

# **Modellierung reaktiver Partikelsysteme am Beispiel von Thermitreaktionen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher  
Instituts für Technologie (KIT) angenommene

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Sebastian Knapp  
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 08.07.2025

Hauptreferent: Prof. Dr. Frank Henning

Korreferent: Dr. habil. Ernst-Christian Koch, FRSC



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
Eidesstattliche Erklärung	xi
Kurzzusammenfassung	xii
Abstract	xiii
Veröffentlichungen	xiv
Fachzeitschriften	xiv
Tagungsbeiträge	xiv
Danksagung	xvi
Abkürzungsverzeichnis	xvii
Nomenklatur	xix
1 Einleitung	25
1.1 Motivation und Zielsetzung	25
1.2 Eigene Beiträge und Publikationen	28
1.2.1 Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der Reaktion von Partikelsystemen	28
1.2.2 Erarbeitung verschiedener Methoden zur Generierung des Parametersatzes für die Modellierung von Partikelsystemen	28
1.2.3 Vergleich von Modellrechnungen mit dem Experiment am Beispiel verschiedener Thermiten	29
1.3 Gliederung der Arbeit	30
1.4 Ziel der Arbeit	31
1.5 Neue Forschungsansätze auf Basis der vorgelegten Arbeit	32
2 Stand der Forschung	33
2.1 Energetische Materialien	33
2.2 Modellierungsansätze pyrotechnischer Mischungen	34
2.3 Eigene Einordnung der Arbeit in den aktuellen Stand der Forschung	44
3 Modellierung reaktiver Partikelsysteme	46
3.1 Die Systemgeometrie	46
3.1.1 Partikel	46
3.1.2 Partikelsystem	46
3.2 Die Systemdynamik	47
3.2.1 Die Wärmeleitung und Diffusion	47
3.2.2 Die chemische Reaktionskinetik	48
3.2.3 Weitere Mechanismen	48
3.3 Lösung der Systemdynamik	48
3.3.1 Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung	49

3.3.2	Die Fundamentallösung	49
3.3.3	Die Green'sche Funktion	49
3.3.4	Fundamentallösung der 1d-Wärmeleitungsgleichung	50
3.3.5	Lösung der homogenen 1d-Wärmeleitungsgleichung	50
3.3.6	Lösung der inhomogenen 1d-Wärmeleitungsgleichung	51
3.3.7	Bildung einer allgemeinen Lösung für das 1d-Wärmeleitungsproblem	51
3.3.8	Die eindimensionale Diffusionsgleichung	52
3.4	Die chemische Reaktionskinetik	52
3.4.1	Reaktion nullter Ordnung	53
3.4.2	Reaktion erster Ordnung	53
3.4.3	Reaktion zweiter Ordnung	54
3.5	Berücksichtigung weiterer Energieeinträge	55
3.5.1	Externe Wärmeeinträge - Der Hot-Spot	55
3.5.2	Absorption von Strahlungswärme als Wärmefluss oder Impuls	55
3.6	Berücksichtigung von Materialeigenschaften	56
3.6.1	Materialabhängige Transportgrößen	56
3.6.2	Phasenübergänge	59
3.6.3	Druckabhängigkeit	59
3.7	Systembeschreibung eines reaktiven Partikelsystems	59
3.7.1	Systemdynamik	59
3.7.2	Vereinfachungen und Näherungen	60
3.7.3	Einflussgrößen	60
3.7.4	Zielgrößen	61
3.8	Numerische Lösungsverfahren	61
3.8.1	Allgemeines Lösungsschema	61
3.8.2	Diskretisierung des Faltungsintegrals	64
3.8.3	Numerische Integration	64
3.8.4	Numerische Integration - Trapez-, Simpson- und zweite Simpsonregel	64
3.8.5	Explizites Euler-Verfahren – Das eulersche Polygonzugverfahren	65
3.8.6	Mehrstufige Verfahren – Klassisches Runge-Kutta-Verfahren	65
4	Charakterisierung reaktiver Partikelsysteme	67
4.1	Partikel- und Mischungseigenschaften	68
4.1.1	Theoretische Grundlagen der Partikeleigenschaften	68
4.1.2	Modellierung von Einzelpartikeln	74
4.1.3	Theoretische Grundlagen der Mischungseigenschaften	77
4.1.4	Modellierung der Partikelmischungen	79
4.1.5	Modellierung von Partikelmischungen und Verteilungen	81



4.2	Bestimmung der thermophysikalischen Materialeigenschaften	83
4.2.1	Literaturwerte von Material- und thermodynamischen Parametern	84
4.2.2	Modellbildung für Transporteigenschaften	85
4.2.3	Ausgewählte Modelle und Anpassung auf die untersuchten Systeme	90
4.3	Bestimmung der reaktiven Eigenschaften	91
4.3.1	Modellierung der Reaktionskinetik	91
4.3.2	TGA/DSC Auswerteverfahren	95
4.3.3	Modellierung der Reaktionswärme	96
5	Charakterisierung der Partikel und Herstellung der Partikelsysteme	99
5.1	Verwendete Materialien in Partikelform	99
5.2	Charakterisierung der verwendeten Partikel	99
5.2.1	Partikelgrößenverteilung und Morphologie	99
5.2.2	Die Oxidationskinetik von Aluminium (Al)	101
5.2.3	Die Oxidationskinetik von Titan (Ti)	102
5.2.4	Die Zersetzungskinetik von Mangan(IV)-oxid ( $\text{MnO}_2$ )	103
5.2.5	Zersetzungskinetik Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ )	105
5.3	Herstellung der Partikelmischungen	106
5.3.1	Herstellungsmethode und Probenpräparation	106
5.3.2	Sicherheitstechnische Eigenschaften der Partikelmischungen	109
5.4	Charakterisierung der Partikelmischungen	110
5.4.1	Partikelgrößenverteilung	110
5.4.2	Mischgüte	111
5.4.3	Dichte	111
5.4.4	Wärmeleitfähigkeit	111
5.4.5	Wärmekapazität	113
5.4.6	Weitere thermodynamische Parameter	114
5.4.7	Reaktionswärme	115
6	Experimentelle Untersuchungsmethode für reaktive Partikelsysteme	117
6.1	Versuchsaufbau	117
6.2	Verwendete Messtechnik	118
6.2.1	Digitale Hochgeschwindigkeitskamera MotionPro X3	118
6.2.2	Digitale Hochgeschwindigkeitskamera FASTCAM SA-Z	118
6.3	Verwendetes Material	119
6.4	Durchführung	119
6.5	Auswertung der Messdaten	120
7	Modellierung reaktiver Partikelsysteme	121
7.1	Das Modell-Setup	121

7.1.1	Geometrische Parameter	121
7.1.2	Berechnete Partikelverteilungen	122
7.1.3	Zeitliche Parameter	124
7.1.4	Auswahl der Quellterme	125
7.2	Durchführung der Modellierungsrechnungen	125
7.3	Auswertung der Modellierungsergebnisse	126
8	Ergebnisse aus Experiment und Modell	127
8.1	Charakterisierung von Al/CuO und Al/MnO <sub>2</sub>	127
8.1.1	Experimentelle Untersuchung Al/CuO	127
8.1.2	Modellierungsergebnisse von Al/CuO	128
8.1.3	Vergleich von experimenteller und modellierter Abbrandgeschwindigkeit von Al/CuO	130
8.1.4	Experimentelle Untersuchung Al/MnO <sub>2</sub>	131
8.1.5	Modellierungsergebnisse von Al/MnO <sub>2</sub>	132
8.1.6	Vergleich von experimenteller und modellierter Abbrandgeschwindigkeit von Al/MnO <sub>2</sub>	133
8.2	Ti/CuO und Ti/MnO <sub>2</sub> Thermite	134
8.2.1	Experimentelle Untersuchung Ti/CuO	134
8.2.2	Modellierungsergebnisse von Ti/CuO	135
8.2.3	Vergleich von experimenteller und modellierter Abbrandgeschwindigkeit von Ti/CuO	136
8.2.4	Experimentelle Untersuchung Ti/MnO <sub>2</sub>	137
8.2.5	Modellierungsergebnisse von Ti/MnO <sub>2</sub>	138
8.2.6	Vergleich von experimenteller und modellierter Abbrandgeschwindigkeit von Ti/MnO <sub>2</sub>	139
8.3	Diskussion der Ergebnisse	140
9	Zusammenfassung	141
10	Ausblick	143
11	Literatur	144
12	Abbildungsverzeichnis	159
13	Tabellenverzeichnis	163
14	Anhang	164
14.1	Experimentelle Bestimmung der Partikeleigenschaften	164
14.2	Experimentelle Bestimmung der Mischungseigenschaften	169
14.3	Experimentelle Bestimmung thermophysikalischer Transporteigenschaften	170
14.4	Experimentelle Bestimmung der chemischen Reaktionskinetik	172
14.5	Experimentelle Bestimmung der Reaktionswärme	175
14.6	Sicherheitshinweise zu der verwendeten Partikel	176





„Nur wer nicht sucht, ist vor Irrtum sicher.“

Albert Einstein (1879 - 1955)



# Eidesstattliche Erklärung

Ich, Sebastian Knapp, versichere wahrheitsgemäß, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema „Modellierung reaktiver Partikelsysteme am Beispiel von Thermitreaktionen“ selbständig angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben habe. Darüber hinaus versichere ich, dass ich die Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis im Karlsruher Institut für Technologie (KIT) in der gültigen Fassung beachtet habe.

---

Ort, Datum

Unterschrift

# Kurzzusammenfassung

Reaktive Partikelsysteme, oder speziell pyrotechnische Mischungen wie Thermit, haben eine Vielzahl technischer Anwendungen bei der Anzündung, Erzeugung von Leucht- oder Schallerscheinungen oder der Verzögerung eines Effekts. Zu den genannten gehört die Anzündung von Festtreibstoffen oder ein Feuerwerk. Die bekannteste Anwendung kommt allerdings aus der Verbindungstechnik, nämlich das Schweißen von Eisenbahnschienen.

Die Abbrandgeschwindigkeit und die bei der Reaktion entstehende Temperatur einer solchen Mischung sind sicherlich die wichtigsten Größen für deren Einsatz in einer technischen Applikation. Dabei reagieren die Systeme stark exotherm, ohne externen Sauerstoff, in einer sich selbst-erhaltenden Reaktion, in einem Abbrand oder in einer Deflagration. Die Reaktion findet meist in der festen Phase statt und erzeugt wenig Gas. Die Mischungen bestehen aus Komponenten, die in getrennten Partikeln vorliegen und miteinander vermischt wurden. Der partikuläre Charakter der Systeme, die auftretende chemische Reaktion und der treibende Energie- und Stofftransport machen die Beschreibung solcher Reaktionen auf einer mesoskopischen Ebene äußerst komplex.

In der vorliegenden Arbeit wird ein einfaches Modell entwickelt, das versucht, die wichtigsten physikalischen und chemischen Effekte, die bei der Reaktion solcher Systeme auftreten, zu berücksichtigen und eine Vorhersage für das Reaktionsverhalten, insbesondere den Reaktionsfortschritt zu machen. Bei den ausgesuchten Modellsystemen aus Thermitmischungen sind dies das Abbrandverhalten und die Abbrandgeschwindigkeit. In dem Modell werden Energie- und Stofftransport für die beteiligten Komponenten über eine chemische Reaktionskinetik gekoppelt. Die dabei auftretenden parabolischen partiellen Differentialgleichungen werden mittels Fundamentallösung, dann unter Randbedingungen mit den *Greenschen Funktionen*, gelöst. Die für das Modell notwendigen Eingangsparameter, Partikel- und Mischungseigenschaften, thermophysikalische und reaktionskinetische Eigenschaften, werden wiederum durch Modelle berechnet oder durch Modellbildung und Anpassung an experimentelle Daten von vier ausgesuchten Thermitmischungen ermittelt. Die Thermitmischungen, bestehend aus den Brennstoff/Oxidator-Kombinationen, Aluminium/Mangan(IV)-oxid, Aluminium/Kupfer(II)-oxid, Titan/Mangan(IV)-oxid und Titan/Kupfer(II)-oxid, werden in einer Konzentrationsreihe experimentell hinsichtlich ihrer Abbrandgeschwindigkeit untersucht. Deren Ergebnis ist die Abbrandgeschwindigkeit als Funktion der Brennstoffkonzentration. Das gleiche Ergebnis erhält man aus den Modellrechnungen, die dann mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

Man erhält für alle untersuchten Modellsysteme eine sehr gute Übereinstimmung von experimentell bestimmten Abbrandgeschwindigkeiten mit den aus Modellrechnungen ermittelten. Das Modell eignet sich also sehr gut zur Beschreibung des Reaktionsverhaltens reaktiver Partikelsysteme, deren Reaktion in der festen Phase stattfindet und für die die Gasdynamik nur eine untergeordnete Rolle spielt. Damit wurde ein Modell implementiert, das hilft das Reaktionsverhalten solcher Systeme besser zu verstehen, Vorhersagen über deren Verhalten zu machen und die Entwicklung neuer Systeme zu beschleunigen.



# Abstract

Reactive particulate systems, especially pyrotechnic mixtures such as thermites, have a variety of technical applications in ignition, generation of luminous or sound phenomena or delaying one of these effects. Examples are the lighting of solid fuels or fireworks. The best-known application, however, comes from a joining technique, namely the welding of railway tracks.

The burn rate and the resulting temperature during the reaction of such a mixture are certainly the most important variables for its use in any technical application. The systems react strongly exothermically, without external oxygen, in a self-sustaining reaction in a combustion process or in a deflagration. The reaction usually takes place in the solid phase and produces little gas. The mixtures consist of components that are present in separate particles that have been mixed. The particulate nature of the systems, the chemical reaction that occurs and the driving energy and material transport make the description of such reactions on a mesoscopic level extremely complex.

In the present work, a simple model is developed that attempts to consider the most important physical and chemical effects that occur in the reaction of such systems, and makes a prediction for the reaction behavior, particularly the reaction progress. For the selected model systems made from thermite mixtures, these are burning behavior and burn rate. In the model, energy and material transport for the components involved are coupled via chemical reaction kinetics. The resulting parabolic partial differential equations are solved using a fundamental solution, then under boundary conditions using Green's functions. The input parameters required for the model, i.e. particle and mixture properties, thermophysical and reaction kinetic properties, are in turn calculated by models or determined by modeling and fitting to experimental data from four selected thermite mixtures. The thermite mixtures, consisting of the fuel/oxidizer combinations, aluminum/manganese(IV) oxide, aluminum/copper(II) oxide, titanium/manganese(IV) oxide and titanium/copper(II) oxide, are experimentally examined in concentration series with regard to their burn rate. The result is the burn rate as a function of the fuel concentration. The same result is obtained from the model calculations, which are then compared with the experimental results.

For all model systems examined, a very good agreement is obtained between experimentally determined burn rates and those determined from model calculations. Therefore, the model is very suitable for describing the reaction behavior of reactive, particulate systems whose reaction takes place in the solid phase and gas dynamics only play a subordinate role. This implements a model that helps to understand better the reaction behavior of such systems, to make predictions about their behavior and to accelerate the development of new systems.

# Veröffentlichungen

Abschnitte aus dieser Arbeit wurden vom Verfasser in Zusammenarbeit mit Kolleginnen und Kollegen des Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT bereits in Fachzeitschriften und auf wissenschaftlichen Tagungen veröffentlicht.

