberflächentechnik*. Braunschweig: Vieweg, 1996. ISBN: 978-3-322-89804-3.

MÜLLER 1996b

Müller, K.-P.: *Praktische Oberflächentechnik: Vorbehandeln, Beschichten, Prüfen*. 2. Auflage. Braunschweig: Vieweg, 1996. ISBN: 978-3-322-86118-4.

MUNIR 1988

Munir, Z. A.: Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods. In: *American Ceramic Society Bulletin* 67 (1988) 2, S. 342–349.

MUNIR & ANSELMI-TAMBURINI 1989

Munir, Z. A.; Anselmi-Tamburini, U.: Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. In: *Materials Science Reports* 3 (1989) 6, S. 279–365.

NAIBORODENKO ET AL. 1982

Naiborodenko, Y. S.; Lavrenchuk, G.; Filatov, V.: Self-propagating high-temperature synthesis of aluminides: I. Thermodynamic analysis. In: *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 21 (1982) 12, S. 909–912.

NAPLOCHA & GRANAT 2008

Naplocha, K.; Granat, K.: Combustion synthesis of Al-Ni compounds in microwave reactor. In: *Archives of Foundry Engineering* 2008 (2008) 4, S. 153–156.

NASH & KLEPPA 2001

Nash, P.; Kleppa, O.: Composition dependence of the enthalpies of formation of NiAl. In: *Journal of Alloys and Compounds* 321 (2001) 2, S. 228–231.

NAST & RÜCKEMANN 1960

Nast, R.; Rückemann, H.: Zur Kenntnis der Glykolate der Eisengruppe. In: *Chemische Berichte* 93 (1960) 3, S. 584–588.

NIEDERPRÜM 1975

Niederprüm, H.: Chemische Vernickelung. In: *Angewandte Chemie* 87 (1975) 18, S. 652–658.

NIEDRIG & STERNBERG 2012

Niedrig, H.; Sternberg, M.: Physik. In: Czichos, H.; Hennecke, M. (Hrsg.): *HÜTTE: Das Ingenieurwissen*. Berlin: Springer Vieweg, 2012, B1–B289, ISBN: 978-3-642-22850-6.

NIMTZ 2001

Nimtzt, G.: *Mikrowellen: Einführung in Theorie und Anwendungen*. 3. Auflage. München: Richard Pflaum Verlag, 2001. ISBN: 3-7905-0849-7.

OETTEL & SCHUMANN 2011

Oettel, H.; Schumann, H.: *Metallografie: Mit einer Einführung in die Keramografie*. 15. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2011. ISBN: 978-3-527-32257-2.

OKAMOTO 2019

Okamoto, H.: Supplemental literature review of binary phase diagrams: Al-Ni, B-Hf, Ca-Sc, Cr-Sc, Fe-Rh, Hf-Mn, La-Sb, Ni-Re, Ni-Sm, Ni-Zr, Sb-Tb, and Ti-Zr. In: *Journal of Phase Equilibria & Diffusion* 40 (2019) 6, S. 830–841.

OSEPCCHUK 2005

Osepchuk, J. M.: Microwave heating. In: Chang, K. (Hrsg.): *Encyclopedia of RF and microwave engineering*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005, S. 2763–2772, ISBN: 978-1-60119-070-3.

OSTERMANN 2014

Ostermann, F.: *Anwendungstechnologie Aluminium*. 3. Auflage. Berlin: Springer Vieweg, 2014. ISBN: 978-3-662-43807-7.

OSTWALD 1891

Ostwald, W.: Ueber Autokatalyse. In: *Naturwissenschaftliche Rundschau* 6 (1891) 3, S. 29–30.

Literatur

PAUL & PAUL 2019

Paul, S.; Paul, R.: Grundlagen der Elektrotechnik und Elektronik 2: Elektromagnetische Felder und ihre Anwendungen. 2. Auflage. Berlin: Springer Vieweg, 2019. ISBN: 978-3-662-58221-3.

PERT ET AL. 2001

Pert, E.; Carmel, Y.; Birnboim, A.; Olorunyolemi, T.; Gershon, D.; Calame, J.; Lloyd, I. K.; Wilson, O. C.: Temperature measurements during microwave processing: The significance of thermocouple effects. In: Journal of the American Ceramic Society 84 (2001) 9, S. 1981–1986.

PFANHAUSER 1941

Pfanhauser, W.: Galvanotechnik: Band I. 8. Auflage. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler, 1941.

PIXIUS 1996

Pixius, K.: Mechanisches Legieren harter und spröder Materialien: Untersuchungen am Halbleitersystem Silizium-Germanium. Dissertation: Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen. Bd. 460. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 5: Grund- und Werkstoffe. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1996. ISBN: 978-3-183-46005-2.

POLI ET AL. 2006

Poli, G.; Sola, R.; Veronesi, P.: Microwave-assisted combustion synthesis of NiAl intermetallics in a single mode applicator: Modeling and optimisation. In: Materials Science and Engineering A 441 (2006) 1-2, S. 149–156.

PORTANOVA ET AL. 2003

Portanova, R.; Lajunen, L. H. J.; Tolazzi, M.; Piispanen, J.: Critical evaluation of stability constants for α -hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changes. Part II. Aliphatic 2-hydroxycarboxylic acids. In: Pure and Applied Chemistry 75 (2003) 4, S. 495–540.

POZAR 2012

Pozar, D. M.: Microwave engineering. 4. Auflage. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. ISBN: 978-0-470-63155-3.

PUENTE LEÓN 2015

Puente León, F.: Messtechnik: Systemtheorie für Ingenieure und Informatiker. 10. Auflage. Berlin: Springer Vieweg, 2015. ISBN: 978-3-662-44821-2.

QIN ET AL. 2009

Qin, L.; Hu, J.; Cui, C.; Wang, H.; Guo, Z.: Effect of Al content on reaction laser sintering of Ni–Al powder. In: Journal of Alloys and Compounds 473 (2009) 1-2, S. 227–230.

RAMASESHAN ET AL. 2001

Ramaseshan, R.; Seshadri, S. K.; Nair, N. G.: Electroless nickel-phosphorus coating on Ti and Al elemental powders. In: Scripta Materialia 45 (2001) 2, S. 183–189.

REEVES ET AL. 2010

Reeves, R. V.; Mukasyan, A. S.; Son, S. F.: Thermal and impact reaction initiation in Ni/Al heterogeneous reactive systems. In: The Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 35, S. 14772–14780.

REICHMANN 2018

Reichmann, M.: Senior Manager Microwave Technology der MUEGGE GmbH. Persönliche Mitteilungen vom 13.-14.12.2018 zum Betrieb und der Funktionsweise einer Mikrowellen-Anlage.

REINDL 2018

Reindl, A.: Anpassung der Messtechnik und Erweiterung eines LabVIEW-Programmes für die Bewertung der Wechselwirkungen zwischen reaktiven Partikeln und Mikrowellen. Masterarbeit (Inventarnr.: 2018/43300): Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften der Technischen Universität München. München, 2018.

REUSCHL 2018

Reuschl, P.: Bewertung der Wirkzusammenhänge zwischen den Einflussgrößen eines galvanischen Beschichtungsverfahrens zur Herstellung von reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln. Semesterarbeit (Inventarnr.: 2018/40133): Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften der Technischen Universität München. München, 2018.

Literatur

RIEDEL 1989

Riedel, W.: Funktionelle chemische Vernicklung. Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag, 1989. ISBN: 3-87480-044-X.

RIEDEL 1991

Riedel, W.: Electroless nickel plating. Metals Park: ASM International, 1991. ISBN: 978-0-904-47712-2.

ROGACHEV & MUKASYAN 2015

Rogachev, A. S.; Mukasyan, A. S.: Combustion for material synthesis. Boca Raton: CRC Press, 2015. ISBN: 978-1-4822-3952-2.

ROGACHEV ET AL. 2013

Rogachev, A. S.; Shkodich, N. F.; Vadchenko, S. G.; Baras, F.; Kovalev, D.; Rouvimov, S.; Nepapushev, A. A.; Mukasyan, A. S.: Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni+Al powder mixture. In: Journal of Alloys and Compounds 577 (2013), S. 600–605.

ROGACHEV ET AL. 2015

Rogachev, A. S.; Moskovskikh, D. O.; Nepapushev, A. A.; Sviridova, T. A.; Vadchenko, S. G.; Mukasyan, A. S.: Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures. In: Powder Technology 274 (2015), S. 44–52.

ROHDE & SCHWARZ

Rohde & Schwarz GmbH & Co. KG: Technisches Datenblatt: R&S NRP Power Meter Familiy: Specifications <<https://www.rohde-schwarz.com/de/broschuere-datenblatt/nrp18t/?>> – 05.06.2020.

RONG ET AL. 2017

Rong, S.; Baozhong, Z.; Yunlan, S.: The effect of NiCl₂ and Na₂CO₃ on hydrogen production by Al/H₂O system. In: International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 6, S. 3586–3592.

ROSA ET AL. 2009

Rosa, R.; Veronesi, P.; Leonelli, C.; Corradi, A. B.: Microwave-assisted combustion synthesis and compaction of intermetallic-based functionally graded materials: Numerical simulation and experimental results. In: *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 18 (2009) 3, S. 163–172.

ROSA ET AL. 2010

Rosa, R.; Veronesi, P.; Leonelli, C.; Bonamartini Corradi, A.; Ferraris, M.; Casalegno, V.; Salvo, M.; Han, S. H.: Microwave activated combustion synthesis and compaction in separate E and H fields: Numerical simulation and experimental results. In: *Advances in Science and Technology* 63 (2010), S. 197–202.

ROSA 2012

Rosa, R.: Microwaves as ignition source in the combustion synthesis of high performance materials. Dissertation: Universität Modena und Reggio Emilia. Modena, 2012.

ROSA ET AL. 2012a

Rosa, R.; Veronesi, P.; Poli, G.; Leonelli, C.; Corradi, A. B.; Casagrande, A.; Boromei, I.: Ni–Al–Ti coatings obtained by microwave assisted combustion synthesis. In: *Surface Engineering* 28 (2012) 2, S. 91–95.

ROSA ET AL. 2012b

Rosa, R.; Colombini, E.; Veronesi, P.; Poli, G.; Leonelli, C.: Microwave ignited combustion synthesis as a joining technique for dissimilar materials. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 21 (2012) 5, S. 725–732.

ROSA ET AL. 2013a

Rosa, R.; Veronesi, P.; Leonelli, C.: A review on combustion synthesis intensification by means of microwave energy. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 71 (2013), S. 2–18.

ROSA ET AL. 2013b

Rosa, R.; Veronesi, P.; Leonelli, C.; Poli, G.; Casagrande, A.: Single step combustion synthesis of β -NiAl-coated γ -TiAl by microwave ignition and subsequent annealing. In: *Surface and Coatings Technology* 232 (2013), S. 666–673.

ROSA ET AL. 2016

Rosa, R.; Veronesi, P.; Casagrande, A.; Leonelli, C.: Microwave ignition of the combustion synthesis of aluminides and field-related effects. In: *Journal of Alloys and Compounds* 657 (2016), S. 59–67.

ROSENBAND & GANY 2007

Rosenband, V.; Gany, A.: Agglomeration and ignition of aluminum particles coated by nickel. In: Kuo, K. K.; Dios, R. J. (Hrsg.): *Advancements in energetic materials and chemical propulsion: Sixth international symposium on special topics in chemical propulsion (6-ISICP)*. Santiago, 08.-11.03.2005. New York: Begell House, 2007, S. 141–149, ISBN: 978-1-567-00239-3.

ROSENBAND & GANY 2010

Rosenband, V.; Gany, A.: Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 20, S. 10898–10904.

ROSENBAND & GANY 2011

Rosenband, V.; Gany, A.: High-reactivity aluminium powders. In: *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion* 10 (2011) 1, S. 19–32.

ROY ET AL. 1999

Roy, R.; Agrawal, D.; Cheng, J.; Gedevanishvili, S.: Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field. In: *Nature* 399 (1999) 6737, S. 668–670.

ROY ET AL. 2002

Roy, R.; Peelamedu, R.; Hurtt, L.; Cheng, J.; Agrawal, D.: Definitive experimental evidence for Microwave Effects: Radically new effects of separated E and H fields, such as decrystallization of oxides in seconds. In: *Materials Research Innovations* 6 (2002) 3, S. 128–140.

SAAD ET AL. 1993

Saad, K. N.; Roussel, P. A.; Tiby, C.; Little, A. D.: *Management der F&E-Strategie*. 2. Auflage. Wiesbaden: Gabler, 1993. ISBN: 3-32-282881-6.

SAITOU 2006

Saitou, K.: Microwave sintering of iron, cobalt, nickel, copper and stainless steel powders. In: *Scripta Materialia* 54 (2006) 5, S. 875–879.

SAUTHOFF 1995

Sauthoff, G.: Intermetallics. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. ISBN: 3-527-29320-5.

SCHIEK 1999

Schiek, B.: Grundlagen der Hochfrequenz-Messtechnik. Berlin: Springer-Verlag, 1999. ISBN: 978-3-642-58587-6.

SCHINDLER 2014

Schindler, S.: Strategische Planung von Technologieketten für die Produktion. Dissertation: Lehrstuhl für Betriebswissenschaften und Montagetechnik, Technische Universität München. Bd. 294. Forschungsberichte IWB. München: Herbert Utz Verlag, 2014. ISBN: 978-3-8316-4434-6.

SCHLESINGER 2010

Schlesinger, M.: Electroless deposition of nickel. In: Schlesinger, M.; Paunovic, M. (Hrsg.): Modern electroplating. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010, S. 447–482, ISBN: 978-0-470-60263-8.

SCHREIBER & ZÄH 2018

Schreiber, S.; Zäh, M. F.: Joining composite materials by means of reactive microparticles. In: Lightweight Design worldwide 11 (2018) 2, S. 48–51.

SCHREIBER ET AL. 2017

Schreiber, S.; Theodossiadis, G. D.; Zäh, M. F.: Combustion synthesis of reactive nickel-aluminum particles as an innovative approach for thermal joining applications. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 181 (2017), S. 1–8.

SCHREIBER ET AL. 2018

Schreiber, S.; Zäh, M. F.; Zaeh, M. F.: Electroplating of aluminium microparticles with nickel to synthesise reactive core-shell structures for thermal joining applications. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 373 (2018), S. 1–9.

SCHREURS 2005

Schreurs, D. M. M.-P.: Microwave solid-state devices. In: Chang, K. (Hrsg.): Encyclopedia of RF and microwave engineering. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005, S. 2968–2979, ISBN: 978-1-60119-070-3.

Literatur

SCHREYER 2016

Schreyer, T.: Technologiepotenzialanalyse für das thermische Fügen mittels hochreaktiver metallischer Pulverwerkstoffe. Semesterarbeit (Inventarnr.: 2016/31282); Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften der Technischen Universität München, München, 2016.

SCHUTZRECHT US005547715A

Schutzrecht US005547715A (20.08.1996). Barbee, T. W.; Weihs, T. Pr.: 542,976. Method for fabricating an ignitable heterogeneous stratified metal structure.

SCHUTZRECHT US005753304A

Schutzrecht US005753304A (19.05.1998). Tung, W. Pr.: 880,281. Activation bath for electroless nickel plating.