## Fachzeitschriften

- [1] **S. Knapp**, V. Weiser, S. Kelzenberg, N. Eisenreich, Modeling, Ignition and Thermal Wave Progression in Binary Granular Pyrotechnic Compositions, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2014**, 39 (3), 423 – 433
- [2] S. Kelzenberg, N. Eisenreich, **S. Knapp**, A. Koleczko, H. Schuppler, H. Fietzek, Chemical Kinetics of the Oxidation of Manganese and of the Decomposition of MnO<sub>2</sub> by XRD and TG Measurements, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2019**, 44 (6), 714-724
- [3] N. Eisenreich, O. Schulz, A. Koleczko, **S. Knapp**, Comparison of Kinetics, Oxide Growth and Diffusivities of Nano- and Micrometer-Sized Copper Particles on Oxidation in Air, *Thermochimica Acta*, **2017**, 654, 93-100
- [4] **S. Knapp**, N. Eisenreich, S. Kelzenberg, E. Roth, V. Weiser, Modelling of Al/MnO<sub>2</sub> and Ti/MnO<sub>2</sub> Thermite Mixtures, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2019**, 44 (6), 706-713
- [5] **S. Knapp**, S. Kelzenberg, A. Raab, E. Roth, V. Weiser, Emission Spectroscopy of the Combustion Flame of Aluminium/Copper Oxide Thermite, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2019**, 44 (6), 9-17

## Tagungsbeiträge

- [6] C. Günthner, **S. Knapp**, V. Weiser, Multi-Modal Dense Sphere Packing Algorithm for the Simulation of Thermites, 46<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 23.-26.6.2015, P122.
- [7] **S. Knapp**, A. Koleczko, H. Kröber, Characterisation of Particle Mixtures by Nano Computer Tomography, 49<sup>th</sup> International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Germany, 26.-29.6.2018, P116.
- [8] **S. Knapp**, Hot-Spot Modelling of Thermite Mixtures, EUROPYRO 2015, 11<sup>th</sup> International GTPS Seminar, 41<sup>st</sup> International Pyrotechnics Seminar, Toulouse, France, 4.-7.5.2015.
- [9] **S. Knapp**, W. Eckl, N. Eisenreich, C. Günthner, S. Kelzenberg, V. Weiser, Use of Green's Function of One Dimensional Reaction Propagation in Energetic Material, High Energy Materials: Demilitarization, Antiterrorism and Civil Application (HEMs-2013), Sagami-hara Kanagawa, Japan, 7.-9.10.2013.
- [10] **S. Knapp**, S. Kelzenberg, E. Roth, V. Weiser, Modelling of Thermite Mixtures, The 43<sup>rd</sup> International Pyrotechnics Society Seminar, Fort Collins, USA, 8.-13.7.2018, S. 285–298.

Inhalte aus diesen Veröffentlichungen sind in die Arbeit eingeflossen. Im Folgenden sind die Kapitel, Abbildungen und Tabellen aufgelistet, die in ähnlicher Form in dieser Arbeit aufgeführt sind. Auf das Zitieren dieser Quellen wird im Weiteren dann verzichtet.

**Kapitel:** Kapitel 3.2, Kapitel 3.3, Kapitel 3.4.3, Kapitel 3.8.1, Kapitel 5.2.5, Kapitel 8.1.1, Kapitel 8.1.2 **Abbildungen:** Abbildung 24, Abbildung 42, Abbildung 47 **Tabellen:** Tabelle 11 wurde aus [1] adaptiert.

**Kapitel:** Kapitel 5.2.4, **Abbildungen:** Abbildung 23, **Tabellen:** Tabelle 9, Tabelle 10 wurde aus [2] adaptiert.

**Kapitel:** Kapitel 3.2, Kapitel 3.3, Kapitel 4.1.4, Kapitel 5.2.4, Kapitel 5.4.7, Kapitel 8.1.6, Kapitel 8.2.5 **Abbildungen:** Abbildung 14, Abbildung 21, Abbildung 23, Abbildung 31, Abbildung 54, Abbildung 68, **Tabellen:** Tabelle 9, Tabelle 12, Tabelle 13 wurde aus [4] adaptiert.

**Kapitel:** Kapitel 4.1.5, **Abbildungen:** Abbildung 16 wurde aus [6] adaptiert.

**Kapitel:** Kapitel 4.1.3, Kapitel 14.2 wurde aus [7] adaptiert.

# Danksagung

Die vorliegende Dissertation habe ich im Zeitraum von 2016 bis 2025 im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT in Pfinztal und am Institut für Fahrzeugsystemtechnik des Karlsruher Instituts für Technologie KIT ausgearbeitet.

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei all denen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, mich immer wieder motiviert haben die Arbeit fertig zu stellen und mich auch in schwierigen Abschnitten der Arbeit unterstützt haben. Ein besonderer Dank geht an:

- Herrn Prof. Dr.-Ing. Frank Henning und Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner († 2023) für die Übernahme der Betreuung.
- Herrn Prof. Dr. rer. nat. Ernst-Christian Koch für die Übernahme des Koreferats.
- Allen Mitarbeitern der Abteilung Energetisch Systeme und Energetische Materialien für die Unterstützung. Angefangen bei den Untersuchungen der Proben, Erstellen von Bildern u.v.m. namentlich: Heike Schuppler, Thermoanalyse, Claudia Seidel und Dr. Maria del Mar Juez-Lorenzo, REM/EDX, Werner Reinhardt, Partikelgrößenverteilung.
- Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Verbrennung und Pyrotechnik für die Unterstützung bei der Probenherstellung und deren Analyse, durch Karin Wacker und Kathrin Hennig, für die Abbranduntersuchungen, durch Diana Bieroth, Angelika Raab, Evelin Roth, Kerstin Sachsenheimer, sowie der technischen Unterstützung durch Erik Walschburger und bei verschiedenen Berechnungen durch Dr. Stefan Kelzenberg und Dr. Christian Günthner.
- All meinen Korrekturlesern, insbesondere meinem Papa, Zoran Petrovic, Dr. Stefan Kelzenberg, Volker Weiser und Dr.-Ing. Sebastian Wurster.
- Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Norbert Eisenreich († 2019) und Volker Weiser bedanken für die fachliche Beratung. Sie haben mich immer wieder angehalten nicht aufzugeben, mir wertvolle Tipps gegeben, neue Ideen entwickelt und waren immer da, wenn Diskussionsbedarf bestand.
- Genauso möchte ich mich bei meinen Bereichsleitern Willy Eckl und Dr.-Ing. Sebastian Wurster bedanken, die mir, wenn nötig, den Rücken freigehalten haben.
- Danken möchte ich auch Andrzej Koleczko. Für unvergessliche Dienstreisen und Retreat-Wanderungen.
- Genauso möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Eltern Wolfgang und Elfriede, meinen Geschwistern, Christiane und Rosemarie, und meinen Freunden, Christoph, Kai, Wulle und Zoran, für die Unterstützung in allen Lebenslagen bedanken, sowie für die Liebe meiner Frau Daniya und meiner Tochter Amina.

Pfinztal im April 2025

Sebastian Knapp

# Abkürzungsverzeichnis

1D	1 Dimension
2D	2 Dimensionen
3D	3 Dimensionen
AE	Avrami-Erofeev
Al	Aluminium
BAM	Bundesanstalt für Materialprüfung
BaO <sub>2</sub>	Bariumperoxid
BDF	Backward-Differentiation Formula
CAS	Chemical Abstract Services
CFD	Computer Fluid Dynamik
Ch	Chemisch
CMOS	Complementary metal-oxide semiconductor
CT	Computer Tomographie
CuO	Kupfer(II)-oxid
DDT	Deflagration to Detonation Transition
DGL	Differentialgleichung
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Ei	Integralexponentialfunktion
Erf	Fehlerfunktion
Erfc	Komplementäre Fehlerfunktion
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FDM	Finite Differenzen Methode
Fe	Eisen
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eisen(III)-oxid
FEM	Finite Elemente Methode
Fps	Frames per second
GB	Gigabyte
Gew. -%	In dieser Arbeit verwendete Einheit für den Massenanteil
GHS	Globales harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien
He	Helium
ICT	Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT
IP	Irregularitätsparameter
ISO	Internationale Organisation für Normung
KMnO <sub>4</sub>	Kaliumpermanganat

LDPE	Low Density Polyethylen
MnO <sub>2</sub>	Mangan(IV)-oxid
Ne	Neon
NIR	Nahes Infrarot
O	Sauerstoff
PC	Personal Computer
PDGL	Partielle Differentialgleichung
PSA	Persönliche Schutzausrüstung
REM, SEM	Rasterelektronenmikroskop (engl. Scanning electron microscope)
RN	Roundness
RNF	Roundness factor
ROI	Region of Intrest
SC	Shrinking-Core
SHS	Self-propagating High-Temperature Synthesis
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Ti	Titan
TD	Thermodynamik
TMD	Theoretisch maximale Dichte
UN	United Nations
USB	Universal serial bus
UV	Ultraviolett
VIS	Visuell

# Nomenklatur

Formelzeichen	Größe	Einheit
$A_i$	Fläche i	$\text{m}^2$
$A, k_0, Z_{i,j}$	Präexponentieller Faktor	
$a_0$	Schichtdicke Metall A	m
$b$	Breite der Reaktionszone	m
$b$	Absorptionskoeffizient im Feststoff	$\text{m}^{-1}$
$b_{1/2}$	Halbwertsschichtdicke	m
$c$	Konstante	
$c_i(\vec{r}, t)$	Stoffmengenkonzentration der Substanz i	$\text{mol m}^{-3}$
$C_m$	Molare Wärmekapazität	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_p$	Wärmekapazität	$\text{J K}^{-1}$
$c_{pi}$	Spezifische Wärmekapazität der Komponente i	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_0$	Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$D_i(\vec{r}, t), D$	Diffusionskonstante	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$d$	Partikeldurchmesser	M
$n$	Dimension	-
$e$	Elementarladung	$1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
	Eulersche Zahl	2,71828182...
$E_A$	Aktivierungsenergie	$\text{J mol}^{-1}$
$E_i$	Reaktionsedukt i	
$f$	Anteil des Reduktionsmittels	
$ff$	Füllfaktor	
$g_i(\vec{r})$	Partikelfunktion	
$g(n)$	Reaktionskinetikgesetz	
$G(x)$	Umsatzgesetz	
$G_\Omega(x)$	Greensche Funktion	
$h$	Ortsschrittweite	m
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$h$	Schärfentiefe	
$h(x), u(x), v(x), w(x), f(c_i, c_j)$	Allgemein Funktion der angegebenen Variablen	
$i$	imaginäre Einheit	-
$J(\vec{r}, t)$	Teilchenstromdichte	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

$K$	Wärmeübergangskoeffizient	$W (kg\ m^2\ K)^{-1}$
$Kn$	Knudsen-Zahl	-
$k_i$	Koeffizient i	
$k(T), k_{i,j}$	Geschwindigkeitsgesetz	abhängig vom Reaktionsmodell
$\vec{k}$	Wellenvektor	
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$1,380649 \cdot 10^{-23}\ J\ K^{-1}$
$\lim$	Grenzwert einer Funktion	
$L$	Differentialoperator	
$L_i$	Latente Wärme der Komponente i	$J\ mol^{-1}$ oder $J\ kg^{-1}$
$M^i$	Metall i	
$M_i, \tilde{M}_i$	Molare Masse der Komponente i	$Kg\ mol^{-1}$
$m_e$	Elektronenmasse	$9,1093837015(28) \cdot 10^{-31}\ kg$
$m_i$	Masse der Komponente i	$kg$
$m$	Anzahl Fitparameter	-
$N$	Anzahl Partikel	
$n, k, i, j$	Lauf- oder Zählvariablen	-
$n_i$	Stoffmenge der Komponente i	$mol$
$p$	Druck	$Pa$
$p$	Anzahl Datenpunkte	-
$P_i$	Reaktionsprodukt i	
$P$	Physikalische Parameter	
$P$	Flächenspezifische Kraft	$N\ m^{-2}$
$P_0$	Ausgangsleistung je Längeneinheit	$W\ m^{-1}$
$P(R)$	Partikelgrößenverteilung	
$q(r, R)$	Wahrscheinlichkeitsverteilungsmatrix	
$Q, q_{i,j}, q_0, Q_{reac}$	Reaktionswärme	$J\ mol^{-1}$
$Q_0$	Beliebige Wärmemenge	$J$
$\dot{q}$	Wärmestromrate, Wärmefluss	$W = J\ s^{-1} = kg\ m^2\ s^{-1}$
$Q_r(d)$	Quantil abhängig vom Index r	
$\dot{Q}_{rad}$	Strahlungswärmeleistungsdichte	$W\ m^{-3}$
$\dot{q}_{rad}$	Strahlungsleistung	$W\ m^{-2}$
$\dot{Q}(\vec{r}, t)$	Wärmeleistungsdichte aus chemischer Reaktionskinetik	$W\ m^{-3}$
$r$	Auflösungsvermögen	
$r_{FK}$	Kontaktradius von Partikeln	$m$
$\vec{r}, \vec{x} = (x_i, y_i, z_i)$	Ortsvektor und Ortskoordinaten	



$R$	Allgemeine Gaskonstante	$8,31446261815324 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$R_0$	Hydrodynamischer Radius	m
$R, R_i$	Partikelradius der Komponente i	m
$R_{el}$	Elektrischer Widerstand	$\Omega$
$R_{th}$	Thermischer Widerstand	$\text{K W}^{-1}$
$S^0$	Bildungsentropie	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$S_V$	Spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$
$S(E_A, T)$	Integral der Arrhenius-Gleichung	
$s$	Entdimensionierte Zeit	-
$t, t_i, s, \tau$	Zeit oder Zeitvariable	s
$\Delta t$	Mittlere Reaktionszeit, Zeitschrittweite	s
$T, T(\vec{r}, t)$	Absolute Temperatur als Funktion von Ort und Zeit	K
$T_0$	Anfangs-/Starttemperatur	K
$T_{max}$	Maximale Temperatur	K
$T_i, T_{ign}$	Anzündtemperatur	K
$T_{ad}$	Adiabate Verbrennungstemperatur	K
$T_{RZ}$	Temperatur der Reaktionszone	K
$T_c$	Maximale Temperatur der Verbrennungsfront	K
$T_b$	Siedetemperatur	K
$T_m, T_{Schmelz}$	Schmelztemperatur	K
$U$	Umfang	m
$U_i$	Spannung i	V
$v, v_s, u, \dot{r}$	Abbrandgeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$v_{reac}$	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$\underline{v}$	Entdimensionierte Abbrandgeschwindigkeit	-
$\dot{W}(\vec{r}, t)$	Wärmeleistungsdichte	W
$w$	Dickeverhältnis zweier Metallschichten	-
$w_i$	Geschwindigkeit der chemischen Reaktion im i-ten Partikel	
$w_i$	Massenanteil	-
$x_i, x_i, y_i$	Stoffmengenanteil der Komponente i	-
$x_i$	Stoffmengenanteil	-
$Y$	Elastizitätsmodul	$\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$

$\alpha$	Massenanteil des Produkts	-
$\alpha$	Konvergenzwinkel	° rad
$\beta$	Konstante abhängig von der molaren Masse	
$\beta$	Heizrate	K s <sup>-1</sup>
$\delta(x)$	Delta-Distribution	
$\delta$	Dicke eines Laminats	m
$\Delta$	Differenz zwischen zwei Werten	
$\Delta_f H$	Bildungsenthalpie	J mol <sup>-1</sup>
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	J mol <sup>-1</sup> oder J kg <sup>-1</sup>
$\Delta_m H$	Schmelzenthalpie	J mol <sup>-1</sup> oder J kg <sup>-1</sup>
$\Delta_v H$	Verdampfungsenthalpie	J mol <sup>-1</sup> oder J kg <sup>-1</sup>
$\Delta H_{comb,ex}$	Verbrennungs- oder Explosionswärme	J mol <sup>-1</sup> oder J kg <sup>-1</sup>
$\alpha$	Koeffizient	K <sup>-1</sup>
$\epsilon, \Theta_{ign}$	Entdimensionierte Anzündtemperatur	-
$\zeta$	Reaktionslaufzahl	-
$\phi(x)$	Fundamentallösung	
$\phi$	Massenäquivalenzverhältnis	
$\gamma$	Poisson- oder Querkontraktionszahl	-
$\kappa$	Temperaturleitfähigkeit	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$\lambda$	Wellenlänge	m
$\lambda_i$	Wärmeleitfähigkeit der Komponente i	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\mu$	Brechungsindex	
$\mu_i$	Massenanteile	
$\nu$	Stöchiometrische Zahl	
$\eta$	dynamische Viskosität	Pa s = kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$\Omega$	Physikalischer Raum	
$\Omega_t$	Zeitliche Dimension	
$\Omega_r$	Örtliche Dimension	
$\partial\Omega$	Rand des physikalischen Raums	
$\Phi$	Porosität	
$\Psi$	Sphärizität eines Partikels	
$\pi$	Kreiszahl	3,1415926535...
$\rho_{el}$	Spezifischer elektrischer Widerstand	$\Omega \text{ m} = \Omega \text{ mm}^2 \text{ m}^{-1}$

$\rho_i$	Dichte der Komponente i	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_N$	Teilchendichte	$\text{mol m}^{-3}$
$\dot{\rho}_N$	zeitliche Änderung der Teilchendichte	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$\sigma, \sigma_i$	Kehrwert der Standardabweichung einer Verteilungsfunktion bzgl. der Variablen i	$\text{m}^{-1}$
$\Theta(x)$	Heaviside-Funktion	
$\Theta$	Temperaturfunktion, entdimensionierte Temperatur	
$\omega$	Reaktionsfortpflanzungsgeschwin- digkeit	
$\omega$	Kreisfrequenz	$\text{s}^{-1}$
$\chi^2$	Residuenquadratsumme	
$\mathcal{F}$	Fourier-Transformierte	
$\mathcal{F}^{-1}$	Inverse Fourier-Transformierte	
$\mathbb{R}$	Menge der reellen Zahlen	
$\vec{\nabla}$	Nabla-Operator	
$\Delta$	Laplace-Operator	
$\partial_i$	Partielle Ableitung nach der Variablen i	
$\infty$	Unendlich	



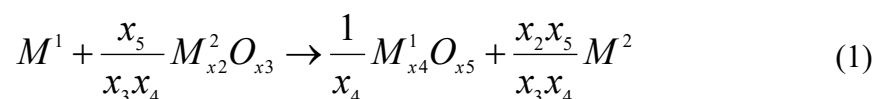
# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Zielsetzung

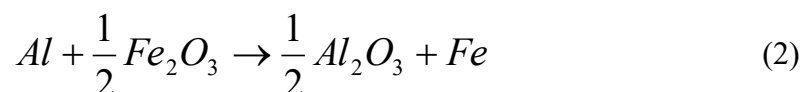
Reaktive Partikelsysteme sind in unserem Alltag stets gegenwärtig und meist doch nicht als solche direkt erkennbar. Ob in der Küche beim Kuchen backen (hier meist in einer Matrix aus Wasser oder Milch), bei der Einnahme von Medikamenten (Transportmittel von Wirkstoffen) oder beim Hausbau (Zement und Sand) [11][12]. In technischen Systemen kommen sie in der Verbrennungstechnik (Kohlekraftwerk) oder in Wärmespeichersystemen (Latentwärmespeicher) vor [13][14]. Im Bereich der energetischen Materialien begegnen sie uns in allen Anwendungen von den Raketenfesttreibstoffen über die Explosivstoffe (hier auch als Metallpartikel eingebettet in eine oxidative Matrix) sowie in der Pyrotechnik [15].

Als pyrotechnische Mischungen bezeichnet man, ein Stoffgemisch dessen Zweck darin besteht, eine akustische, optische, thermische oder mechanische Wirkung durch eine exotherme chemische Reaktion zu entwickeln. Das Stoffgemisch liegt dabei meist als reines Partikelsystem vor, Brennstoff- und Oxidatorpartikel, die miteinander vermischt sind. Bei solchen Reaktionen läuft, nachdem ein ausreichend großer, externer Energieimpuls (Anzündenergie) zugeführt wurde, eine rein thermisch kontrollierte, exotherme Reaktion ab, die ohne Zufuhr von externem Sauerstoff auskommt. Dabei werden große Energiemengen in Form von Strahlung im nahezu gesamten Wellenlängenbereich freigesetzt, wobei hohe Temperaturen erzeugt werden [16]. Dies kann man besonders schön bei einem Feuerwerk beobachten, bei dem mittels eines Treibsatzes eine pyrotechnische Mischung in den Nachthimmel geschossen wird, die dann unter Aussendung von Strahlung verbrennt und die bekannten Lichteffekte entstehen lässt [17][18]. In anderen Bereichen findet man pyrotechnische Mischungen meist in Anwendungen bei denen hohe Temperaturen oder intensive Leuchterscheinungen benötigt werden, wie zum Beispiel bei der Anzündung von Gasgeneratoren oder Raketenfesttreibstoffen, in Signalleuchten oder Warnleuchten, aber auch in Verzögerungssätzen, Anzündern oder Initiatoren [19][20][21].

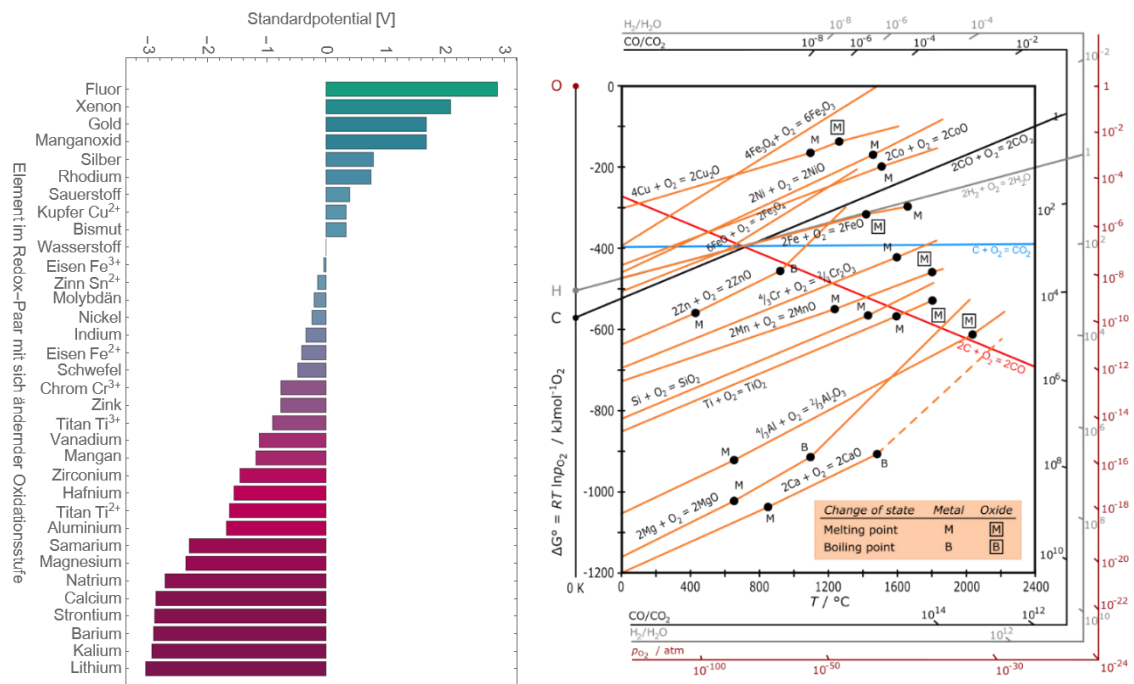
Eine besondere Form pyrotechnischer Mischungen sind Thermit. Thermit bestehen aus einem unedlen Metall ( $M^1$ ) und dem Oxid eines edleren Metalls ( $M^2O$ ), die ebenfalls nach einer externen Energiezufuhr stark exotherm, zu dem edleren Metall ( $M^2$ ) und dem Oxid des unedleren Metalls ( $M^1O$ ) reagieren [22]. Unedler bedeutet, dass das Reduktions-Oxidationspaar (Teilreaktion der Redoxreaktion:  $Red \rightleftharpoons Ox + ne^-$ ) des unedleren Metalls ein negatives Standardpotential bezüglich der Normal-Wasserstoffelektrode (Standardelektrode, an der sich eine bestimmte Menge Wasserstoffgas bei definierten Bedingungen entwickelt) aufweist als das edlere Metall des Metalloxids. Das allgemeine Reaktionsschema für die Thermitreaktion ist gegeben durch:



Eine der bekanntesten Thermitreaktionen ist die Umsetzung von Aluminium mit Eisen(III)-oxid:



Dabei wird Eisen(III)-oxid durch das Aluminium unter einer stark exothermen Reaktion zu Eisen reduziert. Die Thermitreaktion wurde zuerst von H. Goldschmidt als „kohlenstofffreie“ Methode zur Extraktion von Metallen patentiert [23]. Die Mischung wird noch heute beim Schienenschweißen eingesetzt [24]. Andere Thermiten werden für die Herstellung von Keramiken oder zum Aufreinigen von Metallen verwendet [25]. Geeignete Paare von Metall und Metalloxid können anhand der elektrochemischen Spannungsreihe ermittelt werden (Abbildung 1 links). Das *Ellingham Diagramm* (Abbildung 1 rechts) liefert Informationen für komplexer zusammengesetzte Systeme durch Minimierung der *Gibbs Energie* für die Oxidation der Elemente mit reinem Sauerstoff [26].



**Abbildung 1: Elektrochemische Spannungsreihe von Elementen mit sich ändernder Oxidationsstufe eines Redox-Paares (links). Das Ellingham-Richardson Diagramm (rechts) [27].**

Thermiten bestehen damit aus einem Metall und einem Metalloxid, die beide als Partikel vorliegen und durch das Erzeugen einer Mischung als Partikelsystem definiert werden. Das System wird unter anderem durch die bei der Reaktion entstehenden Temperaturen und Abbrandgeschwindigkeit charakterisiert [28][29], die bei vielen Anwendungen die entscheidende Rolle spielen, da sie die thermische Leistung des Thermits bestimmen [5][30]. Das Thermit ist ein reaktives Partikelsystem.

Das Reaktionsverhalten und damit die Abbrandgeschwindigkeit ist neben der Chemie und der Auswahl von Metall und Metalloxid, deren Reduktions- und Oxidationskinetik und der Reaktionswärme [31][32], auch stark von physikalischen Parametern abhängig, wie dem Mischungsverhältnis und deren Durchmischung, der Partikelgröße und Form [33], deren Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität, der Umgebungstemperatur und auch dem Umgebungsdruck [34][35]. Ähnliches gilt für die Temperatur, die durch Zumischung von Inertmaterialien oder zusätzlichen Energieträgern durch eine zusätzliche Kinetik verändert werden kann [36].

Um die Eigenschaften eines solchen realen Systems zu beschreiben und zu erfassen, wird ein Modell als Repräsentation des Systems erstellt. Dabei ist das Modell eine Vereinfachung des Systems, welches aber zur Erfüllung des Zwecks, der Nachbildung aller oder bestimmter Eigenschaften des realen Systems, ausreicht [37]. Wird das Modell mit den Methoden der

Mathematik formalisiert spricht man von einem mathematischen Modell [38], dass dann unter Anwendung numerischer Methoden am Computer in ein Programm umgesetzt werden kann. Wird das Modell zur Ausführung gebracht spricht man von Simulationsrechnungen [39].

Wendet man dies auf das hier beschriebene System von Thermitreaktionen an, wird eine physikalisch chemische Beschreibung in mathematische Gleichungen übersetzt und durch numerische Methoden diskretisiert. Unter Berücksichtigung der signifikantesten Parameter können die charakteristischen Eigenschaften des Systems beschrieben und vorhergesagt werden [1]. Eine einfache Beschreibung für ein Thermit, also ein Modell, berücksichtigt zunächst den Energie- und Stofftransport, anhand derer der zeitliche Verlauf der umgewandelten chemischen Energie in Wärme und Strahlung und der umgewandelten Stoffkonzentrationen durch die chemische Reaktion berechnet werden kann. Die Bewegung der Reaktionsfront beschreibt dann die Ausbreitung der Reaktion und damit die Abbrandgeschwindigkeit. Das Verhalten des Modells wird durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften wie die Reaktionskinetik und Reaktionswärme, sowie Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität der Edukte und Produkte beeinflusst [8][40].

Zusätzlich besteht das System aus zwei oder mehr, im physikalischen Raum angeordneten, reaktiven Komponenten in Form von Partikeln oder von Partikeln mit einem sie umgebenden Medium, das als Matrix bezeichnet wird. Die Partikel können untereinander oder mit der Matrix eine chemische Reaktion eingehen [6][41][42]. Mit dieser zusätzlichen Konkretisierung können dann reaktive Partikelsysteme beschrieben werden. Bei der Modellierung solcher Systeme sind die im Experiment beeinflussbaren Parameter besonders interessant. Bei reaktiven Partikelsystemen sind das z.B. das Mischungsverhältnis und dessen Durchmischung, die Partikelgröße und Form der Partikel sowie die Umgebungstemperatur, Umgebungsdruck und Ausgangskonfiguration [43][44][45].

In bisherigen Arbeiten zur Simulation und Modellierung reaktiver Partikelsysteme wird sich meist auf ein System oder ein besonderer Aspekt eines solchen konzentriert. In den Anfängen der Modellierung wird versucht eine analytische Modellgleichung abzuleiten, deren Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen eines bestimmten pyrotechnischen Systems verglichen werden. Meist unter Berücksichtigung des Wärmetransports und einer chemischen Reaktionskinetik 0. Ordnung zusammen mit der Reaktionswärme. Durch die Entwicklung von SHS-Reaktionen werden die Modelle um die Diffusion erweitert, in dem sie durch einen Arrhenius-Ansatz berücksichtigt wird. Erst später wird auch die Partikeleigenschaft der modellierten Systeme mit einbezogen, durch Untersuchung einer eindimensionalen Kette von Partikeln mit Perkolation oder einem statistischen Modell. Durch die Untersuchung von Nanothermiten werden eindimensionale Kontinuumsmodelle entwickelt auch unter Berücksichtigung von Stofftransport und Gasphase.