SCHUTZRECHT US201601121395 A1

Schutzrecht US 201601121395 A1 (05.05.2016). Kawanaka, H., Taguchi, M., Hirose, S., Ogura, S. Pr.: 14/893,193. Reactive powder, bonding material using reactive powder, bonded body bonded with bonding material and method for producing bonded body.

SCHUTZRECHT US3198659A

Schutzrecht US3198659A (03.08.1965). Levy, D. J. Pr.: US185830A. Thin nickel coatings.

SCHUTZRECHT US4038085A

Schutzrecht US4038085A (26.07.1977). Scannell, W. G. Pr.: 663,264. Method of treating electroless nickel plating bath.

SCHUTZRECHT US4844739

Schutzrecht US4844739 (04.07.1989). Josso, P. J.; Gossart, I. V.; Duret-Thual, C. Pr.: FR8517339. Hydrazine bath for chemically depositing nickel and/or cobalt, and a method of preparing such a bath.

SCHUTZRECHT US6010610A

Schutzrecht US6010610A (04.01.2000). Yih, P. Pr.: 60/041,635. Method for electroplating metal coating(s) particulates at high coating speed with high current density.

SCHUTZRECHT 96317

Schutzrecht 96317 (04.02.1898). Goldschmidt, H. Pr.: 96317. Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden oder Legierungen [sic] derselben.

SCHUMPETER 1947

Schumpeter, J. A.: The creative response in economic history. In: *The Journal of Economic History* 7 (1947) 2, S. 149–159.

SCHUMPETER 1961

Schumpeter, J. A.: *Konjunkturzyklen: Eine theoretische, historische und statistische Analyse des kapitalistischen Prozesses*. 1. Auflage. Bd. 1. Grundriss der Sozialwissenschaft. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1961.

SCHWARZENBACH 1958

Schwarzenbach, G.: Die Chemie wässriger Metallsalzlösungen. In: *Angewandte Chemie* 70 (1958) 15, S. 451–460.

SCHWARZENBACH & ZOBRIST 1952

Schwarzenbach, G.; Zobrist, A.: Metallkomplexe mit Polyaminen VI: mit Hydrazin. In: *Helvetica Chimica Acta* 35 (1952) 4, S. 1291–1300.

SHAFIROVICH ET AL. 2002

Shafirovich, E.; Mukasyan, A. S.; Thiers, L.; Varma, A.; Legrand, B.; Chauveau, C.; Gökalp, I.: Ignition and combustion of Al particles clad by Ni. In: *Combustion Science and Technology* 174 (2002) 3, S. 125–140.

SHAFIROVICH ET AL. 2005

Shafirovich, E.; Bocanegra, P. E.; Chauveau, C.; Gökalp, I.; Goldshleger, U.; Rosenband, V.; Gany, A.: Ignition of single nickel-coated aluminum particles. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 2, S. 2055–2062.

SHAFIROVICH & VARMA 2008

Shafirovich, E.; Varma, A.: Metal-CO₂- propulsion for Mars missions: Current status and opportunities. In: *Journal of Propulsion and Power* 24 (2008) 3, S. 385–394.

SHARAFUTDINOV ET AL. 2007

Sharafutdinov, M. R.; Korchagin, M. A.; Shkodich, N. F.; Tolochko, B. P.; Tsyganov, P. A.; Yagubova, I.: Phases transformations in the Ni-Al system investigation by synchrotron radiation diffraction. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 575 (2007) 1-2, S. 149–151.

SHIRIEV & MUKASYAN 2017

Shiriev, A. A.; Mukasyan, A. S.: Thermodynamics of SHS processes. In: Borovinskaya, I. P.; Gromov, A. A.; Levashov, E. A.; Maksimov, Y. M.; Mukasyan, A. S.; Rogachev, A. S. (Hrsg.): Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis. Amsterdam: Elsevier, 2017, S. 385–387, ISBN: 978-0-12-804173-4.

SHTAINBERG ET AL. 2010

Shteinberg, A. S.; Lin, Y.-C.; Son, S. F.; Mukasyan, A. S.: Kinetics of high temperature reaction in Ni-Al system: Influence of mechanical activation. In: The Journal of Physical Chemistry A 114 (2010) 20, S. 6111–6116.

SHUCK & MUKASYAN 2018

Shuck, C. E.; Mukasyan, A. S.: Kinetics of heterogeneous self-propagating high-temperature reactions. In: Farrukh, M. A. (Hrsg.): Advanced chemical kinetics. London: IntechOpen, 2018, ISBN: 978-953-51-4031-3.

SHUCK ET AL. 2016a

Shuck, C. E.; Pauls, J. M.; Mukasyan, A. S.: Ni/Al energetic nanocomposites and the solid flame phenomenon. In: The Journal of Physical Chemistry C 120 (2016) 47, S. 27066–27078.

SHUCK ET AL. 2016b

Shuck, C. E.; Manukyan, K. V.; Rouvimov, S.; Rogachev, A. S.; Mukasyan, A. S.: Solid-flame: Experimental validation. In: Combustion and Flame 163 (2016), S. 487–493.

SIEBERTZ ET AL. 2010

Siebertz, K.; van Bebber, D.; Hochkirchen, T.: Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE). Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. ISBN: 978-3-642-05493-8.

SIH & BARLOW 1995

Sih, S. S.; Barlow, J. W.: Emissivity of powder beds. In: Barlow, J. W.; Beaman, J. J.; Bourell, D. L.; Crawford, R.; Marcus, H. L. (Hrsg.): Proceedings of the sixth solid freeform fabrication symposium: Sixth solid freeform fabrication symposium. Austin, 07.-09.08.1995. Austin: Laboratory for Freeform Fabrication, 1995, S. 402–408.

SIH & BARLOW 2004

Sih, S. S.; Barlow, J. W.: The prediction of the emissivity and thermal conductivity of powder beds. In: Particulate Science and Technology 22 (2004) 4, S. 427–440.

SINGH ET AL. 2016

Singh, S.; Gupta, D.; Jain, V.: Recent applications of microwaves in materials joining and surface coatings. In: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture 230 (2016) 4, S. 603–617.

STEINMETZ ET AL. 1990

Steinmetz, P.; Alperine, S.; Friant-Costantini, A.; Josso, P. J.: Electroless deposition of pure nickel, palladium and platinum. In: Surface and Coatings Technology 43-44 (1990) 1, S. 500–510.

STEPHAN ET AL. 2017

Stephan, P.; Schaber, K.; Stephan, K.; Mayinger, F.: Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen – Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. 16. Auflage. Berlin: Springer Vieweg, 2017. ISBN: 978-3-662-54439-6.

STIESS 1997

Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 2. Berlin: Springer-Verlag, 1997. ISBN: 978-3-662-08599-8.

STINY 2018

Stiny, L.: Grundwissen Elektrotechnik und Elektronik: Eine leicht verständliche Einführung. 7. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018. ISBN: 978-3-658-18319-6.

STOVER ET AL. 2014

Stover, A. K.; Krywopusk, N. M.; Gibbins, J. D.; Weihs, T. P.: Mechanical fabrication of reactive metal laminate powders. In: Journal of Materials Science 49 (2014) 17, S. 5821–5830.

STRAUSS 2017

Strauß, F.: Grundkurs Hochfrequenztechnik. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2017. ISBN: 978-3-658-18163-5.

Literatur

SU ET AL. 2014

Su, X.; Fu, F.; Yan, Y.; Zheng, G.; Liang, T.; Zhang, Q.; Cheng, X.; Yang, D.; Chi, H.; Tang, X.; Zhang, Q.; Uher, C.: Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing. In: *Nature Communications* 5 (2014), S. 1–7.

SUBRAHMANYAM & VIJAYAKUMAR 1992

Subrahmanyam, J.; Vijayakumar, M.: Self-propagating high-temperature synthesis. In: *Journal of Materials Science* 27 (1992) 23, S. 6249–6273.

SUGAWARA ET AL. 2015

Sugawara, H.; Kashimura, K.; Hayashi, M.; Matsumuro, T.; Watanabe, T.; Mitani, T.; Shinohara, N.: Temperature dependence and shape effect in high-temperature microwave heating of nickel oxide powders. In: *Physica B: Condensed Matter* 458 (2015), S. 35–39.

SURYANARAYANA 2001

Suryanarayana, C.: Mechanical alloying and milling. In: *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-2, S. 1–184.

SURYANARAYANA 2004

Suryanarayana, C.: *Mechanical alloying and milling*. New York: Marcel Dekker, 2004. ISBN: 0-8247-4103-X.

SYTSCHEV ET AL. 2017

Sytschev, A. E.; Vrel, D.; Boyarchenko, O. D.; Khrenov, D. S.; Sachkova, N. V.; Kovalev, I. D.: SHS joining by thermal explosion in (Ni + Al)/Nb/(Ni + Al + Nb) sandwiches: Microstructure of transition zone. In: *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 26 (2017) 1, S. 49–53.

TALAKO ET AL. 2009

Talako, T.; Ilyuschenko, A.; Letsko, A.: SHS powders for thermal spray coating. In: *KONA Powder and Particle Journal* (2009) 27, S. 55–72.

TANRATTANAKUL & SAETIAW 2005

Tanrattanakul, V.; SaeTiaw, K.: Comparison of microwave and thermal cure of epoxy-anhydride resins: Mechanical properties and dynamic characteristics. In: *Journal of Applied Polymer Science* 97 (2005) 4, S. 1442–1461.

THEODOSSIADIS & ZÄH 2017

Theodossiadis, G. D.; Zäh, M. F.: Assessment of the technological potential and maturity of a novel joining technique based on reactive nanofoils. In: *Production Engineering* 11 (2017) 3, S. 237–243.

THIERS ET AL. 2002

Thiers, L.; Mukasyan, A. S.; Varma, A.: Thermal explosion in Ni-Al system: Influence of reaction medium microstructure. In: *Combustion and Flame* 131 (2002) 1-2, S. 198–209.

THOSTENSON & CHOU 1999

Thostenson, E. T.; Chou, T.-W.: Microwave processing: Fundamentals and applications. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (1999) 9, S. 1055–1071.

THUMM ET AL. 1998

Thumm, M.; Wiesbeck, W.; Kern, S.: *Hochfrequenzmesstechnik: Verfahren und Messsysteme*. 2. Auflage. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 1998. ISBN: 978-3-663-01599-4.

TORTSCHANOFF & KREMER 2016

Tortschanoff, A.; Kremer, M.: Novel approach for reactive bonding in microsystems technology. In: *Journal of Applied Physics* 8 (2016) 6, S. 60–66.

TSERPES 2020

Tserpes, K.: Adhesive bonding of aircraft structures. In: Pantelakis, S.; Tserpes, K. (Hrsg.): *Revolutionizing aircraft materials and processes*. Cham: Springer Nature Switzerland, 2020, S. 337–358, ISBN: 978-3-030-35346-9.

TSIDULKO & KITAEV 1978

Tsidulko, A. G.; Kitaev, F. I.: Kinetics of particle heating during the plasma-deposition of a thermally reactive Ni-Al powder. In: *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 17 (1978) 9, S. 678–682.

UL-HAMID 2018

Ul-Hamid, A.: *A beginners' guide to scanning electron microscopy*. Cham: Springer Nature Switzerland, 2018. ISBN: 978-3-319-98482-7.

Literatur

ULRICH & HILL 1976a

Ulrich, P.; Hill, W.: Wissenschaftstheoretische Grundlagen der Betriebswirtschaftslehre (Teil I). In: Wirtschaftswissenschaftliches Studium 5 (1976) 7, S. 304–309.

ULRICH & HILL 1976b

Ulrich, P.; Hill, W.: Wissenschaftstheoretische Grundlagen der Betriebswirtschaftslehre (Teil II). In: Wirtschaftswissenschaftliches Studium 5 (1976) 8, S. 345–350.

UNRUH 2007

Unruh, J. N. M.: Lehrbuch für Galvaniseure und Oberflächenbeschichter (Lernstufe 3). Bad Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag, 2007. ISBN: 978-3-87480-231-4.

VAN DEN MEERAKKER 1981

van den Meerakker, J. E. A. M.: On the mechanism of electroless plating. II. One mechanism for different reductants. In: Journal of Applied Electrochemistry 11 (1981) 3, S. 395–400.

VARMA & LEBRAT 1992

Varma, A.; Lebrat, J.-P.: Combustion synthesis of advanced materials. In: Chemical Engineering Science 47 (1992) 9-11, S. 2179–2194.

VARMA & MUKASYAN 2004

Varma, A.; Mukasyan, A. S.: Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications. In: Korean Journal of Chemical Engineering 21 (2004) 2, S. 527–536.

VARMA ET AL. 1996

Varma, A.; Kachelmyer, C. R.; Rogachev, A. S.: Mechanistic studies in the combustion synthesis of aluminides and silicides. In: International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis 9 (1996) 5, S. 1184–1192.

VARMA ET AL. 1998

Varma, A.; Rogachev, A. S.; Mukasyan, A. S.; Hwang, S.: Combustion synthesis of advanced materials: Principles and applications. In: Advances in Chemical Engineering 24 (1998), S. 79–226.

VDI 4800 Blatt 1

VDI 4800 Blatt 1: Ressourceneffizienz: Methodische Grundlagen, Prinzipien und Strategien. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 02/2016.

VDI/VDE 3511 Blatt 4

VDI/VDE 3511 Blatt 4: Technische Temperaturmessung: Strahlungsthermometrie. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 12/2011.

VERONESI ET AL. 2008

Veronesi, P.; Leonelli, C.; Poli, G.; Casagrande, A.: Enhanced reactive NiAl coatings by microwave-assisted SHS. In: COMPEL: The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering 27 (2008) 2, S. 491–499.

VERONESI ET AL. 2010

Veronesi, P.; Rosa, R.; Colombini, E.; Leonelli, C.; Poli, G.: Microwave assisted combustion synthesis of non-equilibrium intermetallic compounds. In: Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy 44 (2010) 1, S. 45–56.

VETTER 1999

Vetter, H.: Hochfrequenztechnik – Bauelemente und einfache Funktionsgruppen. Berlin: Springer-Verlag, 1999. ISBN: 978-3-642-59964-4.

VLCEK 2000

Vlcek, A.: Feldmäßige Darstellung der Ausbreitung längs Wellenleitern: Ebene Wellen im unbegrenzten, bereichsweise homogenen Medium. In: Vlcek, A.; Hartnagel, H. L.; Mayer, K. (Hrsg.): Hochfrequenztechnik 1. Berlin: Springer-Verlag, 2000, S. 278–290, ISBN: 978-3-642-57131-2.

VUMMIDI ET AL. 2010

Vummidi, S. L.; Aly, Y.; Schoenitz, M.; Dreizin, E. L.: Characterization of fine nickel-coated powder as potential fuel additive. In: Journal of Propulsion and Power 26 (2010) 3, S. 454–460.

WALKIEWICZ ET AL. 1988

Walkiewicz, J. W.; Kazonich, G.; McGill, S. L.: Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds. In: Minerals and Metallurgical Processing 5 (1988) 1, S. 39–42.

Literatur

WANG ET AL. 2011

Wang, Y.; Song, X.; Jiang, W.; Deng, G.; Guo, X.; Liu, H.; Li, F.: Synthesis of nano-nickel-coated micro-aluminum and thermal reactivity of aluminum/nickel-stannic-oxide thermite. In: *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion* 10 (2011) 3, S. 231–243.