Das in dieser Arbeit entwickelte Modell berücksichtigt nicht nur den Wärmetransport, sondern auch dessen Kopplung mit dem Stofftransport über die chemische Reaktionskinetik. Diese wird meist als 2. Ordnungskinetik angesetzt, wie es auch die Reaktionsgleichung beschreibt. Des Weiteren wird in dem Modell die Partikeleigenschaft der Systeme berücksichtigt und die Anordnung der Partikel im zwei- oder dreidimensionalen Raum. Durch den Lösungsansatz mittels *Greenscher Funktion* die Integralgleichung zu lösen, ist es einfach weitere Quellterme miteinzubeziehen. Da das Modell frei konfigurierbar ist, kann es auf verschiedene reaktive Partikelsysteme angewandt werden. Die über eine Reaktionskinetik gekoppelten Wärmeleitungs- und Diffusionsgleichungen werden auf einem räumlichen Gitter gelöst [46]. Die Anfangsbedingungen und die Verteilung der Stoffkonzentrationen, werden durch die Ausgangskonfiguration bestimmt, die mittels Software im zwei- oder dreidimensionalen berechnet werden kann. Die Anzündung des Systems wird mittels eines Energieimpulses (eines sogenannten Hot-Spots) zum Zeitpunkt  $t = 0$  s modelliert [47][48]. Das Modell erfüllt damit die

zuvor gestellten notwendigen Bedingungen für eine detailliertere Modellierung reaktiver Partikelsysteme und wird in dieser Arbeit auf vier Beispielsysteme angewendet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen [4].

Die Vorteile der Methode sind die intuitive Anschauung wie Wärme und Stoffkonzentrationen durch die *Greensche Funktion* im Raum verteilt werden oder physikalisch, wie sie durch die *Greensche Funktion* im Raum propagiert werden. Des Weiteren kann der Algorithmus bei großen Temperatur- und Stoffgradienten durch eine Bereichseinschränkung gegenüber gebräuchlichen Finite-Differenzen-Methoden beschleunigt werden. Die integrale Lösung der modellbeschreibenden, parabolischen, partiellen Differenzialgleichungen für Wärme- und Stofftransport bietet den Vorteil, dass auch neue Quellterme zusätzlich zu betrachtender physikalischer oder chemischer Effekte einfach hinzugefügt werden können [49][50].

In dieser Arbeit werden die erwähnten, reaktiven Partikelsysteme mit dem erläuterten Modellansatz berechnet. Dazu wurde das Modell als Computerprogramm implementiert. Die Ergebnisse werden mit experimentellen Ergebnissen am Beispiel von vier Thermitreaktionen verglichen. Für die Berechnungen sind zudem verschiedene chemische und physikalische Parameter notwendig, die teilweise der Literatur entnommen werden können oder für die berechneten und experimentell untersuchten Partikelsysteme experimentell bestimmt werden. Ziel ist eine qualitative, im Idealfall quantitative, Beschreibung der Modellsysteme, die eine Prognose über das Reaktionsverhalten erlauben und deshalb mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden können.

## **1.2 Eigene Beiträge und Publikationen**

Ausgehend von der beschriebenen Zielsetzung können drei Beiträge der vorliegenden Arbeit zur Thematik benannt werden.

### **1.2.1 Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der Reaktion von Partikelsystemen**

Es wurde ein Modell entwickelt, um eine Reaktion in Partikelmischungen verschiedener Komponenten zu berechnen und daraus die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront zu ermitteln. Das Modell benötigt als Eingangsdaten, neben verschiedenen physikalischen, chemischen und thermodynamischen Parametern der Komponenten, eine vorgegebene Partikelverteilung und einen, die Reaktion initiiierenden, Energieeintrag. Dieser wird mit Hilfe eines gaußförmigen Impulses modelliert, woraus sich der Modellname Hot-Spot Modell ergab. Das Modell löst mit dem Ansatz der *Greenschen Funktion* die Wärmetransport- und Stofftransportgleichungen des Systems, die durch die chemische Reaktionskinetik miteinander gekoppelt sind. Nach der Berechnung werden die Ergebnisse hinsichtlich der fortschreitenden Reaktionsfront ausgewertet [1]. Das Modell basiert auf Arbeiten im Bereich der Anzündung homogener energetischer Materialien, die in den frühen 2000er Jahren am Fraunhofer ICT durchgeführt wurden [47].

### **1.2.2 Erarbeitung verschiedener Methoden zur Generierung des Parametersatzes für die Modellierung von Partikelsystemen**

Die Anwendung des Modells auf Partikelsysteme erfordert die Generierung der dafür notwendigen Eingangsdaten. Diese wurden anhand experimenteller Methoden und anschließender Modellanpassung an die experimentellen Ergebnisse bestimmt. Besonders hervorzuheben sind hier die Partikelgrößenverteilung der eingesetzten Komponenten, wobei die Ergebnisse aus der Laserbeugung mit bildgebenden Verfahren und anschließenden Auswertalgorithmen verglichen wurden, um anschließend die Partikel als Gaußfunktionen zu



modellieren [7], die Bestimmung der physikalischen Parameter Wärme- und Temperaturleitfähigkeit, die in einem dafür entwickelten Versuchsaufbau für mehrkomponentige Partikelsysteme abhängig von der Schüttdichte mittels Transient-Hot-Bridge Verfahren vermessen und anschließend mittels verschiedener Modelle ausgewertet wurden, sowie die Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter mittels Thermoanalyse und Anpassung kinetischer Modelle [2][51][3]. Des Weiteren wurde ein Programm entwickelt, um sowohl zwei- als auch dreidimensionale Partikelverteilungen im Raum mit unterschiedlichen Partikelgrößen und Komponenten zu modellieren [6]. Die Ermittlung der Modellparameter wurde am Beispiel von vier verschiedenen Thermiten durchgeführt.

### 1.2.3 Vergleich von Modellrechnungen mit dem Experiment am Beispiel verschiedener Thermiten

Neben den für die vier verschiedenen Thermiten ermittelten Modellparametern wurde auch deren Reaktion abhängig vom Konzentrationsverhältnis der zwei für die Reduktions-Oxidations-Reaktion (kurz Redox-Reaktion) notwendigen Partner, Brennstoff und Oxidator, experimentell untersucht. Mit den ermittelten Modellparametern wurden parallel dazu Modellrechnungen durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Vereinfachungen angenommen, wie zunächst gleich große Partikelgrößen von Brennstoff und Oxidator oder auch dass für die Reaktion die Zersetzung des Oxidators der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und damit die Oxidation unberücksichtigt bleibt. Beim Vergleich der Ergebnisse zeigen die Modellrechnungen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [1][4]. Daraus lässt sich folgern, dass die im Modell getroffenen Annahmen den dominierenden Einfluss auf die untersuchten Systeme abbilden. Also zum einen, dass der Wärme- und Stofftransport die dominierenden physikalischen Effekte sind und zum anderen, die Annahme, dass die chemische Reaktion durch die Zersetzung des Oxidators geführt wird. Darüber hinaus sind auch die ermittelten Parameter für das Modell zutreffend.

Teile der Arbeit wurden in einer Reihe von Publikationen und Vorträgen veröffentlicht. Eine Auswahl der wichtigsten Beiträge ist im Folgenden aufgelistet:

- [1] **S. Knapp**, V. Weiser, S. Kelzenberg, N. Eisenreich, Modeling, Ignition and Thermal Wave Progression in Binary Granular Pyrotechnic Compositions, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2014**, 39 (3), 423 – 433
- [2] S. Kelzenberg, N. Eisenreich, **S. Knapp**, A. Koleczko, H. Schuppler, H. Fietzek, Chemical Kinetics of the Oxidation of Manganese and of the Decomposition of MnO<sub>2</sub> by XRD and TG Measurements, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2019**, 44 (6), 714-724
- [3] N. Eisenreich, O. Schulz, A. Koleczko, **S. Knapp**, Comparison of Kinetics, Oxide Growth and Diffusivities of Nano- and Micrometer-Sized Copper Particles on Oxidation in Air, *Thermochimica Acta*, **2017**, 654, 93-100
- [4] **S. Knapp**, N. Eisenreich, S. Kelzenberg, E. Roth, V. Weiser, Modelling of Al/MnO<sub>2</sub> and Ti/MnO<sub>2</sub> Thermit Mixtures, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2019**, 44 (6), 706-713
- [5] **S. Knapp**, S. Kelzenberg, A. Raab, E. Roth, V. Weiser, Emission Spectroscopy of the Combustion Flame of Aluminium/Copper Oxide Thermit, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2019**, 44 (6), 9-17
- [6] C. Günthner, **S. Knapp**, V. Weiser, Multi-Modal Dense Sphere Packing Algorithm for the Simulation of Thermites, 46<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 23.-26.6.2015, P122.

- [7] **S. Knapp**, A. Koleczko, H. Kröber, Characterisation of Particle Mixtures by Nano Computer Tomography, 49<sup>th</sup> International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Germany, 26.-29.6.2018, P116.
- [8] **S. Knapp**, Hot-Spot Modelling of Thermite Mixtures, EUROPYRO 2015, 11<sup>th</sup> International GTPS Seminar, 41<sup>st</sup> International Pyrotechnics Seminar, Toulouse, France, 4.-7.5.2015.
- [9] **S. Knapp**, W. Eckl, N. Eisenreich, C. Günthner, S. Kelzenberg, V. Weiser, Use of Green's Function of One Dimensional Reaction Propagation in Energetic Material, High Energy Materials: Demilitarization, Antiterrorism and Civil Application (HEMs-2013), Sagamihara Kanagawa, Japan, 7.-9.10.2013.
- [10] **S. Knapp**, S. Kelzenberg, E. Roth, V. Weiser, Modelling of Thermite Mixtures, The 43<sup>rd</sup> International Pyrotechnics Society Seminar, Fort Collins, USA, 8.-13.7.2018, S. 285–298.
- Weitere Konferenzbeiträge: ICT Annual Conference, IPS/Europyro, HEMs, Sammelband: Phenomena in Combustion of Propellants and Explosives

### 1.3 Gliederung der Arbeit

Die Arbeit gliedert sich in zehn Kapitel. Im folgenden Kapitel 2 wird der Stand der Forschung diskutiert mit einer kurzen Einleitung und Einordnung der in dieser Arbeit untersuchten Modellsysteme. Hier wird auch auf bekannte Modellierungsansätze für reaktive Partikelsysteme sowie den Ursprung des Hot-Spot-Modells eingegangen.

Im Kapitel 3, Modellierung reaktiver Partikelsysteme, wird das hier entwickelte Hot-Spot-Modell beschrieben. Neben der formalen mathematischen Beschreibung von Systemgeometrie, Systemdynamik und Lösung der Systemdynamik mit Hilfe der Lösung der Wärme- und Stofftransportgleichung mittels *Greenscher Funktionen* wird auf die Kopplung der Modellgleichungen mittels verschiedener chemischer Reaktionskinetiken und die Einführung weiterer Quellterme eingegangen. Außerdem wird eine Systembeschreibung reaktiver Partikelsysteme mit der zugrundeliegenden Systemdynamik, den möglichen Vereinfachungen und bekannten Einfluss- und Zielgrößen dargestellt. Abschließend wird in dem Kapitel auf die numerischen Methoden zur Umsetzung des Modells eingegangen.

Anschließend wird in Kapitel 4, Charakterisierung reaktiver Partikelsysteme, auf die experimentelle Bestimmung der notwendigen physikalischen, thermophysikalischen und reaktiven Eigenschaften der Partikel und Partikelmischungen eingegangen. Dabei werden zunächst jeweils kurz die Grundlagen erläutert und die Modelle beschrieben, um aus den experimentellen Methoden den gesuchten Parameter zu bestimmen und die Einbindung des Parameters in das Modell. Hierbei geht es zuerst um die verfahrenstechnischen Eigenschaften der Partikel und Partikelsysteme, wie Partikelgrößenverteilung, Partikelmorphologie, Mischgüte und Schüttdichte. Danach wird die Bestimmung der thermophysikalischen Parameter diskutiert, die mit einer Übersicht der bekannten Literaturwerte beginnt und sodann auf deren experimentelle Bestimmung und der notwendigen Modellbildung für mehrkomponentige, Partikelsysteme übergeht. Abschließend wird die Ermittlung der reaktiven Eigenschaften, hier besonders die Reaktionskinetik und Reaktionswärme, erläutert.

Im darauffolgenden Kapitel 5, Charakterisierung der verwendeten Partikel und Herstellung der Partikelsysteme, werden die im vorhergehenden Kapitel erläuterten experimentellen Methoden und Modelle auf die Beispielsysteme der vier möglichen Thermitmischungen aus den Reduktionsmitteln Aluminium und Titan und den Oxidationsmitteln Kupfer(II)-oxid und

Mangan(IV)-oxid ausgeführt. Hierbei werden zunächst die verwendeten Partikel charakterisiert mittels Partikelgrößenverteilung, Morphologie, Oxidations- und Zersetzungskinetik. Danach wird kurz auf die Herstellung der Partikelmischungen eingegangen und deren darauffolgende Charakterisierung. Dazu gehören nochmals die Partikelgrößenverteilung der Partikelmischung, Mischgüte, Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität.

Nach der Herstellung und Charakterisierung der Partikelmischungen wurden diese experimentell hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens untersucht. Dies wird zusammen mit dem experimentellen Aufbau, der verwendeten Messtechnik sowie der Durchführung der Experimente und deren anschließende Auswertung in Kapitel 6, Experimentelle Untersuchungsmethode für reaktive granulare Systeme, beschrieben.

Genauso wie das experimentelle Vorgehen, wird in Kapitel 7 das Vorgehen bei der Modellierung granularer Partikelsysteme ausgeführt. Dazu gehören neben dem Modell-Setup, also der verwendeten geometrischen Parameter, die berechneten Partikelverteilungen sowie die zeitlichen Parameter, die Durchführung der Modellrechnungen und deren Auswertung.

Im letzten Kapitel 8, Ergebnisse aus Experiment und Modell, werden die Ergebnisse vorgestellt. Dazu werden die experimentellen Ergebnisse, die Ergebnisse aus den Modellrechnungen und deren Vergleich, aufgeschlüsselt nach Reduktionsmittel, Aluminium und Titan, dargestellt.

Die Arbeit schließt mit den Schlussbetrachtungen aus der Zusammenfassung und dem Ausblick.

## 1.4 Ziel der Arbeit

In dieser Arbeit soll ein Modell entwickelt werden, das die zeitliche Entwicklung von reaktiven Partikelsystemen beschreibt, insbesondere von Thermitreaktionen, um die bestimmenden Systemeigenschaften, vor allem die Abbrandgeschwindigkeit, nachzubilden. Thermitreaktionen bringen eine Reihe von Eigenschaften in das Modell ein, die zusätzlich berücksichtigt werden sollen. Dazu zählen:

- Brennstoff und Oxidator bzw. Metall und Metalloxid liegen in getrennten Partikeln vor
- Die Thermitreaktion läuft ohne externen Luftsauerstoff als weiteren Oxidator ab
- Bei der Thermitreaktion handelt sich um eine reine Feststoffreaktion, da der Sauerstoff des Metalloxids zu dem Metall diffundiert und zu dessen Oxidation führt
- Wählt man ein geeignetes Mischungsverhältnis von Brennstoff und Oxidator ist die Reaktion selbsterhaltend
- Die Reaktion muss durch einen externen Energieeintrag eingeleitet werden

Ziel ist ein mathematisches Modell zur qualitativen Beschreibung des zeitlichen Verhaltens der Thermitreaktion und der dabei ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse zur Erstellung einer Prognose über das Reaktionsverhalten, um dadurch einen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zu ermöglichen.

Dabei werden für das Modell eine Reihe von Eingabeparameter benötigt, die für Partikelsysteme nicht immer vorliegen und deshalb experimentell bestimmt werden müssen, teilweise unter Anwendung von Modellvorstellungen für die gesuchten Parameter. Um die Feststoffreaktion und den daraus resultierenden Energie- und Massetransport zu formulieren, werden die effektiven Material- und Transporteigenschaften der Komponenten, der Metalle und Metalloxide, ebenso benötigt, wie ein Modell zur Berechnung von Partikelmischungen in Realgröße aus den gegebenen Komponenten. Die ablaufende chemische Reaktion wird durch

die Zersetzung des Metalloxids berücksichtigt, deren Parameter über ein reaktionskinetisches Modell bestimmt werden und in dieser Form auch in die Modellierung Eingang finden.

Abschließend sollen die Modellierungsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen abgeglichen werden. Dazu sollen exemplarisch Konzentrationsreihen von verschiedenen Thermitmischungen in einem gegebenen Versuchsaufbau unter Inertgasatmosphäre untersucht und die charakteristischen Eigenschaften bestimmt werden. Die gewonnenen, experimentellen Daten sollen abschließend mit den Modellrechnungen verglichen und bewertet werden.

## **1.5 Neue Forschungsansätze auf Basis der vorgelegten Arbeit**

Das in dieser Arbeit entwickelte Modell zur Berechnung des Reaktionsverlaufs reaktiver Partikelsysteme und die gezeigte Übereinstimmung mit realen Partikelsystemen eröffnet neue, fortführende Forschungen in dem Fachgebiet.

Hier ist zunächst die gezielte Untersuchung des Einflusses der im Modell eingesetzten Parameter zu nennen, um deren Einfluss auf die Zielgrößen der realen Systeme zu bestimmen und daraus neue Erkenntnisse abzuleiten, wie z.B. der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit auf die benötigte Anzündenergie. Daraus könnten auch durch übergeordnete statistische Modelle einfache Formeln für die Abschätzung der Zielgrößen erarbeitet werden. Dadurch kann eine Optimierung von Realsystemen durchgeführt werden.

Des Weiteren kann das Modell um neue Quellterme erweitert werden, um eine Vorhersagefähigkeit für reale Systeme zu erhalten, die durch bisher nicht betrachtete physikalische oder chemische Effekte beeinflusst sind. So könnte nicht nur die Zersetzungskinetik des Oxidators, sondern auch die Oxidationskinetik des Redundanten betrachtet werden. Dazu gehört auch die Erweiterung zur Vorhersage weiterer Systemeigenschaften wie Temperatur, emittierte spektrale Strahlung, Gasentwicklung und andere physikalische Wirkungen der Systeme.

Als dritten Punkt könnten mit dem Modell bekannte experimentelle Ergebnisse unter Variation der Modellparameter diese an das Experiment angepasst werden, um die einwirkenden Modellparameter (Rückrechnen aus experimentellen Ergebnissen auf Modellparameter) zu bestimmen. Mit den ermittelten Modellparametern könnten zunächst weitere Modellrechnungen und auch eine Optimierung des Systems hinsichtlich einer bestimmten Zielgröße durchgeführt werden.

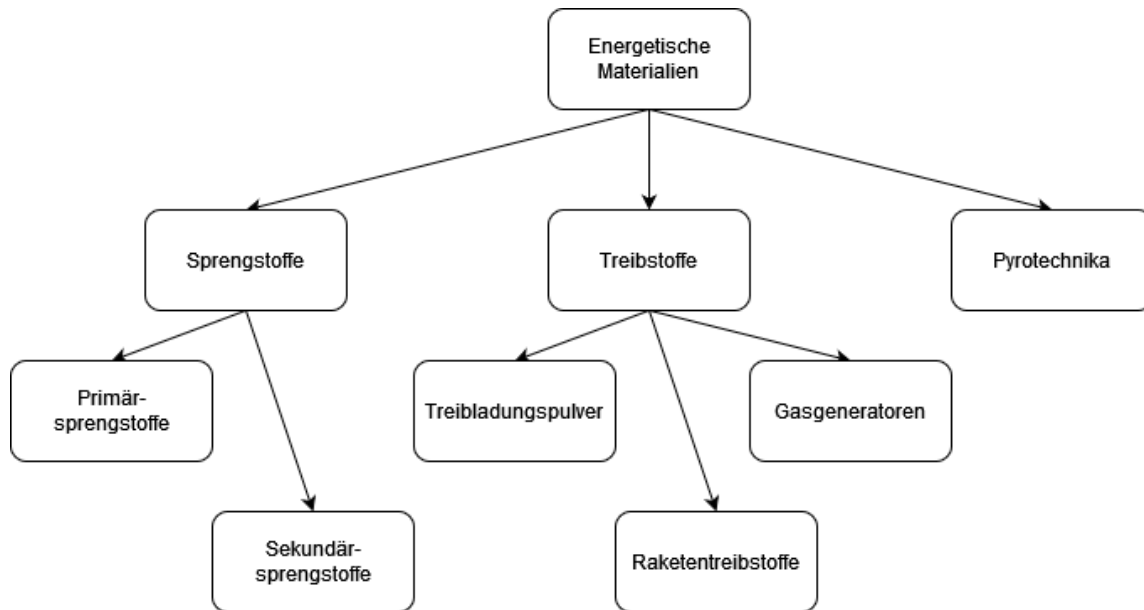
## 2 Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird der aktuelle Stand des Wissens zur Modellierung reaktiver Partikelsysteme auf dem Gebiet der energetischen Materialien dargestellt. Dazu wird nochmals kurz eine Definition der energetischen Materialien, eine Einordnung der hier untersuchten und modellierten Systeme, speziell der Thermitreaktionen, gegeben und ihre technischen Anwendungsmöglichkeiten kurz beschrieben (Kapitel 2.1). Anschließend wird in Kapitel 2.2 detailliert die bisher bekannten Modellierungsansätze in diesem Bereich diskutiert. Bevor abschließend in Kapitel 2.3 die hier vorgelegte Arbeit im Kontext der bekannten Modellierungsansätze betrachtet wird.

### 2.1 Energetische Materialien

Der Begriff „Energetische Materialien“ ist in der wissenschaftlichen Literatur nicht eindeutig, wird aber oft synonym für „Explosivstoffe“ bzw. im englischen entsprechend „Energetic Materials“ und „Explosives“ verwendet. In den 1960er Jahren wurden Explosivstoffe nach ihren enthaltenen chemischen Verbindungen oder ihrer Zusammensetzung unterteilt [52]. *Klapötke* definiert ein energetisches Material „als eine Verbindung oder ein Gemisch von Substanzen, welches gleichzeitig sowohl den Brennstoff als auch den Oxidator enthält und bereitwillig unter der Freisetzung von Energie und Gas reagiert“. Ein explosionsfähiger Stoff, ist dann eine chemische Verbindung oder Stoffgemisch, das sich in einem metastabilen Zustand befindet und ohne zusätzlichen Reaktionspartner zu einer schnellen chemischen Reaktion fähig ist [53]. *Köhler et al.* [54] geht nochmals auf die verschiedenen Initiierungsmöglichkeiten, wie mechanisch, thermisch oder einen detonativen Schock, ein und stellt heraus, dass es sich um eine feste oder gasförmige Substanz handelt deren Reaktionsprodukte hauptsächlich gasförmig sind. *Agrawal* [55] schränkt bei seiner Definition eines Explosivstoffs dies auf die Substanzen ein, die wenn sie passend getriggert werden, große Mengen Wärme und Druck durch eine sehr schnelle exotherme Zersetzungsreaktion frei geben. Zusammenfassend könnte man ein energetisches Material definieren, als ein festes oder flüssiges Material oder eine Materialklasse, in einem metastabilen Zustand, die eine große Menge chemischer Energie gespeichert hat und diese nach einem geeigneten Stimulus schnell in Form von Wärme, Licht, Schall oder einem großen Gasvolumen freisetzen kann. Chemisch betrachtet, enthält ein energetisches Material einen Brennstoff und einen Oxidator, meist im gleichen Molekül, in verschiedenen Molekülen oder in separaten Partikeln, sodass eine Reaktion ohne Beteiligung eines externen Reaktionspartners wie Luftsauerstoff stattfinden kann.

Energetische Materialien lassen sich anschließend nach unterschiedlichen Kriterien, wie der Verwendung, Umsetzungsgeschwindigkeit, Gefährdungspotential, Zusammensetzung und Chemie, unterteilen. Eine typische Einteilung nach ihrer Anwendung ist in Abbildung 2 wiedergegeben.



**Abbildung 2: Einteilung der energetischen Materialien nach ihrer Verwendung und ihren Eigenschaften.**

In dieser Arbeit wollen wir uns mit Pyrotechnika beschäftigen. Das Wort Pyrotechnik leitet sich von dem altgriechischem Wort pyr für Feuer ab, so dass die Pyrotechnik die Kunst ist, mit dem Feuer zu arbeiten [16]. Ein pyrotechnischer Effekt wird durch einen pyrotechnischen Gegenstand bewirkt. Dessen Basis ist der pyrotechnische Satz, auch Formulierung oder Mischung genannt. Das deutsche Sprengstoffgesetz definiert, pyrotechnische Gegenstände als Gegenstände, „die explosionsgefährlichen Stoffe oder Stoffgemische enthalten (pyrotechnische Sätze), mit denen auf Grund exotherm ablaufender chemischer Reaktionen Wärme, Licht, Schall, Gas oder Rauch oder eine Kombination dieser Wirkungen erzeugt werden soll“ [56]. Weiter könnte man ergänzen, dass die Reaktion nicht-explosiv und relativ langsam ist und es sich bei den Stoffgemischen um Partikelmischungen mit in getrennten Partikeln vorliegenden Reduktions- und Oxidationsmitteln handelt [57]. Aus der Definition lässt sich schon erahnen, dass die Anwendungen pyrotechnischer Gegenstände äußerst vielfältig sind. Sie reichen vom traditionellen Sylvesterfeuerwerk über Seenotsignale und Airbag-Systeme in der Sicherheitstechnik und als Initiierungshilfe in der Batterieforschung bis hin zu Anzündungen, Nebelsätzen und Täuschkörpern in der Wehrtechnik und Landesverteidigung [18][58][59][60]. Ist das einzige Oxidationsmittel ein Metalloxid und das Reduktionsmittel ein Metall, die beide in partikulärer Form vorliegen und eine exotherme Reaktion eingehen können handelt es sich um eine Thermitmischung, eine spezielle Form eines pyrotechnischen Satzes. Zunächst als Handels- und Markenname für das spezielle Gemisch aus Eisen(III)-oxid (75 Gew.-%) und Aluminium (25 Gew.-%) durch dessen Erfinder H. Goldschmidt 1895 eingeführt, wird er heute für alle derartigen Mischungen verwendet [23][61][32].

Die Modellierung des Abbrands derartiger Mischungen ist das Ziel dieser Arbeit. Doch bevor das Modell näher beschrieben wird, soll der aktuelle Stand der Modellierung pyrotechnischer Reaktionen kurz eruiert werden.

## 2.2 Modellierungsansätze pyrotechnischer Mischungen

Sicher gab es schon früh Überlegungen und Ideen für die Modellbildung und Modellierung pyrotechnischer Reaktionen. *Tammann* gibt 1925 seine experimentellen Ergebnisse und allgemein formulierten Annahmen und Ideen zur chemischen Reaktion von pulverförmigen

Gemengen wieder [62]. Es werden die Reaktionskinetik, die Atomistik der linearen Abbrandgeschwindigkeit aber auch der Einfluss der Korngröße auf den Umsatz genannt. 1949 veröffentlichen *Spice* und *Staveley* ihre Untersuchungen zu exothermen Reaktionen in Feststoffsystemen [63]. Sie messen die lineare Abbrandgeschwindigkeit und die Reaktionswärme verschiedener gepresster binärer Feststoffmischungen mit einem Oxidations- und einem Reduktionsmittel. Deren Zusammenhang diskutieren sie dann anhand der Gleichung von *Mallard* und *Le Chatelier* [64], die für gasförmige Mischungen die folgende Gleichung für die Abbrandgeschwindigkeit  $v$  hergeleitet haben:

$$v = \frac{\lambda \cdot Q}{b \cdot c_p^2 \cdot \rho \cdot (T_{ign} - T_0)} \quad (3)$$

Mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , Wärmekapazität  $c_p$ , Dichte  $\rho$ , der Breite der Reaktionszone  $b$ , der Reaktionswärme  $Q$ , der Anfangstemperatur  $T_0$  und der Anzündtemperatur  $T_{ign}$ . Dabei stellen sie fest, dass die Verbrennungswärme und die Reaktionsgeschwindigkeit einen viel größeren Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit haben als die physikalischen Faktoren wie Wärmeleitfähigkeit oder Wärmekapazität, die sich nur in kleinen Bereichen verändern. *Hill et al.* [65] entwickelten den Ausdruck für die Abbrandgeschwindigkeit von *Lewis* und *Elbe* [66] weiter und kommen nach einigen Vereinfachungen zu:

$$v = \left( \frac{\lambda}{\rho c_p} \cdot \left( \frac{T_{RZ} - T_{ign}}{T_{ign} - T_0} \right) \cdot \frac{1}{\Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Mit den zusätzlichen Variablen  $T_{RZ}$ , der maximalen Temperatur der Reaktionszone, und  $\Delta t$  als mittlere Reaktionszeit oder Zeitbreite der Reaktionszone.

Eine Theorie für exotherme oder Schicht-für-Schicht Reaktionen in der festen Phase stellt *Booth* 1953 vor [67]. Er löst die 1-dimensionale Wärmeleitungsgleichung ohne Wärmeverluste mit Variablentransformation unter der Annahme einer beliebigen Relation für die Reaktionskinetik der Form  $\frac{dc_i}{dt} = \theta(P, c_i, T)$  abhängig von der Stoffmengenkonzentration des Reduktionsmittels  $c_i$ , den relevanten physikalischen Parametern  $P$  und der absoluten Temperatur  $T$ . Der daraus abgeleitete Ausdruck hat die implizite Form für die Abbrandgeschwindigkeit  $v$ :

$$\frac{dc_i}{dT} = \frac{\lambda \cdot \theta(P, c_i, T)}{\rho \cdot v^2 \cdot [Q(b - c_i) - c_p(T_{RZ} - T)]} \quad (5)$$

Unter der Annahme fester Parameter für  $P$ ,  $b$  (Wert von  $c_i$  bei abgeschlossener Reaktion),  $Q$ ,  $c_p$  und  $T_{RZ}$  leitet sich der Zusammenhang  $v \sim \left(\frac{\lambda}{\rho}\right)^{1/2}$  ab, was *Booth* auch experimentell bestätigt sieht. Genauso folgt  $v \sim R^{-1}$ , mit  $R$  dem Partikelradius der Reduktionskomponente. Die Theorie wendet er dann auf das System Eisen/Bariumperoxid (Fe/BaO<sub>2</sub>) an und entwickelt ein semi-empirisches Modell unter der Annahme einer Diffusionsreaktion für die Kinetik, den man in die Gleichung für die Abbrandgeschwindigkeit einsetzt und numerisch berechnen muss. Ferner wird die Näherung aufgestellt, dass die Abbrandgeschwindigkeit sich um den Faktor 2 erhöht, wenn sich die Starttemperatur um 100 K erhöht. Ein Jahr später veröffentlichen *Hill et al.* eine Untersuchung zu der Mischung aus Eisen/Kaliumpermanganat (Fe/KMnO<sub>4</sub>). Darin entwickeln sie einen Ausdruck für die Abbrandgeschwindigkeit aus der Wärmeleitungsgleichung mit einem Quellterm für die Breite der Reaktionszone, die sie aus gemessenen Temperaturprofilen ermitteln [68].