WATTS 1916

Watts, O. P.: Rapid nickel plating. In: Richards, J. W. (Hrsg.): *Transactions of the American Electrochemical Society: Twenty-ninth general meeting of the American Electrochemical Society*. Washington, 27.-29.04.1916. Philadelphia: American Electrochemical Society, 1916, S. 395–403.

WHITE ET AL. 2009

White, J. D. E.; Reeves, R. V.; Son, S. F.; Mukasyan, A. S.: Thermal explosion in Al-Ni system: Influence of mechanical activation. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009) 48, S. 13541–13547.

WHITTAKER & MINGOS 1992

Whittaker, A. G.; Mingos, D. M. P.: Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1992) 18, S. 2751–2752.

WHITTAKER & MINGOS 1993

Whittaker, A. G.; Mingos, D. M. P.: Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders and gases. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1993) 16, S. 2541–2543.

WHITTAKER & MINGOS 1995

Whittaker, A. G.; Mingos, D. M. P.: Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1995) 12, S. 2073–2079.

WOOD ET AL. 1991

Wood, B. J.; Sanjurjo, A.; Tong, G. T.; Swider, S. E.: Coating particles by chemical vapor deposition in fluidized bed reactors. In: *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 1-3, S. 228–232.

WYRZYKOWSKI & CHMURZYŃSKI 2010

Wyrzykowski, D.; Chmurzyński, L.: Thermodynamics of citrate complexation with Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 102 (2010) 1, S. 61–64.

XU & YAO 2019

Xu, Y.; Yao, J.: *Electron magnetic resonance principles*. Berlin: Walter de Gruyter, 2019. ISBN: 978-3-11-056857-8.

YAE ET AL. 2005

Yae, S.; Ito, K.; Hamada, T.; Fukumuro, N.; Matsuda, H.: Electroless deposition of pure nickel films from a simple solution consisting of nickel acetate and hydrazine. In: *Plating & Surface Finishing* 92 (2005), S. 58–62.

YAGODNIKOV & VORONETSKII 1997

Yagodnikov, D. A.; Voronetskii, A. V.: Experimental and theoretical study of the ignition and combustion of an aerosol of encapsulated aluminum particles. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 33 (1997) 1, S. 49–55.

YANG ET AL. 2014

Yang, H. Z.; Qiao, X. G.; Das, S.; Paul, M. C.: Thermal regenerated grating operation at temperatures up to 1400°C using new class of multimaterial glass-based photosensitive fiber. In: *Optics Letters* 39 (2014) 22, S. 6438–6441.

YI & MOORE 1990

Yi, H. C.; Moore, J. J.: Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials. In: *Journal of Materials Science* 25 (1990) 2, S. 1159–1168.

YLI-PENTTI 2014

Yli-Pentti, A.: Electroplating and electroless plating. In: Hashmi, S. (Hrsg.): *Volume 4: Films and coatings: Technology and recent development. Comprehensive materials processing*. Oxford: Elsevier, 2014, S. 277–306, ISBN: 978-0-080-96533-8.

YOSHIKAWA ET AL. 2006

Yoshikawa, N.; Ishizuka, E.; Taniguchi, S.: Heating of metal particles in a single-mode microwave applicator. In: *Materials Transactions* 47 (2006) 3, S. 898–902.

Literatur

YUNG ET AL. 2005

Yung, E. K. N.; Wang, D. X.; Chen, R. S.: Ferrite circulators. In: Chang, K. (Hrsg.): Encyclopedia of RF and microwave engineering. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005, S. 1448–1472, ISBN: 978-1-60119-070-3.

ZÄH ET AL. 2018

Zäh, M. F.; Hofer, A.; Schönmann, A.; Schreiber, S.: Herausforderungen für den erfolgreichen Technologietransfer. In: Gude, M.; Lieberwirth, H.; Meschut, G.; Tekkaya, E.; Zäh, M. F. (Hrsg.): FOREL-Studie 2018. Dresden: Institut für Leichtbau und Kunststofftechnik, 2018, S. 39–50, ISBN: 978-3-86780-559-9.

ZHAO & VANDERNOOT 1997

Zhao, Y.; VanderNoot, T. J.: Electrodeposition of aluminium from nonaqueous organic electrolytic systems and room temperature molten salts. In: *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1, S. 3–13.

ZHOU ET AL. 2013

Zhou, J.; Wang, L.; Zhang, Z.; Yu, J.: Facile synthesis of alumina hollow microspheres via trisodium citrate-mediated hydrothermal process and their adsorption performances for p-nitrophenol from aqueous solutions. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 394 (2013), S. 509–514.

ZHU ET AL. 2002

Zhu, P.; Li, J. C. M.; Liu, C. T.: Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl. In: *Materials Science and Engineering A* 329-331 (2002), S. 57–68.

ZHU ET AL. 2012

Zhu, X.; Zhang, T.; Marchant, D.; Morris, V.: Combustion synthesis of Ni/Al base composites. In: *Advanced Materials Research* 545 (2012), S. 50–55.

ZINKE 2000a

Zinke, O.: Ausbreitung von Lecher-Wellen auf Leitungen und Kabeln: Bestimmung des Hochfrequenzwiderstandes von Leitern. In: Vlcek, A.; Hartnagel, H. L.; Mayer, K. (Hrsg.): Hochfrequenztechnik 1. Berlin: Springer-Verlag, 2000, S. 89–93, ISBN: 978-3-642-57131-2.

ZINKE 2000b

Zinke, O.: Eigenschaften, Dimensionierung von Koaxialkabeln, Streifenleitungen, Finleitungen, Richtkopplern und Hochfrequenzfilter: Begriff des Feldwellenwiderstands. In: Vlcek, A.; Hartnagel, H. L.; Mayer, K. (Hrsg.): Hochfrequenztechnik 1. Berlin: Springer-Verlag, 2000, S. 146–147, ISBN: 978-3-642-57131-2.

ANMERKUNG DER AUTORIN

Wo Jahrgang oder Heftnummer nicht angegeben sind, gibt es diese nicht oder sie konnten nicht gefunden werden.

Verzeichnis betreuter Studienarbeiten

Im Rahmen dieser Dissertation entstanden am Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (*iwb*) der Technischen Universität München in den Jahren 2015 bis 2019 unter wesentlicher wissenschaftlicher, fachlicher und inhaltlicher Anleitung der Autorin folgende Studienarbeiten (Tabelle 10.1), deren Ergebnisse teilweise in diese Dissertation eingeflossen sind. Die Autorin dankt allen Studierenden für ihr Engagement, die gewissenhafte Arbeit und das gemeinsame Lernen.

Tabelle 10.1: Übersicht über die betreuten Studienarbeiten in chronologischer Reihenfolge und, sofern zutreffend, einer inhaltlichen Zuordnung des Beitrags zur vorliegenden Dissertation

Bearbeiter/in	Titel, Art, Inventarnummer und Abgabedatum	Beitrag in
Brandt, Sarah	Untersuchungen zur Ermittlung der Wirkzusammenhänge zwischen Prozessparametern und resultierenden Bauteileigenschaften im Bereich des Laserstrahlschmelzens, <i>Masterarbeit 2016/27374; 02.03.2016</i>	
Holzer, Katja	Methodische Auswahl reaktiver metallischer Pulverwerkstoffe für das thermische Fügen, <i>Bachelorarbeit 2016/31306; 20.09.2016</i>	
Klingenbeck, Julian	Charakterisierung hochreaktiver metallischer Pulverwerkstoffe für das thermische Fügen, <i>Bachelorarbeit 2016/31136; 31.10.2016</i>	
Jia, Lin	Entwicklung einer Fabrikplanungsmethode für den Einsatz additiver Fertigungstechnologien, <i>Masterarbeit 2016/31497; 02.11.2016</i>	

Verzeichnis betreuter Studienarbeiten

Bearbeiter/in	Titel, Art, Inventarnummer und Abgabedatum	Beitrag in
Schreyer, Thomas	Technologiepotenzialanalyse für das thermische Fügen mittels hochreaktiver metallischer Pulverwerkstoffe, <i>Semesterarbeit 2016/31282; 02.11.2016</i>	Abschn. 8.4
Miethaner, Sebastian	Untersuchung des Zündverhaltens von reaktivem Nickel-Aluminium-Pulver für das thermische Fügen, <i>Bachelorarbeit 2016/31300; 04.11.2016</i>	
Zhao, Yang	Synthese reaktiver Nickel-Aluminium-Pulverwerkstoffe für das thermische Fügen, <i>Semesterarbeit 2016/31498; 17.11.2016</i>	
Klaiber, Dominik	Untersuchung von Verbindungsmöglichkeiten für die Herstellung von Aluminium-Thermoplast-Bauteilen, <i>Masterarbeit 2017/33675; 04.04.2017</i>	
Zäpfel, Martin	Herstellung reaktiver Pulverwerkstoffe mittels Planetenkugelmahlen für das thermische Fügen, <i>Semesterarbeit 2017/31306; 14.05.2017</i>	
Güleç, Yalim	TRIZ-basierte Prozessentwicklung und Identifikation von Anwendungsfeldern für das thermische Fügen mittels reaktiver Partikel, <i>Bachelorarbeit 2017/33678; 20.03.2017</i>	
Hiederer, Andreas	Reaktive Mikropartikel als innovative Wärmequelle für das thermische Fügen, <i>Semesterarbeit 2017/33923; 02.05.2017</i>	Abschn. 3.3.3
Stubner, Arthur	Untersuchung der Wirkzusammenhänge zwischen Mikrowellen und reaktiven Mikropartikeln für das thermische Fügen, <i>Semesterarbeit 2017/33691; 04.05.2017</i>	
Friedrich, Martin	Bewertung des Potenzials reaktiver Nickel-Aluminium-Mikropartikel in der Klebtechnik, <i>Semesterarbeit 2017/34557; 29.05.2017</i>	Abschn. 8.3.1, 8.3.2

Bearbeiter/in	Titel, Art, Inventarnummer und Abgabedatum	Beitrag in
Andresen, Annika	Galvanotechnische Herstellung von reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln als Wärmequelle für das thermische Fügen, <i>Semesterarbeit 2017/32536; 06.06.2017</i>	Abschn. 5.3.2
Lammering, Patrick	Methode zur Identifikation und Bewertung von thermischen Fügetechnologien für den Strukturleichtbau der Elektromobilität, <i>Masterarbeit 2017/35960; 04.09.2017</i>	
Mahr, Anna	Bewertung der Wirkzusammenhänge zwischen den Einflussgrößen eines stromlosen Beschichtungsverfahrens zur Herstellung von reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln, <i>Semesterarbeit 2017/35116; 11.09.2017</i>	Abschn. 5.3.2
Hansbauer, Franziska	Herstellung reaktiver Nickel-Aluminium-Mikropartikel für das thermische Fügen mittels eines stromlosen Beschichtungsverfahrens, <i>Semesterarbeit 2017/36428; 22.09.2017</i>	Abschn. 5.3.1, 5.3.2
Dickes, Daniel	Untersuchung des Aktivierungs- und Reaktionsverhaltens von mittels einer Kugelmühle hergestellten Aluminium-Nickel-Pulverwerkstoffen, <i>Semesterarbeit 2017/36570; 05.10.2017</i>	
Niederstraßer, Christian	Galvanotechnische Herstellung von reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln als innovative Wärmequelle für das thermische Fügen, <i>Masterarbeit 2017/36579; 06.11.2017</i>	Abschn. 5.3.2
Schwojer, Barbara	Methode zur Identifikation und Bewertung von Analyseverfahren für die Charakterisierung von Naht Eigenschaften bei thermisch gefügten Verbindungen, <i>Semesterarbeit 2017/36678; 18.10.2017</i>	

Verzeichnis betreuter Studienarbeiten

Bearbeiter/in	Titel, Art, Inventarnummer und Abgabedatum	Beitrag in
Friedrich, Martin	Untersuchung der Wirkzusammenhänge zwischen Mikrowellenstrahlung und reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln als innovatives Additiv in Epoxid-Klebeverbindungen, <i>Masterarbeit 2018/37776; 09.03.2018</i>	Abschn. 8.3.1, 8.3.2
Brehmer, Florian	Erweiterung eines Versuchsstands zur Charakterisierung des Einflusses von Mikrowellen auf das Aktivierungsverhalten von reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln, <i>Bachelorarbeit 2018/38258; 14.02.2018</i>	Abschn. 6.2.2
Salum, Alexander Erik	Bewertung der Wirkzusammenhänge zwischen den Einflussgrößen einer Vorbehandlung zur Herstellung von reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln, <i>Bachelorarbeit 2018/40228; 28.02.2018</i>	
Elbauer, Johannes	Bewertung der Prognosefähigkeit von Simulationsmethoden für thermische Fügetechnologien im Strukturleichtbau für die Elektromobilität, <i>Semesterarbeit 2018/39806; 17.04.2018</i>	
Angermann, Philipp	Bewertung der lamellaren Strukturen von mittels einer Kugelmühle hergestellten reaktiven Mikropartikeln aus Nickel und Aluminium, <i>Bachelorarbeit 2018/40436; 28.05.2018</i>	
Beck, Yannic	Untersuchung der Wirkzusammenhänge zwischen den Einflussgrößen eines stromlosen Beschichtungsverfahrens zur Synthese von reaktiven Nickel-Aluminium-Partikeln, <i>Masterarbeit 2018/40436; 08.06.2018</i>	Abschn. 5.3.2, 5.3.3

Bearbeiter/in	Titel, Art, Inventarnummer und Abgabedatum	Beitrag in
Martiner, Alex	Aufbau der System- und Messtechnik zur Untersuchung der Wirkzusammenhänge zwischen Mikrowellenstrahlung und dem Reaktionsverhalten reaktiver Nickel-Aluminium-Mikropartikel, <i>Semesterarbeit 2018/40088; 13.06.2018</i>	
Reuschl, Philip	Bewertung der Wirkzusammenhänge zwischen den Einflussgrößen eines galvanischen Beschichtungsverfahrens zur Herstellung von reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln, <i>Semesterarbeit 2018/40133; 21.06.2018</i>	Abschn. 5.3.2
Maier, Johann	Strategien zur Reduzierung der Fügevielfalt für den Strukturleichtbau in der Elektromobilität, <i>Masterarbeit 2018/39372; 30.06.2018</i>	
Stadler, Michael	Untersuchung der Einflussgrößen zur galvanotechnischen Herstellung von reaktiven Kern-Hülle-Strukturen aus Nickel und Aluminium, <i>Bachelorarbeit 2018/43018; 11.09.2018</i>	
Fang, Vanessa	Untersuchung der Wirkzusammenhänge eines Prozesses zur stromlosen Nickelabscheidung zur Herstellung von reaktiven Kern-Hülle-Strukturen, <i>Masterarbeit 2018/42706; 24.10.2018</i>	Abschn. 5.3.3, 5.4.1 bis 5.4.3
Amend, Pierre	Untersuchung des Aktivierungs- und Reaktionsverhaltens von reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln, <i>Bachelorarbeit 2018/43043; 16.11.2018</i>	
Reindl, Alexander	Anpassung der Messtechnik und Erweiterung eines LabVIEW-Programmes für die Bewertung der Wechselwirkungen zwischen reaktiven Partikeln und Mikrowellen, <i>Masterarbeit 2018/43300; 05.12.2018</i>	Abschn. 6.3.2, 6.3.3, 6.4.3

Verzeichnis betreuter Studienarbeiten

Bearbeiter/in	Titel, Art, Inventarnummer und Abgabedatum	Beitrag in
Langhans, Gottfried	Kalibrierung einer Highspeed-Infrarot-Thermographiekamera für die Bewertung der Wechselwirkungen zwischen reaktiven Partikeln und Mikrowellen, <i>Semesterarbeit 2018/43304; 05.12.2018</i>	Abschn. 6.4.2, 6.4.3
Ruge, Laura	Bewertung des Technologiepotenzials für das Remote-Laserstrahlschweißen mittels der optischen Kohärenztomographie und Ableitung eines Greenfield-Konzeptes für die Serienproduktion, <i>Masterarbeit 2019/47563; 12.04.2019</i>	
Hu, Yiwen	Bewertung des Einflusses von Mikrowellenstrahlung auf das Reaktionsverhalten verschiedener Morphologien von reaktiven Partikeln aus Nickel und Aluminium, <i>Semesterarbeit 2019/47919; 18.04.2019</i>	Abschn. 7.2.2, 7.2.3
Sidarava, Valeryia	Fügen mit reaktiven Nickel-Aluminium-Mikropartikeln als innovatives Additiv in Epoxid-Klebeverbindungen, <i>Semesterarbeit 2019/45259; 23.04.2019</i>	Abschn. 8.3.1, 8.3.2
Holzberger, Florian	Bewertung des Aktivierungs- und Reaktionsverhaltens von reaktiven lamellaren Partikeln aus Nickel und Aluminium für den Einsatz in Lötverbindungen, <i>Bachelorarbeit 2019/45256; 24.04.2019</i>	

Anhang

A.1 Elektromagnetische Feldtheorie

Für ein vertieftes Verständnis elektromagnetischer Felder und Wellen werden ergänzend zum Abschnitt 2.5.1 die elektromagnetischen Feldgrößen und die Maxwell'schen Gleichungen erläutert.