*Khaikin et al.* erarbeiten eine Theorie für die Wärmeausbreitung einer chemischen Reaktionsfront in der kondensierten Phase [69]. Dabei beziehen sie sich auf die Arbeiten von *Zel'dovich* und *Frank-Kamenetskii*, die das Problem der Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei Gasflammen auf bestimmte physikalisch begründbare Annahmen, nämlich den konvektiven Term in der Wärmeleitung zu vernachlässigen, beziehen [70][71]. Unter der Berücksichtigung weiterer Annahmen, wie einer dünnen Reaktionszone mit einer gaslosen exothermen Feststoff-Reaktion n-ter Ordnung und einem Arrhenius-Geschwindigkeitsgesetz, wird ein Modell für die Abbrandgeschwindigkeit abgeleitet, das sich auf die physikalischen Eigenschaften der Mischung stützt:

$$v = \sqrt{\frac{\lambda \cdot k_0 \cdot R \cdot T_{RZ}^2}{\rho \cdot E_A \cdot \Delta_R H \cdot g(n)}} e^{E_A/RT_c} \quad (6)$$

Mit den kinetischen Parametern Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  und Aktivierungsenergie  $E_A$  sowie der Funktion der Reaktionsordnung  $g(n)$ . Wieder mit der Temperatur  $T_{RZ}$ , der maximalen Temperatur der Reaktionszone.

Spätere Arbeiten fassen dann den bis dahin erreichten Stand mit stark praktischem wehrtechnischem Bezug zusammen [72] oder konzentrieren sich auf die chemische Reaktionskinetik [73]. Einen weiteren Schub gewinnt die Entwicklung der Modellierung von Partikelreaktionen durch die Idee der Verbrennungssynthese (combustion synthesis) zur Herstellung von Materialien mit verbesserten Eigenschaften wie verbesserte Haltbarkeit, Härte oder Stabilität von Materialien wie Keramiken, Intermetalle oder Composite, durch erste Arbeiten hauptsächlich von *Merzhanov et al.* [74]. Dieser veröffentlicht schon 1965 ein elementares Verbrennungsmodell für die Abbrandgeschwindigkeit gasfreier Verbrennungen kondensierter Systeme abhängig von der Umsatzrate  $\eta$ , der Temperatur der Reaktionszone  $T_{RZ}$  und einer Reaktionskinetik nullter Ordnung  $\sigma_n$  realisiert durch einen Arrheniusterm [75][76]:

$$v = \left( \kappa \left( \frac{c_p}{Q(1 - x_{inert})} \right) \cdot \left( \frac{RT_{RZ}^2}{E_A} \right) \cdot A \cdot \exp \left( - \frac{E_A}{RT_{RZ}} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Mit der Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$ , der Wärmekapazität  $c_p$  und der Reaktionswärme  $Q$ .

Damit wird eine chemische Reaktionskinetik eingeführt unabhängig von Diffusionsprozessen oder der Integration von Diffusionsprozessen in eine chemische Reaktionskinetik.

Während *Booth* eine semi-empirische Analyse von exothermen Feststoffreaktionen durchführt und den Einfluss der Partikelgröße mittels kugelförmiger Partikel ableitet und auf die Abbrandgeschwindigkeit überträgt, betrachten *Osterkamp* und *Peckham* die Abbrandgeschwindigkeit als kinetisch limitiert und vernachlässigen deshalb den Einfluss der Partikelgröße und des Mischungsverhältnisses [77]. *Hardt et al.* schlagen ein einfaches, diffusions-limitiertes Reaktionsmodell vor und berechnen Vorhersagen für exotherme intermetallische Reaktionen [78][79]. Dabei werden die Einflüsse der Partikelgröße und der thermischen Transporteigenschaften auf die Reaktionsrate untersucht. Die Simulationen sagen dann den Einfluss des Mischungsverhältnisses auf die Abbrandgeschwindigkeit voraus, solange passende Werte für die Diffusionskonstanten bekannt sind. Das Modell selbst löst die Wärmeleitungsgleichung mit Quelltermen, die sowohl die Partikelgeometrie, angenommen als alternierend geschichtete Plättchen, als auch die Diffusion, enthalten. Über die Schichtdicke der Plättchen wird die Stöchiometrie eingestellt. Diese wird im Laufe der Rechnung über einen großen Bereich variiert, so dass der Schichtabstand variiert wird, was der Berechnung verschiedener Partikelgrößen entsprechen soll. Das Modell wird dann mittels



Differenzenmethode nach *Crank-Nicholson* umgesetzt [80], da es nicht mehr analytisch lösbar ist. Da aber die Diffusionskonstanten und Aktivierungsenergien experimentell schwer zu ermitteln sind, werden diese so lange angepasst, bis die berechneten Abbrandgeschwindigkeiten denen aus Experimenten ermittelten entsprechen. Anschließend wird ein expliziter Ausdruck für die Abbrandgeschwindigkeit abhängig von den thermochemischen Eigenschaften hergeleitet. Dazu wird zunächst eine Sprungtemperatur angenommen, unterhalb derer die Reaktion vernachlässigbar ist und oberhalb derer die Reaktion augenblicklich eintritt. Des Weiteren wird angenommen, dass zunächst nur die Reaktionszelle beeinflusst wird und danach die nächste Zelle. Abschließend wird ein Korrekturfaktor eingefügt, mit dem der Verlauf der Abbrandgeschwindigkeit an experimentelle Daten angepasst werden kann. Damit ergibt sich die folgende Gleichung:

$$v = \left( \frac{R \cdot Q \cdot D_0 \cdot \rho}{\lambda \cdot E_A} \right)^{0,145} \cdot \frac{0,307 \cdot \lambda \cdot Q}{w^{0,705} \cdot a_0 \cdot \rho \cdot c_p^2 (0,09 E_A / R - T_0)} \quad (8)$$

Mit der Diffusion  $D_0$ , der Reaktionswärme  $Q$ , der Anfangstemperatur  $T_0$  und dem neuen geometrischen Parameter  $a_0$ , der Schichtdicke von Metall  $A$  und dem Dickenverhältnis der beiden Metalle  $w$ . Durch die darin enthaltene Abhängigkeit von  $1/c_p^2$  wird geschlossen, dass Thermitreaktionen träger sind als intermetallische Reaktionen da Oxide eine hohe Wärmekapazität haben. Außerdem ist die Abbrandgeschwindigkeit nur mit  $1/\rho$  abhängig von der Partikelgröße woraus geschlossen wird, dass der Aufwand feinere Partikel einzusetzen allein aus Gründen der schnelleren Abbrandgeschwindigkeit möglicherweise nicht gerechtfertigt ist. Am stöchiometrischen Punkt wird auch hier das Maximum der Abbrandgeschwindigkeit erreicht.

*Shkadinskii et al.* sowie auch *Aldushin et al.* entwickeln auf Basis von *Novozhilov* ein Modell für die Abbrandgeschwindigkeit auf Grundlage der Wärmeleitungsgleichung, im Falle von *Aldushin et al.* auch in Kombination mit der Diffusionsgleichung und einer chemischen Reaktionskinetik 1. Ordnung, das sie auf ein Schichtsystem anwenden [81][82][83]. *Shkadinskii* löst das resultierende Schema aus Differentialgleichungen numerisch mittels Differenzenverfahren. Er kann bei der Anwendung auf instationäre Verbrennungsprozesse in der kondensierten Phase schließen, dass durch den Unterschied in der räumlichen Ausdehnung der Reaktionsfront und des Temperaturgradienten, überschüssige Wärme in der stationären Verbrennungsfront destabilisierend auf den Verbrennungsprozess wirkt, umgekehrt aber die freigesetzte Wärmemenge den Abbrand stabilisiert. Dies beeinflusst, ob die Reaktionsfront stetig fortschreitet oder pulsiert. *Aldushin et al.* entdimensionieren die Gleichungen und analysieren mit daraus abgeleiteten Parametern die Struktur der Reaktionszone, leiten weiter die Wärmeentwicklungsrate ab und kommen schließlich unter der Annahme einer parabolischen Wechselwirkung für die Kinetik des heterogenen kondensierten Systems auf eine Gleichung für die Abbrandgeschwindigkeit mit Wurzelabhängigkeit von der Diffusion.

*Hao und Tanaka* stellen 1988 auf der grundlegenden Arbeit von *Ouchiyaama* einen Zusammenhang zwischen der Anzahl von Kontaktpunkten zwischen den Partikeln eines reaktiven Partikelsystems und der Reaktivität her [84][85]. Die Kontaktpunkte werden über ein statistisches Modell ermittelt und finden später auch bei *Shimizu* Anwendung [86][87][88]. 1998 wenden auch *Brown et al.* das Kontaktpunktemodell auf verschiedene pyrotechnische Mischungen, die vorwiegend über Feststoff-Feststoff-Reaktionen abbrennen, an und finden einen qualitativen Zusammenhang zwischen der Anzahl berechneter Kontaktpunkte und den gemessenen Abbrandgeschwindigkeiten [89]. Allerdings weichen die Kurven der berechneten Abbrandgeschwindigkeiten als Funktion des Brennstoffanteils doch erheblich von den experimentell bestimmten Werten ab.

*Boddington et al.* entwickeln für die Beschreibung der Ausbreitung einer Abbrandfront durch eine gaslos reagierende, pyrotechnische Mischung ein einfaches, numerisches Modell und reproduzieren damit die beobachtbaren Trends in der Abbrandgeschwindigkeit und sagen die Bedingungen voraus, die zu einem Abbruch der Verbrennung führen [90][91]. Dazu wird die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung mit einer Reaktionskinetik 0. Ordnung und einem *Newtonschen Wärmeübertragungsterm* für die Wärmeverluste als Quellterm angesetzt. Der Stofftransport wird vernachlässigt und die Stoffkonstanten werden als temperaturunabhängig angenommen. Zur Lösung der partiellen Differentialgleichung 2. Ordnung wird diese zeitlich auf einen Satz eindimensionaler Differentialgleichungen reduziert und mittels *BDF-Verfahren* (*Backward-Differentiation Formulas*) gelöst [92]. Das Modell ist damit in der Lage, die beobachteten Trends der Abbrandgeschwindigkeit einigermaßen gut zu reproduzieren. Der Ansatz ist einfach, berücksichtigt keine Phasenübergänge und bietet aufgrund der pseudoeindimensionalen Natur der Berechnungen eine erhebliche Einsparung an Berechnungszeit.

Viele nachfolgende Arbeiten beschäftigen sich dann hauptsächlich mit der Modellierung intermetallischer Reaktionen angeregt durch die *SHS* (*Self-propagating High-temperature Synthesis*), die durch *Merzhanov* weiter vorangetrieben wurde und deren Nutzen immer mehr sichtbar wird [93][94]. Neben vielen russischen Beiträgen finden sich hier auch manche andere Arbeiten, wie von *Armstrong* [95]. *Armstrong* versucht die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von intermetallischen Reaktionen mit der physikalischen und chemischen Konfiguration der legierungsfähigen Bestandteile in Beziehung zu setzen und so ein genaueres Verständnis der Abhängigkeiten von der mikroskopischen Struktur der Modellsysteme zu erlangen. Die Modellgleichungen sind die Stofftransportgleichung, die Enthalpie des Systems und die Wärmeleitungsgleichung. Dabei wird für den Quotienten aus Wärmeleitfähigkeit und Diffusionskonstante, bekannt als *Lewis-Zahl*, ein *Arrhenius*-Ansatz gewählt. Damit ist die Wärmefreisetzung ein Nebenprodukt der Vermischung der Metalle durch Diffusion. Anschließend wird für verschiedene Modellkonfigurationen, angefangen mit einer einfachen Schichtanordnung senkrecht zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit und endend mit einer dreidimensionalen zufälligen Anordnung, jeweils eine Gleichung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit abgeleitet. Wobei für Letztere mit Hilfe einer Korrelationsfunktion folgende Gleichung folgt:

$$v = \left( 12 \cdot \frac{Z \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT_0}\right) \cdot \frac{RT_{RZ}}{E_A} \kappa^2}{\delta^2 \cdot \frac{T_{RZ} - T_0}{T_{RZ}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Mit der Korrelationslänge oder Längenskala der Diffusion  $\delta$ , definiert als Quotient aus Dicke einer Metall-Metall-Schicht und Temperaturleitfähigkeit, der Temperatur der Reaktionszone  $T_{RZ}$  und der Anfangstemperatur des unverbrannten Materials  $T_0$ . Damit zeigt *Armstrong* in dieser Arbeit, dass *Arrhenius*-abhängige, diffusionskontrollierte Prozesse eine Abbrandgeschwindigkeit erzeugen, bei der die Aktivierungsenergie für die Massendiffusion eine ähnliche Rolle spielt, wie bei der chemischen Reaktion in vorgemischten Gasphasenflammen.

*Nekrasov et al.* bringen die Phasenübergänge nicht mittels latenter Wärme in der Wärmekapazität in die Beschreibung der gaslosen Verbrennung ein, sondern durch eine Kinetik, mit einer Geschwindigkeitsabhängigkeit von der Temperatur und der Wärmeleitfähigkeit der Phase, die den Übergang durchläuft [96]. Basierend auf dem Modell von *Aldushin* und *Merzhanov* [97] wird die Wärmeleitungsgleichung mit einem *Arrhenius*-Ansatz für die Schmelzrate gelöst und diskutiert. Geht das Geschwindigkeitsgesetz gegen

unendlich liegt dann das klassische *Stefan-Problem* vor, das den Schmelzprozess mittels Wärmeleitung simuliert.

Mitte der 90-er Jahre des letzten Jahrhunderts werden weitere Arbeiten zur Modellierung von *SHS-Reaktionen* und deren Anwendung veröffentlicht. Darunter die Arbeiten von *Kanury et al.* und *Kovalev et al.* [98][99]. *Kanury et al.* beschreiben ein Modell, das die Wärmeleitungsgleichung mit Quellterm, der Energiefreisetzungsrate bestehend aus Reaktionsenthalpie multipliziert mit der volumetrischen Reaktionsrate, löst. Die Gleichung für die Reaktionsrate von *Kanury* [100] berücksichtigt darin auch die Partikelgröße, das stöchiometrische Verhältnis und Inertstoffe. *Kovalev et al.* lösen das Problem, indem eine Gemischzelle definiert wird, die die Randbedingungen definiert. Unter Berücksichtigung der Randbedingungen und der Massenerhaltung wird die Wärmeleitungs- und Stofftransportgleichung mit einem *Arrhenius-Ansatz* für den Interdiffusionskoeffizient numerisch gelöst. Als Ergebnis erhält man die Zusammensetzung des Produkts und die Abbrandgeschwindigkeit als Funktion der Parameter der Startmischung und den Anfangsbedingungen der eingesetzten Partikel für die *SHS-Reaktion*.

1999 erscheint die erste Veröffentlichung zu dem entwickelten Hot-Spot Modell von *Langer* und *Eisenreich* [101]. Darin modellieren sie mit dem 3-dimensionalen Hot-Spot-Modell ein reaktives energetisches Material (Explosivstoff), bei dem es zur Ausbildung von Hot-Spots (z.B. durch Porosität, einer Stoßwelle oder heißer Gase) kommt, die durch eine fortschreitende Welle initiiert werden und es damit zu einer chemischen Reaktion kommt. Die so entstehende Reaktions- und Wärmefront abhängig von der Initiierungsenergie und der Energierückkopplung, propagiert durch das Material, was über einen *DDT (Deflagration-to-Detonation Transition)* zu einer Initiierung führen kann. Die Stoffparameter werden als temperaturunabhängig angenommen, die Hot-Spots sind zufällig oder regulär verteilt und werden durch eine *Gauß-Funktion* mit definiertem Energiegehalt modelliert. Zuerst werden für einen Hot-Spot analytische Lösungen betrachtet, bevor zur Berechnung der Ausbreitung der Temperatur die Wärmeleitungsgleichung mit einer Reaktionskinetik 0. Ordnung gelöst wird. Es werden der Druckanstieg betrachtet, der proportional zu dem Masseumsatz ist, und eine Initiierung durch eine Wärmewelle mit vorgegebener Geschwindigkeit. Die Berechnungen werden mit Daten von Nitrocellulose durchgeführt und anhand des Energieeintrags der *Hot-Spots*, deren Abstand und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit die Effekte untersucht. Ergebnisse sind, dass die Hot-Spots sofort nach dem Energieeintrag reagieren, deren Ausbreitungsrate stark verbessert wird, und dass mit steigender Temperatur, eine Reaktionsfront der Temperaturfront folgt und die Temperatur der Hot-Spots bei der Ausbreitung einen konstanten Wert erreicht.

*Prokof'ev et al.* hat 2002 den Einfluss von Phasenübergängen und der Kinetik der chemischen Reaktion auf die instationäre Verbrennung gasloser Systeme untersucht [102]. Dazu wird ein Modell auf Basis der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung mit einer Reaktionskinetik 1. Ordnung entwickelt. Phasenübergänge werden über die Wärmekapazität berücksichtigt. Durch Einführung dimensionsloser Variablen, Lösung der Gleichungen mit einer Differenzenmethode und Ersetzen der *Delta-Distribution* beim Eintreten des Phasenübergangs durch eine Ersatzfunktion werden die Parameter durch einen Vergleich mit analytischen Schätzungen auf Grundlage von [97] gewonnen. Die Abbrandgeschwindigkeit für die chemische Reaktion wurde anhand der Formeln geschätzt:

$$v \approx \left( \frac{\lambda \cdot k(T_{Schmelz}) \cdot \frac{RT_{Schmelz}^2}{E_A}}{Q \cdot \rho} \cdot \left( \int_0^{\alpha_1} \frac{\alpha_1 - \alpha}{g(\alpha)} d\alpha \right)^{-1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Mit dem Geschwindigkeitsgesetz der chemischen Reaktion abhängig von der Schmelztemperatur  $k(T_{Schmelz})$  und einem Term für den Umsetzungsgrad ( $\alpha$  ist der Massenanteil des Produkts,  $\alpha_1 = c_{p,0}(T_{Schmelz} - T_0)/Q$  der erreichte Massenanteil und  $g(\alpha)$  das Kinetik-Gesetz). *Prokof'ev* arbeitet mit dem Modell in weiteren Veröffentlichungen zu unstetiger Verbrennung von gaslos brennenden Zweikomponentenmischungen oder auch zur Untersuchung des Einflusses von wärmeleitenden Elementen in solchen Mischungen und noch einigen mehr [103][104][105].

*Grinchuk et al.* untersuchen den Einfluss der Durchmischung der zwei Reaktanten einer binären Partikelmischung auf die Abbrandgeschwindigkeit mit einer Kombination aus einem geometrischen und physikalisch-chemischen Modell [106]. Es werden die zufällige Verteilung sowie Hohlräume im System berücksichtigt, womit auch unvollständige Verbrennungsvorgänge beschrieben werden können. Zunächst wird ein statistisches Modell auf Basis der *Perkolationstheorie* für die Anzahl der Kontaktpunkte, die durch die *Perkulations-Energie* ausgedrückt wird, aufgebaut. Dahinter steckt die Annahme, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit proportional zur Anzahl der Kontakte zwischen Partikeln der beiden Reaktanten ist und die Verbrennungsrate proportional ist zu deren Oberfläche. Der zweite benötigte Parameter ist der mittlere Umsetzungsgrad eines der Reaktanten, der unter Annahme verschiedener Partikel-Konfigurationen und Porositäten hergeleitet wird. Dieser findet dann Eingang in den relativen Umwandlungsgrad einer Komponente und zusammen mit der *Perkulations-Energie* in ein kinetisches *Arrhenius-Modell* für die chemische Umwandlung. Diese beiden Gleichungen werden dann in das kontinuierliche Modell der stationären Wärmeleitungsgleichung mit Konvektion und Stoffumwandlungsgleichungen eingesetzt, um daraus die Abbrandgeschwindigkeit zu berechnen. Die Ergebnisse seiner Arbeit ermöglichen die Beschreibung nur solcher Systeme. Man kann damit eine unvollständige Umwandlung der Reaktanten oder auch einer Verschiebung der maximalen Abbrandgeschwindigkeit weg vom stöchiometrischen Verhältnis wiedergeben, abhängig von der Anordnung der Partikel.

*Rashkovskii* entwickelt ein Modell mit dem die Verbrennung heterogener kondensierter Gemische, bestehend aus reaktiven Partikeln getrennt durch eine inerte wärmeleitende Substanz, untersucht werden können [107]. In dem eindimensionalen, periodischen System von Punktreaktionszellen wird die Ausbreitung der Reaktion, die durch inerte Wärmebrücken verbunden sind, untersucht und die Abbrandgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Grundparametern des Systems bestimmt. Das System wird durch die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung beschrieben. Da die Gleichung linear ist, ist die Temperatur an jedem Punkt zu jedem Zeitpunkt die Summe der Einzeltemperaturänderungen, diese können durch die *Greensche Funktion* der Wärmeleitungsgleichung beschrieben werden. Unter der Annahme, dass alle Zellen die gleiche Anzündtemperatur haben, können aus der Gleichung die Zeit, die für jede Zelle benötigt wird, um sie zu Entzünden und die Berechnung ihrer Temperatur, abgeleitet werden. *Thermische Perkolation* ist dabei der beherrschende Mechanismus des Energietransfers. Durch Einführen dimensionsloser Parameter ergeben sich die grundlegenden Gleichungen für das Modell. Die Temperatur der k-ten Zelle:

$$2\sqrt{\pi}\theta(s, k) = \sum_{i=-\infty}^{m(s)} \frac{1}{\sqrt{s - s_i}} \exp\left(-\frac{(k - 1)^2}{4(s - s_i)}\right) \quad (11)$$

Und die Zeit zum Anzünden der k-ten Zelle:

$$2\sqrt{\pi}\epsilon = \sum_{i=-\infty}^{k-1} \frac{1}{\sqrt{s_k - s_i}} \exp\left(-\frac{(k - 1)^2}{4(s_k - s_i)}\right) \quad (12)$$

Mit den dimensionslosen Variablen für die Zeit  $s = t(\kappa/l_0^2)$ , die Temperatur  $\theta = (T - T_0)/(T_{ad} - T_0)$  und die Anzündtemperatur  $\epsilon = (T_{ign} - T_0)/(T_{ad} - T_0)$ .

Die Lösung des Problems reduziert sich nun auf den einzelnen dimensionslosen Parameter  $\epsilon$ . Durch Einführen der zusätzlichen Parameter für das Zeitintervall zwischen der Anzündung zweier Nachbarzellen und deren Kehrwert wird das Problem analysiert. Nach der Analyse des stetigen und unstetigen Reaktionsfortgangs und dessen Stabilität wird für die Abbrandgeschwindigkeit durch Anpassung der Ausdruck:

$$v = 13,2 \cdot \exp\left(-\frac{4,15(T_{ign} - T_0)}{T_{ad} - T_0}\right) \quad (13)$$

abgeleitet, der auch als *Arrhenius-Funktion* betrachtet werden kann. Obwohl dem vorliegenden Modell die traditionelle *Arrhenius-Mikrokinetik* fehlt, die hier durch eine feste Hot-Spot-Anzündtemperatur ersetzt wurde, zeigt das System ein Verhalten, das alle Eigenschaften der vollständigen „kinetischen“ Modelle und realer Systeme besitzt. Daraus schließt *Rashkovskii*, dass die entscheidende Rolle bei diesen Prozessen, der *thermischen Perkolation* zufällt, während die chemische Reaktionskinetik nur eine untergeordnete Rolle spielt. Das Modell von *Rashkovskii* verwenden auch *Bharat et al.*, um die Auswirkungen der Wärmeverluste auf die Ausbreitung der Abbrandfront zu untersuchen [108].

*Trebs* und *Foley* entwickeln 2010 ein semi-empirisches Modell, um den Reaktionsfortschritt von Nanothermiten, besonders mit Aluminium als Brennstoff, zu berechnen [109]. Ziel des aufzustellenden Regressionsgesetzes ist es, die physikalische Größe des Partikels mit dem Reaktionsfortschritt in Beziehung zu setzen. Das klassische Teilchenmodell mit geschlossener analytischer Lösung ist das *d<sup>2</sup>-Gesetz*. Bei der angewendeten semi-empirischen Modellbildung wird mit dem Code Cheetah der Druckverlauf berechnet bei konstantem Volumen und schrittweiser Vergrößerung des an der Reaktion teilnehmenden Aluminiumanteils. Anschließend werden die Berechnungen an experimentelle Daten angepasst, also der zeitliche mit dem räumlichen Verlauf in Beziehung gesetzt.

Unter diesen Annahmen folgt der Reaktionsfortschritt offenbar einem *d<sup>2</sup>-Regressionsgesetz*. Während klassische Ableitungen des *d<sup>2</sup>-Gesetzes* davon ausgehen, dass sich einzelne Partikel in einer ruhenden Umgebung befinden, scheint die angewendete Skalierung auf diese begrenzten Partikelpakete mit Konvektion und schnellen Reaktionen anwendbar.

*Kim* [110] folgt, für die Berechnungen nanoskaliger Thermite, insbesondere Aluminium-Molybdäntrioxid, dem häufig verwendeten Ansatz die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung mit einem Quellterm bestehend aus einer Reaktionskinetik 1. Ordnung mit einem Arrhenius-Geschwindigkeitsgesetz zu lösen. Er berechnet eine effektive Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Volumenverhältnis von Aluminium zu Molybdäntrioxid und verwendet für die Parameter der Reaktionskinetik einen Ansatz von *Aumann et al.* [111], der davon ausgeht, dass sich die Aktivierungsenergie bei kleiner

werdenden Partikelgröße reduziert. Mit dem Rechenmodell erzielt er für seine Mischung eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

*Durães* entwickelt 2016 ein eindimensionales Modell zur Lösung der Wärmeleitungsgleichung mit einer Kinetik 0. Ordnung, einer Wärmesenke für die Energieverluste an die Umgebung und einem Strahlungsterm [112]. Der Phasenübergang wird durch Subtraktion einer latenten Wärme von der spezifischen Wärmekapazität realisiert. Die Änderung der Konzentrationsprofile entspricht der Reaktionskinetik. Gelöst wird das Modell mit der finiten Differenzenmethode und einer adaptiven Strategie, das Gitter sukzessive zu verfeinern. Dazu wird das ursprüngliche Problem in einen Satz von Teilproblemen zerlegt und in jedem Zeitschritt eine *Subgrid*-Auswahl durchgeführt. Die Auswahl erfolgt durch Vergleich von Lösungen mit einem groben und feinen Gitter. Gitterpunkte, an denen das Fehlerkriterium nicht erfüllt ist, werden in *Subgrids* zusammengefasst, für die Teilprobleme erzeugt und gelöst werden. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis das Fehlerkriterium erfüllt oder eine maximale Verfeinerung erreicht ist. Im zweiten Fall werden die Zeitschritte verkleinert. Das Modell liefert dann zeitlich und räumlich aufgelöste Temperatur- und Konzentrationsprofile, woraus die Abbrandgeschwindigkeit der Front (50 % Umsatz) bestimmt wird. Die Berechnungen wurden für Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt und mit experimentellen Ergebnissen, die durch einen radialen Abbrand einer dünnen Schicht erhalten wurden, verglichen. Experimentell wurden die Temperaturen mit Thermoelementen gemessen und die Abbrandgeschwindigkeit durch Auswerten von Hochgeschwindigkeitskameraaufnahmen ermittelt. Die Reaktionskinetik wird anhand der stöchiometrischen Mischung und Anpassung der Abbrandgeschwindigkeit an die experimentellen Werte bestimmt. Allerdings sind die so erhaltenen Abbrandgeschwindigkeiten kleiner als die experimentell bestimmten, was mit der Bildung von Fe<sub>3</sub>Al ( $\Delta H_f^0 = -57,153 \text{ kJ/mol}$  [113]) erklärt wird. Die erhaltenen zu hohen Temperaturen werden durch die Nichtberücksichtigung der Wärmeverluste durch davon sprühende Reaktionsprodukte erklärt.

Obwohl es nicht die Abbrandgeschwindigkeit modelliert, soll hier doch auch kurz das Modell von *Baijot et al.* vorgestellt werden [114][115], das durch eine geplante Erweiterung, in der das Modell mit Gleichungen der Fluidodynamik gekoppelt werden soll, um diese Eigenschaft erweitert werden soll. *Baijot* beschäftigt sich eingehend mit Kinetik und Druckentwicklung von Aluminium/Kupfer(II)-oxid Thermit und schafft es mit diesem phänomenologischen Multiskalenmodell Temperatur, Druck und Spezies, die während der Reaktion auftreten, vorherzusagen. Dazu berücksichtigt er die heterogene Reaktion der Komponenten, also sowohl die Zersetzung des Kupfer(II)-oxids als auch die Kondensation von Aluminiumdampf auf Kupfer(II)-oxid. Für die Reaktion in der Gasphase werden die Kollisionsquerschnitte der Moleküle benötigt sowie in der kondensierten Phase die Diffusion von Aluminium durch die Aluminiumoxid-Barrierschicht. Demnach wird diese Diffusion zuerst berechnet, gefolgt vom Austausch zwischen den Gasphasenspezies und den Nanopartikeln in der kondensierten Phase. Danach folgt die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den Gasphasenspezies und zum Schluss die Berechnung der Temperatur unter Berücksichtigung aller exo- und endothermen Wärmeaustauschprozesse aus Reaktionen und Phasenumwandlungen.

*Montgomery et al.* untersuchen die Abbrandgeschwindigkeiten von Verzögerungselementen experimentell und entwickeln ein numerisches Modell, dessen kinetische Parameter sie aus den experimentellen Untersuchungen bestimmen [116]. Das Modell selbst ist ein dreidimensionales Finite-Elemente-Modell, das die 3-dimensionale Wärmeleitungsgleichung mit der durch die Reaktion entwickelten Wärme als Quellterm in COMSOL Multiphysics® implementiert [117]. Das Reaktionsschema wurde mittels thermodynamischer Simulationen im EKVI-System® bestimmt und mit einer einstufigen autokatalytischen Reaktion mit Arrhenius-

Geschwindigkeitsgesetz umgesetzt [118]. Die Mischung wurde mit effektiven thermischen Eigenschaften eines porösen Komposits simuliert. Die Phasenübergänge mittels Wärmekapazität und latenter Phasenwechselwärme. Durch seine Berechnungen stellt er fest, dass die Wärmeleitfähigkeit der Mischung den geringsten Einfluss und die Reaktionswärme den größten Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit hat.