Elektromagnetische Feldgrößen

Zur Beschreibung von elektrischen Feldern sind die elektrische Feldstärke \mathbf{E} und die elektrische Flussdichte \mathbf{D} zwei wesentliche Größen.

Die *elektrische Feldstärke* \mathbf{E} definiert als Vektorfeld für jeden Raumpunkt einen Vektor, der den Betrag und die Richtung der Kraftwirkung auf eine elektrische Ladung angibt (STINY 2018, S. 94). Dabei stimmt die Richtung der elektrischen Feldstärkevektoren mit der Richtung der Kraftwirkung überein (DOBRINSKI ET AL. 2010, S. 238). Eine anschauliche Darstellung dieses Vektorfeldes erfolgt mittels sogenannter *Feldlinienbilder*¹. Grundsätzlich ist eine *Feldlinie* eine Kurve, deren Tangente an jedem Raumpunkt der Richtung des zugehörigen Feldstärkevektors entspricht (NIEDRIG & STERNBERG 2012, B111). Eine elektrische Feldlinie repräsentiert demzufolge die elektrischen Feldstärkevektoren und kennzeichnet durch einen Pfeil die Richtung und durch die Dichte der Feldlinien den Betrag der Kraftwirkung des elektrischen Feldes. Da elektrische Feldlinien nicht geschlossen sind, sondern einen Anfang und ein Ende an elektrischen Ladungen aufweisen, ist das Vektorfeld ein *Quellenfeld* (GUSTRAU 2011, S. 25).

Die *elektrische Flussdichte* \mathbf{D} ist ein Maß für die Ursache eines elektrischen Feldes (PAUL & PAUL 2019, S. 120) und beschreibt demzufolge eine elektrische Ladung in einer an die Felddarstellung angepassten Form (PAUL & PAUL 2019, S. 7). Als Vektorfeld ordnet diese Feldgröße jedem Raumpunkt einen Vektor zu, dessen Richtung mit der der elektrischen Feldstärke übereinstimmt und dessen Betrag dem Quotienten aus

¹ Feldlinienbilder haben keinen physikalischen Hintergrund, da ein Feld ein kontinuierlicher Raumzustand ist.

der elektrischen Ladung und der Fläche entspricht (DOBRINSKI ET AL. 2010, S. 244). Im Sinne eines Ursachen-Wirkungs-Prinzips stellt die elektrische Flussdichte \mathbf{D} die Ursache für ein elektrisches Feld und die elektrische Feldstärke \mathbf{E} die daraus resultierende Wirkung dar (PAUL & PAUL 2019, S. 122).

Die Bewegung von elektrischen Ladungen (Stromfluss) sowie ihre Verteilung im Raum werden durch die *Stromdichte* \mathbf{J} definiert (GUSTRAU 2011, S. 31). Die Vektoren des Vektorfeldes stimmen in der Richtung mit denen der elektrischen Feldstärke überein (STINY 2018, S. 54) und entsprechen betragsmäßig der Größe der transportierten Ladung (PAUL & PAUL 2019, S. 44). Geht es ausschließlich um die Verteilung von elektrischen Ladungen in einem bestimmten Volumen ohne die Angabe einer Richtung, wird die *Raumladungsdichte* ρ angegeben (GUSTRAU 2011, S. 24). Im Gegensatz zur Stromdichte handelt es sich bei der Raumladungsdichte um ein Skalarfeld.

Während die Ursache eines elektrischen Feldes eine elektrische Ladung ist, werden magnetische Felder durch die räumliche Veränderung von elektrischen Ladungen oder durch Dauermagnete induziert². Die für die Beschreibung von Magnetfeldern wichtigen Feldgrößen sind die magnetische Flussdichte \mathbf{B} und die magnetische Feldstärke \mathbf{H} .

Die *magnetische Flussdichte* \mathbf{B} repräsentiert, in Analogie zur elektrischen Feldstärke \mathbf{E} , die Kraftwirkung eines magnetischen Feldes, welches durch eine bewegte elektrische Ladung hervorgerufen wird (DOBRINSKI ET AL. 2010, S. 294). Dementsprechend ist der Betrag der einzelnen Vektoren des Vektorfeldes proportional zu der Kraftwirkung auf eine bewegte elektrische Ladung, welche auch als *Lorentzkraft* bezeichnet wird. Die magnetischen Flussdichtevektoren stehen dabei senkrecht zur Kraftwirkung und zur Bewegungsrichtung der elektrischen Ladungen (DOBRINSKI ET AL. 2010, S. 298). Eine Veranschaulichung erfolgt ebenfalls durch Feldlinienbilder, wobei magnetische Feldlinien, in gleicher Weise wie die elektrischen Feldlinien die elektrischen Feldstärkevektoren, die magnetischen Flussdichtevektoren visualisieren. Im Unterschied zu elektrischen sind magnetische Feldlinien stets geschlossen (GUSTRAU 2011, S. 32) und umwirbeln bewegte elektrische Ladungen in einer Rechtsschraube (PAUL & PAUL 2019, S. 208). Folglich ist das Magnetfeld ein (quellenfreies) Wirbelfeld.

Auch zwischen der *magnetischen Feldstärke* \mathbf{H} und der elektrischen Flussdichte \mathbf{D} besteht eine Analogie. Beide Feldgrößen können als Maß für die Ursache des zugehörigen Feldes interpretiert werden. Die magnetische Feldstärke \mathbf{H} quantifiziert diese Ursache als Vektorfeld. Die Richtungen der magnetischen Feldstärkevektoren entsprechen denen

² Eine zeitliche Änderung des magnetischen Feldes kann wiederum ein elektrisches Feld induzieren.

der magnetischen Flussdichtevektoren (DOBRINSKI ET AL. 2010, S. 301). Der Betrag der magnetischen Feldstärke an einem Raumpunkt hängt von der Geometrie des stromdurchflossenen Leiters ab und kann auf verschiedene Weisen berechnet werden, welche zum Beispiel von PAUL & PAUL (2019, S. 316 ff.) beschrieben werden.

Maxwell'sche Gleichungen

Basierend auf diesen Definitionen der elektromagnetischen Feldgrößen können die vier *Maxwell'schen Gleichungen* anschaulich beschrieben werden. Die *erste Maxwell'sche Gleichung* wird festgelegt als (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. B3):

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (\text{A.1})$$

Diese erste Gleichung definiert, dass sich die Gesamtstromdichte aus der Stromdichte \mathbf{J} und der zeitlichen Änderung der elektrischen Flussdichte \mathbf{D} zusammensetzt und dass diese ein magnetisches Feld mit geschlossenen Feldlinien (magnetisches Wirbelfeld) induziert. (GUSTRAU 2011, S. 36)

Die *zweite Maxwell'sche Gleichung* ergibt sich, ebenfalls in differenzieller Form, zu (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. B3):

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}. \quad (\text{A.2})$$

Diese Gleichung zeigt auf, dass die zeitliche Änderung der magnetischen Flussdichte \mathbf{B} ein elektrisches Feld hervorruft, welches geschlossene Feldlinien aufweist (elektrisches Wirbelfeld) (DOBRINSKI ET AL. 2010, S. 333).

Die *dritte Maxwell'sche Gleichung* lautet (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. B3):

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho. \quad (\text{A.3})$$

Dieser Zusammenhang bedeutet, dass jede elektrische Ladung ein elektrisches Feld verursacht und jedes diskontinuierliche elektrische Feld eine elektrische Ladung hervorruft (FULLER 1974, S. 27). Weiterhin ist die Raumladungsdichte ρ die Ursache für ein elektrisches Quellenfeld mit nicht geschlossenen Feldlinien (GUSTRAU 2011, S. 37).

Die *vierte Maxwell'sche Gleichung* ist definiert als (MEINKE & GUNDLACH 1986, S. B3):

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0. \quad (\text{A.4})$$

Diese letzte Gleichung bedeutet, dass das magnetische Feld ein quellenfreies Wirbelfeld ist (STRAUSS 2017, S. 120). Die magnetischen Feldlinien müssen geschlossen sein, da einzelne magnetische Pole erfahrungsgemäß nicht existent sind (FULLER 1974, S. 27).

A.2 Herstellung lamellarer Partikel mittels Planeten-Kugelmühlen

Im Folgenden sollen, in Ergänzung zum Abschnitt 3.2.1, weiterführende Begrifflichkeiten, das Funktionsprinzip der Herstellung lamellarer Partikel mit einer Planeten-Kugelmühle sowie die wesentlichen Parameter, die die Ausprägung der lamellaren Struktur beeinflussen, vorgestellt werden.

Im Bereich der selbstfortschreitenden Hochtemperatursynthese (engl.: self-propagating high-temperature synthesis; SHS) finden sich für das Mahlen von Pulverwerkstoffen zwei Bezeichnungen, welche voneinander abzugrenzen sind: die *mechanisch induzierte selbstfortschreitende Hochtemperatursynthese* (engl.: *mechanically induced self-propagating reaction*; MSR) und die *selbstfortschreitende Hochtemperatursynthese mit mechanisch voraktivierten Partikeln* (engl.: *mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis*; MASHS) (BERNARD & GAFFET 2001, S. 109).

Die MSR kennzeichnet einen Prozess, bei dem die reaktiven Partikel in dem Mahlbecher zur Reaktion gebracht werden, d. h. der Energieeintrag erfolgt durch die Mahlkörper. Im Gegensatz dazu findet bei der MASHS im Mahlbecher nur die Herstellung von Partikeln mit einer lamellaren Struktur statt und die Reaktionsaktivierung stellt einen gesonderten Prozessschritt dar. (BERNARD & GAFFET 2001, S. 109 ff.)

Der in der einschlägigen Fachliteratur häufig verwendete Ausdruck „mechanical activation“ ist zu vermeiden, um Verwechslungen bezüglich der Reaktionsaktivierung auszuschließen. Zur Herstellung reaktiver Partikel für die Fügetechnik ist es wichtig, dass während des Herstellungsprozesses keine Reaktionsaktivierung erfolgt.

Das Funktionsprinzip einer Planeten-Kugelmühle ist in Abbildung A.1 dargestellt. Der Mahlbecher (Planet) rotiert mit der Winkelgeschwindigkeit ω_P um seine eigene Achse und zugleich um das Zentrum der exzentrisch angeordneten Hauptscheibe (Sonne), welche sich gegenläufig mit der Winkelgeschwindigkeit Ω_S dreht. Durch die Überlagerung der beiden entgegengesetzten Drehbewegungen des Sonne-Planetensystems treten auch zwei Zentrifugalbeschleunigungen a_ω und a_Ω auf (BÁLAZ 2008, S. 111). Zusätzlich gilt es, noch eine Coriolisbeschleunigung a_c zu berücksichtigen (PIXIUS 1996, S. 16). Ferner bewirken die Drehbewegungen, dass die Zentrifugalbeschleunigungen in gleiche

A.2 Herstellung lamellarer Partikel mittels Planeten-Kugelmöhlen

oder entgegengesetzte Richtungen orientiert sind, wodurch sich die Mahlkugeln einerseits entlang der Mahlbecherwand bewegen und andererseits durch den Mahlbecher geschleudert werden (SURYANARAYANA 2001, S. 15).

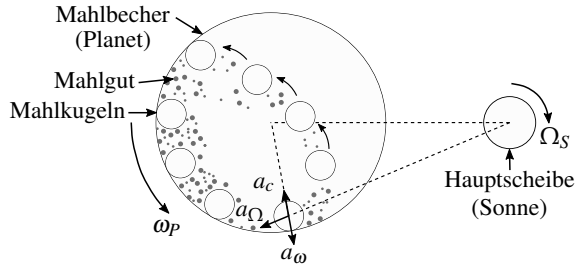


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer Planeten-Kugelmühle nach PIXIUS (1996, S. 17), SURYANARAYANA (2004, S. 40) und ROGACHEV ET AL. (2015, S. 51)

Es werden drei Bewegungsarten der Mahlkugeln unterschieden, welche sich in der Realität stets überlagern: Rollbewegungen an der Oberfläche des Mahlbecherinhalts und gegenseitige Verschiebungen (*Kaskadenbewegungen*), Rollbewegungen und zusätzliche, frei fliegende Mahlkugeln (*Kataraktbewegungen*) und Bewegungen der Mahlkugeln ausschließlich an der Mahlbecherinnenwand (*Zentrifugieren*) (STIESS 1997, S. 289). ROGACHEV ET AL. (2015, S. 48 ff.) zeigen, dass außerdem *stagnierende Mahlkugeln*, welche kleine Schwingungen an einem festen Punkt ausführen, für das HEBM ebenfalls von Bedeutung sind. Durch die Bewegungen der Mahlkugeln im Mahlbecherinneren kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen zwischen dem Mahlgut und den -kugeln sowie dem Mahlgut mit sich selbst. Die erstgenannten Interaktionen umfassen Einschläge durch frei fliegende Mahlkugeln, Reibung, Scherung und Kompression (KOCH 1998, S. 53). Kollisionen des Mahlguts untereinander und mit der Mahlbecherinnenwand treten unabhängig von den Mahlkugeln auf (BÁLAZ 2008, S. 107).

Obgleich das Mahlen von Pulverwerkstoffen im Vorgehen (1. Mischen, 2. Mahlen) einfach erscheint, wird die Entstehung der lamellaren Struktur durch eine große Anzahl verschiedener Parameter beeinflusst (nach SURYANARAYANA (2004, S. 59)):

- die Winkelgeschwindigkeiten von Planet und Sonne,
- das Übersetzungsverhältnis von ω_P zu Ω_S ,
- das Verhältnis der Masse der Mahlkugeln zur Masse des Mahlguts (engl.: ball to powder ratio),
- die Mahldauer und die -temperatur,
- den Füllgrad und den Werkstoff des Mahlbechers,
- den Durchmesser und den Werkstoff der Mahlkugeln,
- die Anzahl der Mahlzyklen,
- Nass- oder Trockenmahlung,
- die Atmosphäre im Mahlbecher,
- die Größenverteilung und die Form des Mahlguts und
- das Stoffmengen- und das Partikelgrößenverhältnis der Edukte.

A.3 Exemplarische Studien zu wichtigen Einflussgrößen

In Ergänzung zum Abschnitt 3.3.1 werden weitere Einflussgrößen im Bezug auf das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten eines reaktiven Stoffsystems aus feststoffförmigen Partikeln diskutiert. Die Reihenfolge der Nennung im vorliegenden Abschnitt entspricht derjenigen der Abbildung 3.2 (S. 55). Sofern nicht anders angegeben, wurden die Versuche bei Standard-Temperatur und -Druck in Luft unter Wirkung einer Fallbeschleunigung von $9,81 \text{ m/s}^2$ ($9,81 \text{ m/s}^2 \hat{=} 1 \text{ g}$) für ein äquimolares Verhältnis von Nickel zu Aluminium durchgeführt.

Einfluss des reaktiven Stoffsystems

Eine kurze Einführung sowie eine Erklärung der verschiedenen Einflussgrößen dieser Kategorie erfolgen im Abschnitt 3.3.1 (S. 55) und sollen hier nicht wiederholt werden.

Form der Edukte MUKASYAN ET AL. (2010) gingen analog zu KOVALEV ET AL. (2010) (vgl. S. 57) vor. Als Kern-Hülle-Partikel (KHP) dienten Aluminiumpartikel (40 bis $60 \mu\text{m}$) mit ca. 68,5 wt.-% Nickel. Die zwei Pulvermischungen (PM) bestanden aus gleich großen Nickel- und Aluminiumpartikeln. Die Partikelgröße für PM1 betrug $40 \mu\text{m}$ und für PM2 $5 \mu\text{m}$. Das Ausgangsmaterial für die lamellaren Partikel LP1

waren KHP, für LP2 war es PM1 und für LP3 war es PM2. Die Aktivierung quadratischer Pellets (75 bis 85 % relative Dichte) erfolgte entsprechend der Vorgehensweise von KOVALEV ET AL. (2010), jedoch bei 50 K/min. Die Reihenfolge der Aktivierungstemperaturen war ebenfalls identisch zu den Forschungsarbeiten von KOVALEV ET AL. (2010). (MUKASYAN ET AL. 2010, S. 779 ff.)

Partikelgrößenverhältnis THIERS ET AL. (2002) untersuchten den Einfluss des Partikelgrößenverhältnisses auf die Aktivierungstemperatur. Hierzu wurden zylindrische Pellets (75 bis 85 % relative Dichte) aus zwei verschiedenen Pulvermischungen und Kern-Hülle-Partikeln hergestellt. Das stöchiometrische Verhältnis von Nickel zu Aluminium betrug für die drei reaktiven Stoffsysteme 2:1. Die Kern-Hülle-Partikel (KHP) bestanden aus Aluminiumpartikeln (40 bis 60 µm) mit 52 wt.-% Nickel, Pulvermischung 1 (PM1) aus 4 µm und 45 µm großen und Pulvermischung 2 (PM2) aus 45 µm und 5 µm großen Aluminium- und Nickelpartikeln. Die Aktivierung erfolgte in einem evakuierten Ofen. Es wurde festgestellt, dass die Aktivierungstemperatur für KHP am höchsten und die der PM2 am niedrigsten war. Der Unterschied zwischen PM1 und den KHP war statistisch nicht signifikant. (THIERS ET AL. 2002, S. 199 ff.)

Einfluss der Umgebung

Auch die Umgebung, in welcher sich das reaktive Stoffsystem befindet, beeinflusst das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten. Zu den wichtigsten Einflussgrößen zählen die *Atmosphäre*, die wirkende *Fallbeschleunigung*, der *Druck* und die *Umgebungstemperatur*. Letztere entspricht häufig der Anfangstemperatur des reaktiven Stoffsystems. Einige dieser Einflussgrößen wurden vor allem vor dem Hintergrund erforscht, dass Kern-Hülle-Partikel als Additive in Raketentreibstoffen und in diesem Kontext für Mars-Missionen (SHAFIROVICH & VARMA 2008, S. 387) eingesetzt werden können.

Atmosphäre MUKASYAN ET AL. (2001) verglichen die Reaktionsfrontgeschwindigkeiten von Kern-Hülle-Partikeln in einer Stickstoff-, Argon- und Helium-Atmosphäre sowie unter Vakuum. Mit Nickel (67,6 wt.-%) umhüllte Aluminiumpartikel (100 µm) wurden zu Pellets (55 % relative Dichte) gepresst und mittels eines elektrisch beheizten Wolfram-Drahtes aktiviert. Die Reaktionsfrontgeschwindigkeit stieg in der Reihenfolge Vakuum, Argon, Stickstoff, Helium. Dies wurde vor allem auf die Wärmeleitfähigkeit der jeweiligen Atmosphäre zurückgeführt. (MUKASYAN ET AL. 2001, S. 70 ff.)

Der Einfluss der Atmosphären Luft, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Argon auf Kern-Hülle-Partikel wurde ferner von SHAFIROVICH ET AL. (2002) untersucht. Die Reaktion der Aluminiumpartikel (36 bis 63 μm) mit 51 wt.-% Nickel wurde durch einen CO_2 -Laser (50 W) initiiert. Für Luft, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid begann die Reaktion etwa zeitgleich, wohingegen in Argon ein verzögerter Reaktionsbeginn beobachtet wurde. Weiterhin entstand in einer Sauerstoff-Atmosphäre eine kreisrunde, helle Flamme, welche im Falle von Kohlenstoffdioxid ebenfalls erschien, jedoch dunkler war. Bezüglich der abweichenden Phänomenologie der Reaktion vermuteten die Autoren, dass es in den oxidierenden Atmosphären zur Bildung von Metalloxiden auf der Partikeloberfläche kam. (SHAFIROVICH ET AL. 2002, S. 127 ff.)

ANDRZEJAK ET AL. (2007) aktivierten Kern-Hülle-Partikel aus Aluminiumpartikeln (2,38 mm) mit 29 und 58 wt.-% Nickel mittels einer Leistung von 90 W (CO_2 -Laser) in einer Argon- oder Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre. Es konnte kein Einfluss der Atmosphäre auf die Aktivierungstemperatur nachgewiesen werden, jedoch reagierte das Aluminium mit dem Kohlenstoffdioxid. (ANDRZEJAK ET AL. 2007, S. 62 ff.)

Fallbeschleunigung ANDRZEJAK ET AL. (2008, S. 806) wiederholten die von ANDRZEJAK ET AL. (2007, S. 61 f.) durchgeführten Versuche bei einer Fallbeschleunigung von 10^{-3} bis 10^{-2} g. Hierbei wurde festgestellt, dass die Fallbeschleunigung sich nicht auf die Aktivierungstemperatur (ANDRZEJAK ET AL. 2008, S. 808) oder die Mikrostruktur der Produkte (ANDRZEJAK ET AL. 2008, S. 809) auswirkte.

Druck HAHMA ET AL. (2006) setzten Kern-Hülle-Partikel aus Aluminiumpartikeln (80 bis 100 μm) mit 1 oder 10 wt.-% Nickel Drücken von bis zu 64 bar aus. Als Atmosphären dienten Luft, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid. Die Aktivierung erfolgte, indem die reaktiven Partikel auf einem elektrisch beheizbaren Chrom-Nickel-Band platziert wurden. Weiterhin wurden die reaktiven Partikel mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl.: dynamic scanning calorimetry; DSC) und thermogravimetrischer Analyse (engl.: thermogravimetric analysis; TGA) bei einer Heizrate von 20 K/min analysiert. In den durchgeführten Versuchen konnte die Bildung von Oxiden, Nitriden und Carbiden nachgewiesen werden. In Luft und Kohlenstoffdioxid reagierten die reaktiven Partikel ungeachtet des Drucks, jedoch war in letztgenannter Atmosphäre eine starke Oxidation erst bei 32 bar, anstatt bei 8 bar in Luft, erkennbar. In Stickstoff reagierten nur die reaktiven Partikel mit mehr Nickel selbsterhaltend, allerdings nur bis zu einem Druck von 4 bar. (HAHMA ET AL. 2006, S. 465 ff.)

Einfluss der Aktivierung

Für die Aktivierung eines reaktiven Stoffsystems sind die *Art des Energieeintrags* (vgl. Abschnitt 2.4.1) und die *Heizrate* entscheidend. Durch eine geringe Heizrate werden bereits vor der Reaktion Diffusionsprozesse angeregt (MORSI 2001, S. 6), welche zur Bildung von intermetallischen Phasen führen. Das Vorhandensein reagierter Bereiche verringert jedoch die Reaktionsenthalpie und behindert die Selbsterhaltung der Reaktion. Letzteres kann beispielsweise auch durch eine zu kurz gewählte *Dauer der Aktivierung* oder eine zu niedrige *Anfangstemperatur* bewirkt werden. Die Dauer der Aktivierung beträgt in der Regel zwischen 0,05 und 4 s (CRIDER 1982, S. 521).

Heizrate SHAFIROVICH ET AL. (2002) demonstrierten den Einfluss der Heizrate auf die Aktivierungstemperatur von Kern-Hülle-Partikeln. Aluminiumpartikel (36 bis 63 μm) mit 51 wt.-% Nickel wurden in eine Zylinderform gepresst (80 % relative Dichte) und unter Vakuum in einem Ofen bei Heizraten von 250, 425 und 550 K/min aktiviert. Die Aktivierungstemperatur der Kern-Hülle-Partikel sank dabei mit steigender Heizrate. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass bei hohen Heizraten größere Spannungen in der Nickel-Hülle entstanden, welche zu einem früheren Aufbrechen der Nickel-Hülle führten (vgl. Abschnitt 3.3.2). (SHAFIROVICH ET AL. 2002, S. 129 ff.) THIERS ET AL. (2002) analysierten ebenfalls die Auswirkungen unterschiedlicher Heizraten (100 bis 900 K/min) auf Kern-Hülle-Partikel und Pulvermischungen (vgl. S. 243). Während die Aktivierungstemperatur von Pulvermischungen mit verschiedenen großen Aluminium- und Nickelpartikeln unabhängig von der Heizrate war, nahm diese bei Kern-Hülle-Partikeln mit steigender Heizrate ab. Dies wurde, wie auch bei SHAFIROVICH ET AL. (2002), auf in der Nickel-Hülle entstandene Spannungen zurückgeführt. Ferner legen die Autoren dar, dass sich die Heizrate auf die Anzahl der Peaks in einem zeitlichen Temperaturprofil auswirkte. (THIERS ET AL. 2002, S. 199 ff.)

Anfangstemperatur Basierend auf thermodynamischen Betrachtungen nach SHIRIEV & MUKASYAN (2017) veranschaulichten THIERS ET AL. (2002) den Einfluss der Anfangstemperatur auf die adiabate Reaktionstemperatur für eine Pulvermischung aus Nickel und Aluminium in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1. Bis 700 K stieg die adiabate Reaktionstemperatur mit zunehmender Anfangstemperatur linear an und entsprach in einem Temperaturbereich von 700 bis 930 K ungefähr der Schmelztemperatur von Nickelaluminid. (THIERS ET AL. 2002, S. 200 f.)

Einfluss der Partikel

Partikel stellen die Edukte der selbstfortschreitenden Reaktion dar, weswegen deren Eigenschaften von zentraler Bedeutung sind. Diese umfassen die *Partikelgröße*, die *-form* und die *-größenverteilung*. Weiterhin ist es wesentlich, dass die Partikel eine hohe *Reinheit* aufweisen. Bei lamellaren Partikeln können Abriebe des Mahlbechers oder der -kugeln (z. B. Eisen) und bei Kern-Hülle-Partikeln mit in die Nickelschicht abgeschiedene Bestandteile des Elektrolyten (z. B. Phosphor) zu Kontaminationen führen. Bei stark exothermen Reaktionen verdampfen niedrig siedende Verunreinigungen, jedoch kann dies auch die Porosität der Produkte erhöhen (MUNIR 1988, S. 347). Bei Aluminiumpartikeln spielt ferner die *Oxidschicht* eine wichtige Rolle, da diese den zur Reaktion erforderlichen Massentransport behindert (REEVES ET AL. 2010, S. 14773).

Partikelgröße und -form MANUKYAN ET AL. (2012) studierten den Einfluss unterschiedlicher Mahldauern einer kombinierten Trocken- und Nassmahlung von Aluminium- (45 µm) und Nickelpartikeln (5 µm) auf die Entstehung der lamellaren Struktur und die resultierende Partikelgröße. Nach dem Mahlen einer äquimolaren Mischung wurden die reaktiven Partikel mittels Siebung in sechs Fraktionen unterteilt und einzeln durch eine Heizplatte in einer Argon-Atmosphäre aktiviert. Es zeigte sich, dass die Ausprägungen der lamellaren Struktur in den verschiedenen Fraktionen eines Mahlvorgangs voneinander abwichen. Die niedrigste Aktivierungstemperatur wurde für die kleinste Fraktion ermittelt. Weiterhin wurde festgestellt, dass Partikel mit feineren Lamellen niedrigere Aktivierungstemperaturen als Partikel mit größeren Lamellen oder groben Strukturen aufwiesen. Ferner stieg die Aktivierungstemperatur bei nahezu allen Proben mit zunehmender Partikelgröße bis zu einem bestimmten Wert und blieb dann annähernd konstant. (MANUKYAN ET AL. 2012, S. 21028 ff.)

Weit häufiger als lose werden gepresste Partikel untersucht. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Partikelgröße und -form die relative Dichte eines Pellets beeinflussen. So kann durch die Verwendung von sphärischen und durch die Zugabe von kleineren zu größeren Partikeln beispielsweise eine höhere relative Dichte erzielt werden. Bei Partikeln mit einem mittleren Partikeldurchmesser von weniger als 100 µm müssen zusätzliche Einflüsse, wie elektrostatische Wechselwirkungen, Feuchtigkeit und van-der-Waals-Wechselwirkungen, berücksichtigt werden. Diese führen zu einer Agglomeration der Partikel und verringern die relative Dichte. (MOORE & FENG 1995a, S. 253 f.)

A.3 Exemplarische Studien zu wichtigen Einflussgrößen

In diesem Zusammenhang soll aber auch auf die Untersuchungen von HADJIAFXENTI ET AL. (2013) verwiesen werden. Diese führen an, dass die Partikelgröße zwar mit längerer Mahldauer abnahm, jedoch die Dichte der, bei identischem Pressdruck, hergestellten Pellets sehr ähnlich war (HADJIAFXENTI ET AL. 2013, S. 77).

Oxidschicht Aluminiumpartikel mit ihrer Oxidschicht stellen das Ausgangsmaterial für Pulvermischungen und Kern-Hülle-Partikel dar. Während diese bei Letzteren zum Teil durch eine Vorbehandlung entfernt wird (vgl. Abschnitt 3.2.2), wird bei der Herstellung von Partikeln mit einer lamellaren Struktur zumeist nur während des Mahlens eine Schutzgasatmosphäre, in der Regel aus Argon, eingesetzt. Dies verhindert jedoch ausschließlich eine weitere Oxidation. Ebenso verhält es sich mit dem Mischvorgang bei Pulvermischungen. Für kleine Aluminiumpartikel gilt weiterhin, dass der Anteil der Oxidschicht umso größer wird und das Aktivierungs- und das Reaktionsverhalten umso mehr beeinflusst, je kleiner die Partikelgröße des Aluminiums ist (HUNT ET AL. 2004, S. 3184 f.). Die Auswirkungen der Nickeloxidschicht wurden noch nicht untersucht.

Einfluss der Verdichtung

Partikelbasierte reaktive Stoffsysteme werden entweder lose oder als Pellet erforscht (MERZHANOV 2004, S. 1780). Eine wichtige Einflussgröße zur Charakterisierung einer losen Pulvermischung oder eines Pellets ist die *relative Dichte*, welche eine Folge des aufgetragenen *Pressdrucks* oder einer andersartigen Verdichtung (z. B. Rütteln) darstellt. Insbesondere für lose Pulvermischungen besteht die Herausforderung darin, ausreichend Kontakt zu gewährleisten und zugleich eine zu hohe Wärmeleitfähigkeit, welche zu Wärmeverlusten an die Umgebung führt, zu verhindern (MOORE & FENG 1995a, S. 259). Im Vergleich dazu von untergeordneter Bedeutung ist die *Geometrie*, d. h. die Form (plattenförmig, zylindrisch) und die Dimensionen, des Pellets, die jedoch in den vorliegenden Studien äußerst vielfältig variiert wird. Forschungsarbeiten, in welchen der Einfluss der Geometrie untersucht wurde, liegen bisher keine vor.

Relative Dichte MUKASYAN ET AL. (2001) zeigten auf Basis von Versuchen mit Kern-Hülle-Partikeln aus Aluminiumpartikeln (100 μm) mit 67,6 wt.-% Nickel, dass der Grad der Verdichtung einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsfrontgeschwindigkeit hat. Die Reaktionsaktivierung erfolgte unter Vakuum mittels eines elektrisch beheizten Wolframdrahtes. Bei einer Zunahme der relativen Dichte von 48 bis 65 %

stieg die Reaktionsfrontgeschwindigkeit annähernd linear an. Bei einer relativen Dichte von 68 % erhöhte sich die Reaktionsfrontgeschwindigkeit jedoch auf das ca. 5,6-Fache der Reaktionsfrontgeschwindigkeit bei einer relativen Dichte von 65 %. Als Ursachen hierfür werden die erhöhte Ni-Al-Kontaktfläche sowie eine verbesserte Wärmeleitung innerhalb des Pellets angeführt. Um ferner reaktive Partikel mit sehr geringen relativen Dichten zu untersuchen, die kleiner sind als die von losen Partikeln (ca. 48 %), wurden dieselben Kern-Hülle-Partikel bei einer Fallbeschleunigung von 10^{-2} g analysiert. Zur Aktivierung der Kern-Hülle-Partikel mit einer relativen Dichte von 20 % diente ein Gemisch aus Ti + 2 B. Auf diese Weise wurde eine Verdoppelung der Reaktionsfrontgeschwindigkeit im Vergleich zu Pellets mit einer relativen Dichte von 48 % bei 1 g festgestellt. (MUKASYAN ET AL. 2001, S. 70 ff.)

A.4 Magnetische Verlustmechanismen

Neben den im Abschnitt 3.4.1 thematisierten magnetischen Verlustmechanismen führen GUPTA & LEONG (2007, S. 70) darüber hinaus „domain wall oscillations“³ und „magnetic resonance“ an. MEYER & POTTEL (1969, S. 8) zählen ferner die Larmor-Rotation von Elektronenhüllen sowie die Elektronenspinpräzession und METAXAS & MEREDITH (2008, S. 24) die Elektronenspinresonanz als magnetische Verlustmechanismen auf. Da all diese Fachbegriffe nicht näher spezifiziert werden und „magnetic resonance“ beispielsweise sowohl als Kern- als auch Elektronenspinresonanz übersetzt werden kann, kann keine umfängliche Erklärung erfolgen.

Im Fall der „domain wall oscillations“ wird gemäß DETLEFSEN & SIART (2012, S. 112) davon ausgegangen, dass es sich dabei um die im Rahmen der Hystereseverluste auftretende, frequenzabhängige Verschiebung der magnetischen Dipolmomente bzw. Änderung des Elektronenspins innerhalb der Blochwände bei ferromagnetischen Werkstoffen handelt. METAXAS & MEREDITH (2008, S. 24) erwähnen darüber hinaus eine „domain wall resonance“ und beschreiben diese als Dämpfung der Präzession der Elektronenspins in der Blochwand. MISHRA & SHARMA (2016b, S. 86) geben ebenfalls Verluste auf Basis der „domain wall resonance“ an. Die Erwärmung eines Werkstoffs wird dabei auf die Reibung zurückgeführt, welche entsteht, wenn Domänen, die eine zum magnetischen Feld parallele Orientierung aufweisen, sich zum Nachteil anderer Domänen frequenzabhängig vergrößern und verkleinern.⁴

³ Der Begriff „domain wall oscillations“ könnte als *Blochwandverschiebungen* übersetzt werden.

⁴ Die Begriffe *Domäne* und *Blochwand* werden auf S. 68 erläutert.

Aufgrund der Aussage „The physics of various microwave phenomena taking place during microwave processing of metal-based materials are mostly unexplored“ (MISHRA & SHARMA 2016a, S. 224) sowie unzureichender Erklärungen und Abgrenzungen der Fachbegriffe erfolgt im Rahmen dieser Arbeit keine weitere Erläuterung und es wird auf weiterführende Literatur, z. B. von JILES (1991), verwiesen. Es kann jedoch festgehalten werden, dass das elektrische Feld vor allem auf die elektrischen Ladungen und das magnetische Feld auf den Elektronenspin, die Blochwände und die Domänen wirkt (MISHRA & SHARMA 2016b, S. 85).

A.5 Informationen zur chemischen Synthese

Vorbehandlung nach LOBO ET AL. (1969)

Die im Abschnitt 5.3.1 thematisierten Voruntersuchungen zur Entfernung der Oxidschicht der Aluminiumpartikel nach LOBO ET AL. (1969, S. 23 ff.) wurden mit folgenden Chemikalien durchgeführt: Nickel(II)sulfat-Hexa/Heptahydrat ($\geq 20,6\%$ Ni und Co, Sigma-Aldrich Corp.) und Flusssäure (40 %, Merck KGaA). Es wurden bei Standard-Temperatur 0,5 g Aluminiumpartikel ($> 99,7\%$, sphärisch, mittlerer Partikeldurchmesser d_{50} von 23,5 μm , New Materials Development GmbH) unter ständigem Rühren zu 100 ml des Elektrolyten gegeben (HANSBAUER 2017, S. 59 ff.). Nach der Vorbehandlung wurden die Aluminiumpartikel mit destilliertem Wasser gereinigt.

Vorbehandlung nach RAMASESHAN ET AL. (2001)

Als Ergänzung zum Abschnitt 5.3.3 werden nachfolgend die Funktionen und Wirkungsweisen der Bestandteile des Elektrolyten zur Vorbehandlung der Aluminiumpartikel in dem Ionenaustauschverfahren nach RAMASESHAN ET AL. (2001) erläutert.

Nickel(II)-chlorid Nickel(II)-chlorid ist das Nickelsalz, welches primär Ni^{2+} -Ionen zur Verfügung stellt. CUI ET AL. (2011, S. 4786) führen ohne weitere Erklärung an, dass diese die Reaktion von Aluminium mit Wasser verhindern können. Unterstützt wird diese These durch RONG ET AL. (2017, S. 3589), welche belegen, dass die Wasserstoffbildung von Aluminiumpartikeln in einer wässrigen Nickel(II)-chlorid-Lösung signifikant reduziert ist. Die im Nickelsalz enthaltenen Cl^- -Ionen haben ebenfalls ei-

ne wichtige Funktion. Sie zerstören die Oxidschicht des Aluminiums (MCCAFFERTY 2010, S. 277). Jedoch ist zu beachten, dass sie auch mit den Al^{3+} -Ionen reagieren (OSTERMANN 2014, S. 229) und zur Auflösung der Aluminiumpartikel beitragen.

Natriumcitrat Bei dem Citrat-Anion wird davon ausgegangen, dass dieses als Komplexbildner fungiert. Hierbei ist es möglich, dass Komplexe sowohl mit den im Elektrolyt befindlichen Ni^{2+} - (WYRZYKOWSKI & CHMURZYŃSKI 2010, S. 62) als auch mit den in Lösung gehenden Al^{3+} -Ionen (ZHOU ET AL. 2013, S. 512) gebildet werden.

Ammoniumchlorid Die Funktion des Elektrolyt-Bestandteiles Ammoniumchlorid ist nicht eindeutig. Die NH_4^+ -Ionen können dazu beitragen, den pH-Wert der Lösung zu adaptieren oder zu stabilisieren. Die Cl^- -Ionen bewirken, wie bereits zuvor das Nickel(II)-chlorid, eine Auflösung der Oxidschicht des Aluminiums.

Natriumfluorid Die Zugabe von Natriumfluorid kann aus verschiedenen Gründen erfolgen. Die F^- -Ionen lösen, wie auch die Cl^- -Ionen, die Oxidschicht der Aluminiumpartikel auf (WANG ET AL. 2011, S. 233). Dies wird auch durch das SCHUTZRECHT US005753304A bestätigt. In diesem wird ein fluoridhaltiger Elektrolyt zur Vorbehandlung von Aluminiumsubstraten und deren Bekeimung mit Palladium beschrieben. Es wird postuliert, dass die F^- -Ionen die Keimbildung fördern und Natriumfluorid die Löslichkeit des Palladiumsalzes erhöhen kann. Demzufolge könnte Natriumfluorid auch die Funktion eines Beschleunigers⁵ zukommen.

⁵ Der Einsatz von Natriumfluorid als Beschleuniger wird in dem SCHUTZRECHT US4038085A, in dem eine Vernickelung auf Basis einer außenstromlosen Reduktion mit einem phosphorhaltigen Elektrolyt beschrieben wird, explizit empfohlen.

Vernickelung nach dem SCHUTZRECHT US6010610A

Die Kern-Hülle-Partikel der in Abbildung 5.2 a) (Abschnitt 5.3.2) gezeigten REM-Aufnahme wurden auf Basis einer galvanischen Vernickelung (Tabelle A.1) synthetisiert.

Tabelle A.1: Parameter zur Herstellung von Kern-Hülle-Partikeln auf Basis der galvanischen Vernickelung nach dem SCHUTZRECHT US6010610A

Parameter	Wert
Temperatur	323 K
Stromstärke	5 A
Beschichtungsdauer	180 s
Sedimentationsdauer	120 s
Masse der Aluminiumpartikel	10 g
Rührerdrehzahl während der Beschichtung	0 U/min
Rührerdrehzahl nach der Beschichtung	500 U/min
Anzahl der Zyklen	13

Vernickelung nach STEINMETZ ET AL. (1990)

Die im Abschnitt 5.3.2 erwähnten Voruntersuchungen zur Vernickelung von vorbehandelten Aluminiumpartikeln auf Basis des Elektrolyten nach STEINMETZ ET AL. (1990) (Tabelle A.2) wurden mit folgenden Chemikalien durchgeführt: Nickel(II)-hydroxid (Sigma-Aldrich Corp.), Ethylendiamin ($\geq 99\%$, Merck KGaA), Hydraziniumhydroxid ($\geq 80\%$, Merck KGaA), Imidazol ($\geq 99\%$, Merck KGaA) und Arsen(V)oxid-Hydrat ($\geq 99,99\%$, Sigma-Aldrich Corp.). Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit Natriumhydroxid (99 %, Grüssing GmbH).

Zu 250 ml des Elektrolyten wurden 0,5 g vorbehandelte Aluminiumpartikel hinzugegeben. Die Beschichtungsdauer wurde bei einer Temperatur von 358 K zwischen 6 und 60 min variiert. Für weiterführende Parameterstudien zur Vermeidung der Schädigung von Aluminium wurde Nickel(II)-hydroxid durch Nickel(II)-acetat (Nickel(II)acetat-Tetrahydrat ($> 98\%$, Alfa Aesar)) ersetzt und der pH-Wert von 13 auf 12 bzw. 11 gesenkt (vgl. MAHR (2017, S. 86 ff.)).

Tabelle A.2: Zusammensetzung des Elektrolyten zur Vernickelung nach STEINMETZ ET AL. (1990, S. 508) für einen pH-Wert > 13 und eine Temperatur von 353 bis 363 K

Bezeichnung	Summenformel	Konzentration
Nickel(II)-hydroxid	Ni(OH)_2	0,14 mol/l
Hydrazin	N_2H_4	1 bis 2 mol/l
Ethylendiamin	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	0,5 mol/l
Imidazol	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	0,3 bis 0,4 mol/l
Arsen(V)-oxid	As_2O_5	$6,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l

A.6 Bewertungen und Ergebnisse der chemischen Synthese

Gewichtungen der Bewertungskriterien

In den Tabellen A.3 und A.4 werden die Ergebnisse des paarweisen Vergleichs zur Gewichtung der Bewertungskriterien (vgl. Abschnitt 5.4.1) aufgeführt.

Tabelle A.3: Ergebnisse des paarweisen Vergleichs der Kategorie I

	Farbumschlag	Fällungsreaktion	weitere Niederschläge	Summe (Gewichtung)
Farbumschlag	n. a.	0	0	0 (1)
Fällungsreaktion	2	n. a.	2	4 (9)
weitere Niederschläge	2	0	n. a.	2 (3)

Legende: Zeile ist 0 = weniger wichtig, 1 = gleich wichtig, 2 = wichtiger als Spalte

Tabelle A.4: Ergebnisse des paarweisen Vergleichs der Kategorie II

	Schichtdicke	Durchgängigkeit	Gleichmäßigkeit	Auflösung v. Al	Summe (Gewichtung)
Schichtdicke	n. a.	0	2	0	2 (3)
Durchgängigkeit	2	n. a.	2	1	5 (9)
Gleichmäßigkeit	0	0	n. a.	0	0 (1)
Auflösung v. Al	2	1	2	n. a.	5 (9)

Legende: Zeile ist 0 = weniger wichtig, 1 = gleich wichtig, 2 = wichtiger als Spalte

Veranschaulichung der Punktbewertungen

Zur Veranschaulichung der im Abschnitt 5.4.1 eingeführten Kriterien und der Punktbewertung finden sich in den Abbildungen A.2 bis A.6 beispielhafte REM-Aufnahmen.

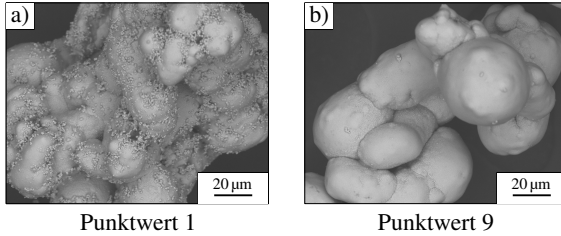


Abbildung A.2: REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Punktbewertung des Kriteriums „Fällungsreaktion“ der Kategorie I

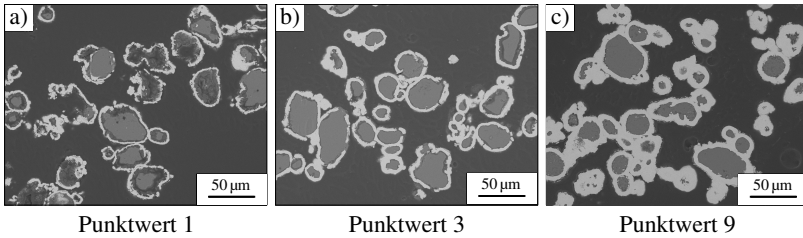


Abbildung A.3: REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Punktbewertung des Kriteriums „Schichtdicke“ der Kategorie II

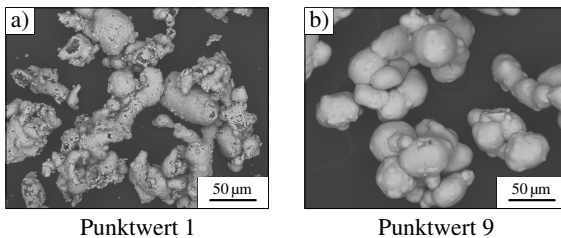


Abbildung A.4: REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Punktbewertung des Kriteriums „Durchgängigkeit“ der Kategorie II

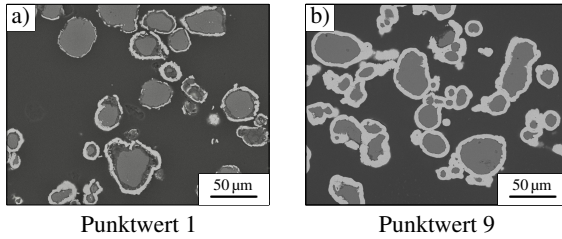


Abbildung A.5: REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Punktbewertung des Kriteriums „Gleichmäßigkeit“ der Kategorie II

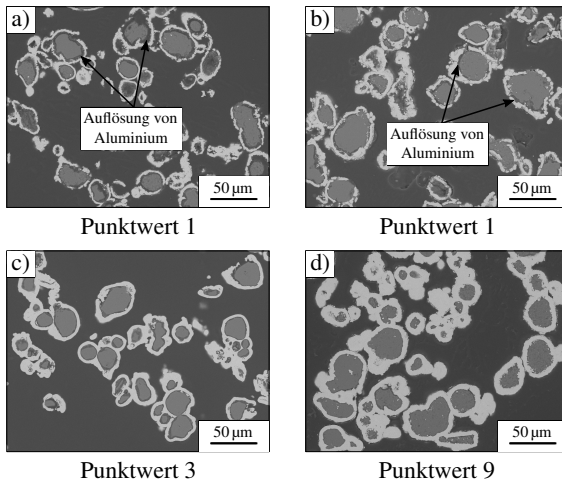


Abbildung A.6: REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Punktbewertung des Kriteriums „Auflösung von Aluminium“ der Kategorie II

Ergebnisse der Punktbewertungen für die durchgeführten Versuche

Jedem Versuch des vollfaktoriellen Versuchsplans (vgl. Tabelle 5.4) wurde eine Versuchsnummer zugeordnet. Die jeweilige Zusammensetzung des Elektrolyten sowie die Ergebnisse der Punktbewertungen sind in Tabelle A.5 zusammengefasst.

Tabelle A.5: Übersicht über die durchgeführten Versuche mit den Faktoren Nickel(II)-acetat (A), Hydrazin (B), EDTA (C) und Glycolsäure (D) in g/l sowie die Ergebnisse der gewichteten Punktbewertung

Versuchsnr.	A	B	C	D	Kategorie I	Kategorie II	Gesamt
V01	40	33	20	25	117	144	261
V02	40	33	20	45	117	144	261
V03	40	33	20	65	117	198	315
V04	40	33	40	25	117	36	153
V05	40	33	40	45	117	36	153
V06	40	33	40	65	117	126	243
V07	40	33	60	25	117	30	147
V08	40	33	60	45	117	30	147
V09	40	33	60	65	117	54	171
V10	40	44	20	25	117	144	261
V11	40	44	20	45	117	198	315
V12	40	44	20	65	117	198	315
V13	40	44	40	25	117	126	243
V14	40	44	40	45	117	144	261
V15	40	44	40	65	117	126	243
V16	40	44	60	25	117	36	153
V17	40	44	60	45	117	54	171
V18	40	44	60	65	117	54	171
V19	40	55	20	25	117	144	261
V20	40	55	20	45	117	144	261
V21	40	55	20	65	117	144	261
V22	40	55	40	25	117	144	261
V23	40	55	40	45	117	144	261
V24	40	55	40	65	93	126	219
V25	40	55	60	25	117	36	153

A.6 Bewertungen und Ergebnisse der chemischen Synthese

Nr.	A	B	C	D	Kategorie I	Kategorie II	Gesamt
V26	40	55	60	45	93	126	219
V27	40	55	60	65	117	36	153
V28	50	33	20	25	117	144	261
V29	50	33	20	45	117	144	261
V30	50	33	20	65	117	198	315
V31	50	33	40	25	117	126	243
V32	50	33	40	45	117	198	315
V33	50	33	40	65	117	144	261
V34	50	33	60	25	117	108	225
V35	50	33	60	45	117	54	171
V36	50	33	60	65	117	126	243
V37	50	44	20	25	117	198	315
V38	50	44	20	45	117	198	315
V39	50	44	20	65	117	144	261
V40	50	44	40	25	117	144	261
V41	50	44	40	45	117	144	261
V42	50	44	40	65	117	144	261
V43	50	44	60	25	117	36	153
V44	50	44	60	45	117	72	189
V45	50	44	60	65	117	144	261
V46	50	55	20	25	117	198	315
V47	50	55	20	45	117	198	315
V48	50	55	20	65	117	198	315
V49	50	55	40	25	117	144	261
V50	50	55	40	45	117	144	261
V51	50	55	40	65	117	144	261
V52	50	55	60	25	117	126	243
V53	50	55	60	45	117	144	261
V54	50	55	60	65	99	144	243
V55	60	33	20	25	45	144	189
V56	60	33	20	45	45	198	243
V57	60	33	20	65	117	198	315
V58	60	33	40	25	99	198	297
V59	60	33	40	45	117	144	261
V60	60	33	40	65	117	144	261

Anhang

Nr.	A	B	C	D	Kategorie I	Kategorie II	Gesamt
V61	60	33	60	25	117	144	261
V62	60	33	60	45	117	144	261
V63	60	33	60	65	117	144	261
V64	60	44	20	25	27	198	225
V65	60	44	20	45	117	198	315
V66	60	44	20	65	117	198	315
V67	60	44	40	25	99	198	297
V68	60	44	40	45	117	198	315
V69	60	44	40	65	117	198	315
V70	60	44	60	25	117	144	261
V71	60	44	60	45	117	144	261
V72	60	44	60	65	117	144	261
V73	60	55	20	25	117	198	315
V74	60	55	20	45	99	198	297
V75	60	55	20	65	117	198	315
V76	60	55	40	25	117	144	261
V77	60	55	40	45	117	144	261
V78	60	55	40	65	117	198	315
V79	60	55	60	25	117	198	315
V80	60	55	60	45	117	198	315
V81	60	55	60	65	117	144	261

Ergebnisse der statistischen Berechnungsverfahren

Die verschiedenen Bedingungen zur Durchführung einer ANOVA oder einer OLR (vgl. Abschnitt 5.4.1) wurden auf Basis unterschiedlicher Berechnungsverfahren geprüft (Tabelle A.6). Für die Normalverteilung wurde der Anderson-Darling-Test herangezogen und die Nullhypothese lautete: Die Daten sind normalverteilt (Signifikanzniveau 5 %). Die Varianzhomogenität wurde mittels des Levene-Tests ermittelt mit der Nullhypothese: Die Varianzen unterscheiden sich nicht (Signifikanzniveau 5 %). Die Verteilung der Residuen wurde mittels grafischer Darstellungen der Häufigkeit, der Beobachtungsreihenfolge und des angepassten Wertes geprüft.

Tabelle A.6: Ergebnisse zur Prüfung der Normalverteilung, der Varianzhomogenität und der Verteilung der Residuen (A = Nickel(II)-acetat, B = Hydrazin, C = EDTA, D = Glycolsäure)

	Normalvert.	<i>p</i> -Werte für				Residuen
		Varianzhomogenität				
		A	B	C	D	
Kategorie I						
Farbumschlag	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Niederschlag	< 0,005	0,431	0,260	0,837	0,947	i. O.
Fällungsreaktion	< 0,005	n. a.	0,363	n. a.	0,363	i. O.
Gesamt I	< 0,005	0,033	0,788	0,126	0,399	i. O.
Kategorie II						
Schichtdicke	< 0,005	0,001	0,467	0,004	0,028	i. O.
Durchgängigkeit	< 0,005	0,000	0,312	0,000	0,701	i. O.
Gleichmäßigkeit	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Auflösung v. Al	< 0,005	0,258	0,696	0,395	0,823	i. O.
Gesamt II	< 0,005	0,036	0,491	0,007	0,815	i. O.
Gesamt I & II	< 0,005	0,040	0,618	0,042	0,869	i. O.

Die vierfaktorielle ANOVA (Tabelle A.7) wurde unter Berücksichtigung von Dreifachwechselwirkungen gerechnet. Im Bezug auf die Gesamtergebnisse der Kategorien waren nur Zweifachwechselwirkungen statistisch signifikant. Da jedoch die Ergebnisse sowohl der OLR als auch der ANOVA aufgrund der teilweise vorliegenden Varianzheterogenität herangezogen wurden, werden diese Wechselwirkungen nicht dargestellt. Die Nullhypothese lautete: Der Faktor ist nicht statistisch signifikant (Signifikanzniveau 5 %).

Tabelle A.7: Ergebnisse der vierfaktoriellen ANOVA (A = Nickel(II)-acetat, B = Hydrazin, C = EDTA, D = Glycolsäure)

	<i>p</i> -Werte für			
	vierfaktorielle ANOVA			
	A	B	C	D
Kategorie I				
Farbumschlag	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Niederschlag	0,513	0,355	0,863	0,956
Fällungsreaktion	0,011	0,168	0,011	0,168
Gesamt I	0,020	0,698	0,072	0,275
Kategorie II				
Schichtdicke	0,000	0,126	0,000	0,001
Durchgängigkeit	0,000	0,018	0,000	0,233
Gleichmäßigkeit	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Auflösung v. Al	0,000	0,120	0,000	0,619
Gesamt II	0,000	0,025	0,000	0,191
Gesamt I & II	0,000	0,017	0,000	0,067

A.6 Bewertungen und Ergebnisse der chemischen Synthese

Die OLR (Tabelle A.8) ermöglicht auf Basis des p -Wertes eine Aussage darüber, wie ein Faktor die Wahrscheinlichkeit beeinflusst, dass der Versuch mit einem anderen Wert bewertet wird. Die Nullhypothese lautete, dass keine statistisch signifikante Assoziation zwischen dem Kriterium und dem Faktor besteht (Signifikanzniveau 5 %).

Tabelle A.8: Ergebnisse der ordinalen logistischen Regression (A = Nickel(II)-acetat, B = Hydrazin, C = EDTA, D = Glycolsäure)

	p -Werte für			
	ordinale logistische Regression			
	A	B	C	D
Kategorie I				
Farbumschlag	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Niederschlag	0,392	0,147	0,967	0,670
Fällungsreaktion	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Gesamt I	0,094	0,719	0,337	0,373
Kategorie II				
Schichtdicke	0,002	0,633	0,003	0,019
Durchgängigkeit	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Gleichmäßigkeit	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Auflösung v. Al	0,000	0,067	0,000	0,677
Gesamt II	0,000	0,133	0,000	0,372
Gesamt I & II	0,000	0,072	0,000	0,166

Anhang

Die Unterschiede zwischen den Faktorstufen wurden mittels des Tukey- und des Kruskal-Wallis-Tests ermittelt (Tabelle A.9). Die auf Basis des Tukey-Tests bestimmten Faktorstufen, die sich statistisch signifikant voneinander unterscheiden, sind entsprechend der Nomenklatur der Tabelle 5.4 angegeben. Ein „+“ bedeutet hierbei beispielsweise, dass sich der Mittelwert der Faktorstufe „+“ statistisch signifikant von den anderen beiden Faktorstufen unterschied. Zwischen den Faktorstufen „0“ und „-“ bestand somit kein Unterschied. Das Zeichen „≡“ gibt an, dass sich keine der drei Faktorstufen statistisch signifikant von einer anderen Faktorstufe unterschied. Die Nullhypothese des Kruskal-Wallis-Tests lautete: Alle Mediane sind gleich (Signifikanzniveau 5 %).

Tabelle A.9: Ergebnisse des Tukey- und des Kruskal-Wallis-Tests (A = Nickel(II)-acetat, B = Hydrazin, C = EDTA, D = Glycolsäure)

	versch. Faktorstufen				p-Werte für			
	Tukey-Test				Kruskal-Wallis-Test			
	A	B	C	D	A	B	C	D
Kategorie I								
Farbumschlag	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Niederschlag	≡	≡	≡	≡	0,366	0,313	0,851	0,885
Fällungsreaktion	≡	≡	≡	≡	0,046	0,359	0,046	0,359
Gesamt I	- +	≡	≡	≡	0,070	0,725	0,635	0,669
Kategorie II								
Schichtdicke	-	≡	- +	- +	0,001	0,502	0,005	0,028
Durchgängigkeit	-	≡	+	≡	0,001	0,308	0,000	0,696
Gleichmäßigkeit	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Auflösung v. Al	+	≡	-	≡	0,000	0,142	0,000	0,747
Gesamt II	- 0 +	≡	- 0 +	≡	0,000	0,259	0,000	0,593
Gesamt I & II	-	≡	+	≡	0,000	0,159	0,000	0,346

A.6 Bewertungen und Ergebnisse der chemischen Synthese

Analog dem Tukey-Test wurde durch das Games-Howell-Verfahren ermittelt, welche Faktorstufen sich statistisch signifikant voneinander unterschieden (Tabelle A.10). Der Welch-Test diente bei Varianzheterogenität zur Bestimmung, ob sich die Faktorstufen statistisch signifikant voneinander unterscheiden. Die Nullhypothese des Welch-Tests lautete: Alle Mittelwerte sind gleich (Signifikanzniveau 5 %).

*Tabelle A.10: Ergebnisse des Games-Howell-Verfahrens und des Welch-Tests
(A = Nickel(II)-acetat, B = Hydrazin, C = EDTA, D = Glycolsäure)*

	<i>p</i> -Werte für				versch. Faktorstufen			
	Welch-Test				Games-Howell-Verfahren			
	A	B	C	D	A	B	C	D
Kategorie I								
Farbumschlag	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Niederschlag	0,342	0,327	0,849	0,948	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Fällungsreaktion	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Gesamt I	0,114	0,768	0,302	0,326	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Kategorie II								
Schichtdicke	n. a.	0,453	n. a.	0,057	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Durchgängigkeit	n. a.	0,239	n. a.	0,670	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Gleichmäßigkeit	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Auflösung v. Al	0,000	0,278	0,000	0,770	+	n. a.	-	n. a.
Gesamt II	0,000	0,263	0,000	0,596	- 0 +	n. a.	- 0 +	n. a.
Gesamt I & II	0,000	0,178	0,000	0,355	-	n. a.	- 0 +	n. a.

A.7 Weiterführende Informationen zum Versuchsaufbau

Übersicht über die Komponenten des Versuchsaufbaus

In Tabelle A.11 sind die Komponenten des Versuchsaufbaus (vgl. Abbildung 6.1) zusammengefasst. Die Stromversorgung des Magnetrons sowie das Kühlsystem, welches zur Kühlung der Stromversorgung, des Isolators des Magnetrons und der Wasserlast verwendet wird, sind der Einfachheit halber nicht in Abbildung 6.1 dargestellt.

Tabelle A.11: Überblick über die Komponenten des Versuchsaufbaus

Bezeichnung	Typ	Hersteller
Magnetron	MH2000S-215BB	Muegge GmbH
Stromversorgung	MX4000D-112KL	Muegge GmbH
gerader Hohlleiter	MW3001E-230ED	Muegge GmbH
Hohlleiterbogen (H-Bend)	MW3001B-260ED	Muegge GmbH
Zirkulator	MW1003A-210EC	Muegge GmbH
Wasserlast	MW1003A-210EC	Muegge GmbH
3-Stift-Tuner	MW2009A-260ED	Muegge GmbH
Zweifach-Schleifenkoppler	MW7009A-260EC	Muegge GmbH
Kühlsystem	SC31.2M4LE.I	Glen Dimplex Deutschland GmbH

Ergebnisse der Kalibrierung der Schottky-Dioden

In Abbildung A.7 werden die ermittelten Kennlinien für die Schottky-Dioden dargestellt (vgl. Abschnitt 6.3.2). Die Schottky-Diode 1 wurde an der Messstelle 1 und die Schottky-Diode 3 an der Messstelle 3 verwendet. Der Knick im Verlauf der Kennlinien kennzeichnet die Zuschaltung von zusätzlichen Dämpfungselementen im Hochfrequenzsignalgenerator beim Übergang auf einen anderen Leistungsbereich.

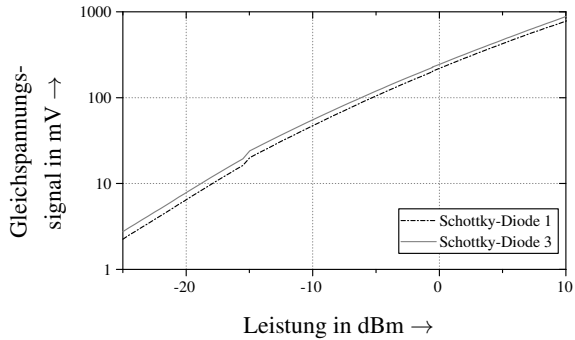


Abbildung A.7: Vergleich der Kennlinien der Schottky-Dioden

Darstellung des LabVIEW-Programmes

Das LabVIEW-Programm, welches für die konzertierte Messdatenaufzeichnung der Temperatur- und Leistungswerte (vgl. Abschnitte 6.3.3 und 6.4.3) entwickelt wurde, ist in Abbildung A.8 dargestellt.

A.8 Ergebnisse des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

Ergebnisse der Reaktionen der Kern-Hülle-Partikel

In Tabelle A.12 sind die Versuchsergebnisse der Untersuchungen des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens der Kern-Hülle-Partikel dargestellt (vgl. Abschnitt 7.3).

*Tabelle A.12: Überblick über die Versuche mit Kern-Hülle-Partikeln inkl. der Einstellung des 3-Stift-Tuners I, Informationen zu den Zeitpunkten von Entladungen (zu Beginn = zu Beginn eines Versuchs, während = während eines Versuchs) sowie der arithmetischen Mittelwerte \bar{T} der maximalen Reaktionstemperaturen der fünf Messpunkte und der zugehörigen Standardabweichungen σ_T (bei mittels * markierten Werten lag mind. ein Messpunkt in einem Lichtbogen)*

Versuchsnr.	Aktivierung	Entladung	\bar{T} in K	σ_T in K
V03-30-01	T1.1	während	1356	38
V03-30-02	T2.2	zu Beginn	1324	49
V03-60-01	T1.1	zu Beginn	1390	35
V03-60-02	T1.1	während	1365	56
V11-30-01	T1.1	während	1338	85
V11-30-02	T1.1	nein	1341	59
V11-60-01	T1.1	nein	1341	34
V11-60-02	T1.1	während	1338	35
V13-30-01	T1.1	zu Beginn	1452*	55
V13-30-02	T1.1	zu Beginn	1455*	71
V13-60-01	T3.1	zu Beginn	1429*	90
V13-60-02	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
V30-30-01	T1.1	während	1351	69
V30-30-02	T2.2	während	1339	22
V30-60-01	T2.2	während	1303	31
V30-60-02	T2.1	während	1336	65
V31-30-01	T2.2	während	1306	83
V31-30-02	T2.2	während	1322	34
V31-60-01	T1.1	nein	1308	90
V31-60-02	T1.1	nein	1305	85
V32-30-01	T1.1	während	1321	60

Versuchsnr.	Aktivierung	Entladung	\bar{T} in K	σ_T in K
V32-30-02	T1.1	während	1423*	94
V32-60-01	T1.1	zu Beginn	1315	30
V32-60-02	T1.1	zu Beginn	1296	34
V37-30-01	T1.1	zu Beginn	1441*	91
V37-30-02	T1.1	zu Beginn	1382*	59
V37-60-01	T3.1	zu Beginn	1314	27
V37-60-02	T3.1	zu Beginn	1235	54
V38-30-01	T3.1	nein	1386	83
V38-30-02	T2.2	nein	1366	52
V38-60-01	T1.1	zu Beginn	1306	88
V38-60-02	T1.1	zu Beginn	1334	46
V46-30-01	T4.1	zu Beginn	1375	74
V46-30-02	T2.2	zu Beginn	1378	68
V46-60-01	T1.1	während	1345	39
V46-60-02	T1.1	während	1367	52
V48-30-01	T2.2	nein	1391	99
V48-30-02	T2.2	während	1343	71
V48-60-01	T1.1	nein	1369	35
V48-60-02	T1.1	während	1334	29
V52-30-01	T1.1	zu Beginn	1456*	81
V52-30-02	T1.1	zu Beginn	1415*	64
V52-60-01	T1.1	nein	1388	29
V52-60-02	T1.1	nein	1277	54
V57-30-01	T1.1	nein	1362	31
V57-30-02	T1.1	während	1354	78
V57-60-01	T1.1	während	1364	57
V57-60-02	T1.1	während	1337	35
V65-30-01	T3.1	während	1389	101
V65-30-02	T4.1	während	1360	113
V65-60-01	T1.1	während	1313	66
V65-60-02	T2.2	zu Beginn	1285	40
V66-30-01	T1.1	während	1390	57
V66-30-02	T1.1	nein	1374	67
V66-60-01	T1.1	während	1317	37
V66-60-02	T1.1	während	1355	26

A.8 Ergebnisse des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens

Versuchsnr.	Aktivierung	Entladung	\bar{T} in K	σ_T in K
V69-30-01	T1.1	nein	1396	44
V69-30-02	T1.1	während	1409	66
V69-60-01	T3.2	zu Beginn	1332	19
V69-60-02	T4.1	zu Beginn	1266	29
V73-30-01	T1.1	während	1383	42
V73-30-02	T1.1	während	1352	79
V73-60-01	T1.1	während	1461*	47
V73-60-02	T1.1	während	1493*	43
V75-30-01	T1.1	zu Beginn	1361	60
V75-30-02	T1.1	während	1339	67
V75-60-01	T1.1	während	1331	51
V75-60-02	T1.1	während	1304	27
V78-30-01	T1.1	während	1443*	86
V78-30-02	T1.1	zu Beginn	1353	91
V78-60-01	T1.1	während	1239	42
V78-60-02	T1.1	nein	1321	75
V79-30-01	T2.2	nein	1471	42
V79-30-02	T1.1	nein	1425	110
V79-60-01	T2.2	zu Beginn	1496*	97
V79-60-02	T4.2	zu Beginn	1431*	64
V80-30-01	T2.2	zu Beginn	1443*	110
V80-30-02	T2.2	zu Beginn	1396*	54
V80-60-01	T1.1	während	1311	32
V80-60-02	T1.1	während	1272	22

Ergebnisse der Aktivierung der Kern-Hülle-Partikel

Die Ergebnisse der Reaktionsaktivierung der untersuchten Kern-Hülle-Partikel sind in Tabelle A.13 zusammengefasst. Hierbei findet sich, im Unterschied zu Tabelle 7.3 (vgl. Abschnitt 7.3.1), eine zusätzliche Aufschlüsselung nach der Beschichtungsdauer und der Versuchswiederholung.

Tabelle A.13: Kontingenztafel zur statistischen Analyse der Versuchsergebnisse für die Reaktionsaktivierung der Kern-Hülle-Partikel

Entladung(en)		3-Stift-Tuner 1															
		T1.1				T1.2				T2.1				T2.2			
		30 min		60 min		30 min		60 min		30 min		60 min		30 min		60 min	
V01	V02	V01	V02	V01	V02	V01	V02	V01	V02	V01	V02	V01	V02	V01	V02		
nein	2	3	4	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0
zu Beginn	4	4	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	1	1
ja während	7	5	8	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	1	0
Σ	13	12	15	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	7	2	1

Entladung(en)		3-Stift-Tuner 1															
		T3.1				T3.2				T4.1				T4.2			
		30 min		60 min		30 min		60 min		30 min		60 min		30 min		60 min	
V01	V02	V01	V02	V01	V02	V01	V02	V01	V02	V01	V02	V01	V02	V01	V02		
nein	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
zu Beginn	0	0	2	1	0	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	
ja während	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
Σ	2	0	2	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	0	1	

Legende: zu Beginn = zu Beginn eines Versuchs, während = während eines Versuchs, Σ = Summe

Ergebnisse der Reaktionen der lamellaren Partikel

In Tabelle A.14 werden die Versuchsergebnisse der Untersuchungen des Aktivierungs- und des Reaktionsverhaltens der lamellaren Partikel dargestellt (vgl. Abschnitt 7.4).

Tabelle A.14: Überblick über die Versuche mit lamellaren Partikeln inkl. der Einstellung des 3-Stift-Tuners 1, Informationen zu den Zeitpunkten von Entladungen (zu Beginn = zu Beginn eines Versuchs, während = während eines Versuchs) sowie der arithmetischen Mittelwerte \bar{T} der maximalen Reaktionstemperaturen der fünf Messpunkte und der zugehörigen Standardabweichungen σ_T

Versuchsnr.	Aktivierung	Entladung	\bar{T} in K	σ_T in K
LP20-01	T2.2	während	1499	56
LP20-02	T2.2	zu Beginn	1456	99
LP32-01	T1.1	zu Beginn	1468	92
LP32-02	T1.1	zu Beginn	1498	42
LP45-01	T1.1	nein	1524	30
LP45-02	T1.1	nein	1534	28
LP63-01	T1.1	nein	1529	40
LP63-02	T1.1	nein	1538	36
LP80-01	T1.1	nein	1540	38
LP80-02	T1.1	nein	1549	23
LP100-01	T1.1	nein	1554	8
LP100-02	T1.1	nein	1521	55

A.9 Informationen und Ergebnisse zum Kleben

Ergebnisse des Einsatzes reaktiver Partikel in Klebstoffen

Die Versuchsergebnisse (Shore-D-Härte) der Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen dem Klebstoff, den Mikrowellen und den reaktiven Partikeln (vgl. Abschnitt 8.3.1) sind für verschiedene Füllgrade, Aushärtungszeiten und Leistungen in Tabelle A.15 zusammengefasst.

Tabelle A.15: Arithmetische Mittelwerte und Standardabweichungen der Shore-D-Härte des Klebstoffes LOCTITE® EA 3425 von acht Messpunkten an jeweils zwei Proben in Abhängigkeit des Füllgrades von reaktiven Partikeln (LP100), der Einwirkzeit der Mikrowellen und der Leistung

Füllgrad	Zeit	Shore-D-Härte für eine Leistung von					
		60 W	70 W	80 W	90 W	100 W	
0 wt.-%	40 s	72,2 ± 2,5	72,3 ± 1,4	73,9 ± 0,8	71,5 ± 1,4	72,8 ± 0,7	
	60 s	72,7 ± 0,6	73,7 ± 0,6	73,5 ± 1,0	75,2 ± 2,4	75,2 ± 3,7	
	80 s	73,3 ± 1,0	75,7 ± 1,2	76,5 ± 1,5	76,5 ± 3,8	n. a.	
	100 s	76,8 ± 1,1	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	
5 wt.-%	40 s	71,3 ± 0,8	74,7 ± 0,6	74,8 ± 0,9	73,6 ± 0,8	71,7 ± 1,7	
	60 s	72,4 ± 0,8	75,3 ± 0,8	75,5 ± 1,2	76,6 ± 1,2	77,6 ± 1,9	
	80 s	74,3 ± 1,4	76,1 ± 0,8	79,1 ± 1,4	78,4 ± 1,4	n. a.	
	100 s	76,9 ± 0,8	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	
10 wt.-%	40 s	70,3 ± 2,1	71,8 ± 1,0	72,7 ± 1,2	75,1 ± 0,7	75,1 ± 0,9	
	60 s	71,9 ± 0,9	74,2 ± 1,1	75,8 ± 1,5	79,1 ± 1,8	79,1 ± 2,3	
	80 s	75,8 ± 1,2	77,1 ± 2,5	78,7 ± 1,5	80,1 ± 1,3	n. a.	
	100 s	77,9 ± 1,8	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	
15 wt.-%	40 s	72,6 ± 1,4	71,5 ± 0,8	72,9 ± 0,7	75,9 ± 1,0	75,6 ± 0,9	
	60 s	73,1 ± 1,1	76,4 ± 0,8	77,6 ± 0,8	78,6 ± 1,0	79,5 ± 1,2	
	80 s	76,6 ± 0,9	83,4 ± 2,8	79,9 ± 1,1	n. a.	n. a.	
	100 s	78,8 ± 1,5	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	

Vorgehen zur Präparation der Fügepartner

Die Einstellungen des Atmosphärendruckplasmas zur Vorbehandlung der Fügepartner aus Polypropylen (vgl. Abschnitt 8.3.2) finden sich in Tabelle A.16.

Tabelle A.16: Übersicht über die Einstellungen des Atmosphärendruckplasmas zur Präparation der Fügepartner (GROHMANN ET AL. 2020, S. 5)

Parameter	Wert
Spannung	280 V
Frequenz	21 kHz
Zykluszeit	60 %
Verfahrgeschwindigkeit	15 m/min
Düsenabstand	10 mm
Anzahl der Überfahren	5