2017 erweitern *Rashkovskii et al.* ihr Verbrennungsmodell für gaslose Reaktionen in Partikelschüttungen auf drei Dimensionen und können damit nun Schüttungen mit relativen Dichten von 15 % bis hin zu dichtester Packung sowie zufälliger Anordnung der Partikel berechnen [119]. Somit lassen sich mit dem Modell jetzt nicht nur stationäre Verbrennungen vorhersagen, sondern auch oszillierende und die Löschung in Abhängigkeit von den Parametern der Partikelschüttung. Das Modell geht davon aus, dass jedes Partikel seine eigene Temperatur  $T_i$  hat, und berücksichtigt den Wärmeaustausch zwischen den sich berührenden Partikeln und die Wärmefreisetzung aufgrund einer chemischen Reaktion in den Partikeln selbst. Die Temperatur des  $i$ -ten Partikel berechnen sie durch:

$$c_{p,i} \frac{dT_i}{dt} = \sum_j \alpha_{ij} (T_j - T_i) + Q_i W_i(t) \quad (14)$$

Mit dem Wärmeaustauschkoeffizient  $\alpha_{ij}$ , der Reaktionswärme  $Q_i$  und der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion im  $i$ -ten Partikel  $W_i(t)$  beschrieben durch ein *Arrhenius-Gesetz*. Die Summation läuft über alle Partikel  $j$ , die mit Partikel  $i$  Kontakt haben. Nach einer Entdimensionalisierung werden mit dem Modell verschiedene Rechnungen durchgeführt, um anschließend an die Ergebnisse wieder verschiedene Modellfunktionen in Abhängigkeit der untersuchten Parameter anzupassen. Für die dimensionsbehaftete Abbrandgeschwindigkeit erhalten die Autoren dann:

$$v = \left( \frac{\alpha \cdot d}{c_0} \right) \cdot V = \frac{3}{2} Bi \frac{\kappa_p}{d} V \quad (15)$$

Mit dem Partikeldurchmesser  $d$ , der Wärmekapazität  $c_0 = \frac{\pi}{6} d^3 \rho_p c_p$  und dem Wärmeaustauschkoeffizient  $\alpha = Bi \frac{\pi}{4} \lambda d$  mit der *Biot Zahl* für konduktiven Wärmeaustausch. Die dimensionslose Abbrandgeschwindigkeit  $\underline{v}$  wurde zu:

$$\underline{v} = 20,7 \cdot \exp(-10,1\theta_{ign} + 1,04 \cdot \rho + 8,6 \cdot \rho\theta_{ign}) \quad (16)$$

ermittelt mit der dimensionslosen Anzündtemperatur  $\theta_{ign} = c_0(T_{ign} - T_0)/Q_0$  und Dichte der Partikelschüttung  $\rho$ .

*Epps et al.* entwickeln wiederum ein Kontinuumsmodell für die Modellierung der Reaktion von Tabletten aus Nanothermit [120] speziell für laserangezündete Aluminium/Kupfer(II)-oxid-Nanothermit-Tabletten. Dabei werden die Gasphase und feste Phase mit der Massenerhaltungsgleichung betrachtet, wobei die Gasphase aus der festen Phase entsteht. Die darin auftretende *Advektion*, die durch Druckgradienten entstehen, verursacht durch die Reaktion in der porösen Tablette, und die dadurch auftretende Advektionsgeschwindigkeit wird mit dem *Gesetz von Darcy* beschrieben, das als spezielle Lösung der *Navier-Stokes Gleichung* genau diesen Fall beschreibt. Die Energieerhaltung wird mit der Wärmeleitungsgleichung beschrieben und, um die Porosität der Tabletten zu berücksichtigen, wird auch der konvektive Anteil mitbetrachtet. Als Quellterm wird eine Reaktionskinetik 1. Ordnung mit *Arrhenius-Geschwindigkeitsgesetz* angesetzt. Die Abbrandgeschwindigkeit wird durch die Fortschrittsvariable bestimmt. Mit einer Analyse der dimensionslosen Gleichungen und der

charakteristischen *Darcy-Geschwindigkeit* wurde das Verbrennungsregime der Nanothermit-Tabletten bewertet mit dem Ergebnis, dass es zwei Verbrennungsregime gibt, eine konduktive und eine konvektive Verbrennung, abhängig von der Packungsdichte. Dies stützt nach Aussage des Autors auch experimentelle Beobachtungen, allerdings ist das Modell nicht im Stande, quantitative Übereinstimmungen mit den Experimenten herzustellen. Dennoch zeigen die dimensionslosen, numerischen Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit veröffentlichten experimentellen Studien.

Die Arbeit von *Souza et al.* beschäftigt sich mit der Modellierung und Simulation der Aluminium/Eisen(III)-oxid Thermitreaktion mit dem Ziel Temperaturniveaus und die radiale Abbrandgeschwindigkeit in einer dünnen, im Zentrum angezündeten Scheibe vorherzusagen [121]. Dazu werden die Gleichungen für Stoff- und Energieerhaltung in einem eindimensionalen Raum durch Anwendung einer Finite-Differenzen-Methode gelöst, wobei kein Stofftransport berücksichtigt und ein einstufiger Reaktionsmechanismus mit *Arrhenius-Gesetz* verwendet werden. Phasenübergänge werden durch eine latente Wärme in der Wärmekapazität berücksichtigt und die Temperaturabhängigkeit der thermochemischen Eigenschaften durch Bildung von Effektivwerten. Die Porosität wird nicht berücksichtigt mit dem Argument, dass sobald das Aluminium schmilzt, dies die Mischung kompaktiert. Außerdem werden Energieverluste durch Strahlungs- und Leitungsmechanismen berücksichtigt. Durch Variation der kinetischen Parameter werden deren Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit herausgearbeitet. So hat laut Aussagen des Autors, eine Erhöhung der Aktivierungsenergie und eine Verringerung des präexponentiellen Faktors die Abbrandgeschwindigkeit erheblich verlangsamt.

Zum Abschluss des Stands der Forschung sollen kurz Arbeiten mit Bezug zur hier diskutierten Modellierung der Abbrandgeschwindigkeit von Thermitreaktionen vorgestellt werden. Zunächst sollen weitere Ansätze zur Berechnung der Wärmeausbreitung diskutiert werden. *Martinez* modelliert die Wärmeausbreitung einer pyrotechnischen Mischung mittels FEM-Modell [122]. *Bode* und *Ostermeyer* wiederum beschreiben die Wechselwirkung bewegter Temperaturfelder mittels zellulärem Automaten [123]. *Peng et al.* entwickeln ein Hot-Spot-Modell um die Wechselwirkung von Pulslasern mit Nanopartikeln zu beschreiben und berücksichtigen darin die dabei auftretende Wärmediffusion und exotherme chemische Reaktion und deren Ausbreitung [124]. Bei der Modellierung von Verzögerungselementen setzt *Swanepoel et al.* auf die bekannten Gleichungen von *Khaikin et al.* [21], sowie viele andere Autoren, die bekannte Theorien auf ihr Problem anwenden, wie *Mukasyan et al.* [125] bei der Untersuchung der Struktur der Verbrennungsfront oder *Lam et al.* mit der gleichen Problemstellung [126].

## 2.3 Eigene Einordnung der Arbeit in den aktuellen Stand der Forschung

Die in Kapitel 2.2 vorgestellten Modelle zeigen ein weites Spektrum möglicher Ansätze auf zur Modellierung reaktiver Partikelsysteme. Erste Modellbildungsversuche beschränken sich auf die Beschreibung möglicher Einflussgrößen und Effekte und ziehen für die Abbrandgeschwindigkeit immer wieder den Vergleich zu gasförmigen Mischungen. Weiterführende Modelle reduzieren das Problem der Modellbildung für exotherme Reaktionen auf die Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung mit einer Reaktionskinetik. Diese unterscheidet sich je nach Ansatz und physikalischem Modell, das verfolgt wird. Zunächst aber immer mit dem Ziel einen analytischen Ausdruck für die Abbrandgeschwindigkeit abzuleiten auch gern mit Anwendung einer Korrelationsfunktion. Die Partikeleigenschaften und der partikuläre Charakter der Mischungen wird in die Reaktionskinetik gepackt, vernachlässigt oder es wird



versucht das Problem durch einfache Schichtenmodelle zu lösen. Mit fortwährender Entwicklung nimmt auch die Komplexität der Modelle zu, sodass eine Reaktionskinetik, Phasenübergänge oder weitere Quellterme wie Wärmeverluste mitberücksichtigt werden. Erst spätere Arbeiten berücksichtigen dann auch die Partikelkonfiguration, immer mit Bezug auf die Verbrennungssynthese, und mit der Reduktion der Abbrandgeschwindigkeit auf eine Anzündtemperatur als Parameter. Der Stofftransport wird in den wenigsten Modellen mitberücksichtigt, und wenn dann nur unter Annahme einer kontinuierlichen Phase.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an, indem ein Modell entwickelt wurde, das sowohl Wärmeleitung als auch Stofftransport unter Berücksichtigung des partikulären Charakters des Mediums mit einbezieht. Außerdem kann auch die Reaktion mit verschiedener Reaktionskinetik, vorzugsweise einer Kinetik 2. Ordnung, die der Realität am nächsten kommt, berechnet werden. Außerdem sind die Eingangsdaten des Modells auf durch Analysemethoden bestimmbare, physikalische und chemische Parameter reduziert. Durch den Lösungsansatz mittels *Greenscher Funktion* die Integralgleichung zu lösen, ist es auch einfach möglich weitere Quellterme miteinzubeziehen.

## 3 Modellierung reaktiver Partikelsysteme

Die physikalisch-mathematische Beschreibung eines reaktiven Partikelsystems ist durch die Systemgeometrie und die Systemdynamik gegeben. Durch Lösen der Systemdynamik auf der Systemgeometrie erhält man die zeitliche Lösung des Problems [38]. Die Systembeschreibung liefert die Verknüpfung zwischen Systemdynamik und dem physikalisch zu beschreibenden, reaktiven Partikelsystem, dessen Eigenschaften und den dazugehörigen Näherungen und Vereinfachungen. Die Dynamik auf der Geometrie wird dann numerisch gelöst. Dies wird in diesem Kapitel diskutiert. Zunächst wird in Kapitel 3.1 die Systemgeometrie beschrieben, bevor auf die Dynamik (Kapitel 3.2) und deren Lösung (Kapitel 3.3) eingegangen wird. Anschließend werden die Quellterme und Parameter diskutiert (Kapitel 3.4 – 3.6) bevor abschließend auf die numerischen Lösungsmethoden (Kapitel 3.8) eingegangen wird.

### 3.1 Die Systemgeometrie

Die Systemgeometrie wird durch einen physikalischen (geometrischen) Raum (1d, 2d, 3d,  $n=1, 2, 3$ )  $\Omega_r$  beschrieben, indem die Konzentrationen der Ausgangskomponenten (z.B. Partikel als eine Schüttung) angeordnet sind, die sich mit der zeitlichen Dimension  $\Omega_t$  durch die Systemdynamik verändern.

Der physikalische Raum wird dann durch  $\Omega = \Omega_r \times \Omega_t \subset \mathbb{R}^{n+1}$  definiert. Der Raum  $\Omega$  soll endlich sein und der Rand von  $\Omega$ ,  $\partial\Omega$  soll in  $\Omega$  liegen.

#### 3.1.1 Partikel

In dem oben definierten physikalischen Raum  $\Omega_r$  wird ein Partikel durch eine Funktion  $g_i(\vec{r})$  definiert, die den prozentualen Anteil des Partikelvolumens, und damit bei konstanter physikalischer Dichte die massenbezogene Konzentrationsverteilung, relativ zum leeren Raum ortsaufgelöst angibt.

$$g_i(\vec{r}): \mathbb{R}^n \leftarrow [0,1] \quad (17)$$

Die Partikelfunktion soll die folgenden Eigenschaften haben:

- Endliche Ausdehnung:

$$\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} g_i(\vec{r}) = 0 \quad (18)$$

- Schwerpunkt bei  $\vec{r} = 0$ :

$$\int d^n r \vec{r} g_i(\vec{r}) = 0 \quad (19)$$

#### 3.1.2 Partikelsystem

Mit der Systemgeometrie und der Partikeldefinition ergibt sich ein Partikelsystem durch die Beschreibung von vielen Einzelpartikeln angeordnet im physikalischen Raum. Diese Anordnung soll allgemein als Schüttung, Partikelschüttung, Mischung oder Partikelmischung bezeichnet werden. Die Anordnung soll zeitlich konstant und damit unabhängig sein und wird nur durch die Systemdynamik beeinflusst. So kann die Initialverteilung der Schüttung durch eine Verteilungsfunktion beschrieben werden:

$$G_i(\vec{r}): \Omega \leftarrow [0,1] \quad (20)$$

## 3.2 Die Systemdynamik

Die Dynamik des hier betrachteten Systems soll durch Wärmeleitung und Diffusion beschrieben werden, die über eine chemische Reaktionskinetik miteinander verknüpft sind [1]. Die Wärmeleitungsgleichung drückt den Energietransport in dem System aus, während die Diffusion den Stoff- beziehungsweise Massetransport wiedergibt [127]. Die Kinetik verbindet diese beiden physikalischen Mechanismen, indem sie die durch eine chemische Reaktion verursachte Energie- und Stoffumwandlung beschreibt [128]. Es können zudem weitere externe Energieeinträge auftreten wie zum Beispiel durch einen Energieimpuls (Initiierung des Systems oder Anzündung) oder durch Strahlung zu und aus dem System.

### 3.2.1 Die Wärmeleitung und Diffusion

Die physikalischen Vorgänge der Wärmeleitung und Diffusion werden durch parabolische partielle Differentialgleichungen mit der gleichen Struktur beschrieben, die sich durch ihre Variablen und Koeffizienten unterscheiden. Die Gleichungen beschreiben die Ausbreitung des skalaren Temperaturfelds  $T(\vec{r}, t)$  als gesuchte Funktion der Wärmeleitungsgleichung und die Ausbreitung der Stoff(mengen)konzentrationsfelder  $c_i(\vec{r}, t)$  als gesuchte Funktionen der Stofftransport- oder auch Diffusionsgleichung in Raum und Zeit in Abhängigkeit von den Eigenschaften der umgebenden Materialien und von den Störungen des Systems, die durch Quellterme beschrieben werden [127].

In isotropen Medien lautet die Wärmeleitungsgleichung:

$$\rho(\vec{r}, T) c_p(\vec{r}, T) \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} - \vec{\nabla} \left( \lambda(\vec{r}, T) \vec{\nabla} T(\vec{r}, t) \right) = \dot{Q}(\vec{r}, t) \quad (21)$$

Mit der Temperatur  $T(\vec{r}, t)$  [K] in Abhängigkeit von Raum  $\vec{r}$  und Zeit  $t$  [s].  $\rho(\vec{r}, T)$  [kg · m<sup>-3</sup>] als der Dichte des Materials am Ort  $\vec{r}$ .  $c_p(\vec{r}, T)$  [J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>] die spezifische Wärmekapazität und  $\lambda(\vec{r}, T)$  [W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>] der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von Ort und Temperatur. Sind die drei Materialparameter orts- und temperaturunabhängig lassen sie sich zu einer Konstanten, der Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$  [m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>]:

$$\kappa = \frac{\lambda}{c_p \rho} \quad (22)$$

zusammenfassen [129]. Der Quellterm  $\dot{Q}(\vec{r}, t)$  [W · m<sup>-3</sup>] beschreibt die Wärmeleistungsdichte, die durch zusätzliche Wärmeeinträge z.B. durch die chemische Reaktion zustande kommt.

Die Diffusionsgleichung lautet:

$$\frac{\partial c_i(\vec{r}, t)}{\partial t} - \vec{\nabla} \left( D_i(\vec{r}, T) \vec{\nabla} c_i(\vec{r}, t) \right) = \dot{\rho}_N(\vec{r}, t) \quad (23)$$

der Stoffmengenkonzentration  $c_i(\vec{r}, t)$  [mol · m<sup>-3</sup>] des Stoffs  $i$  in Abhängigkeit von Raum  $\vec{r}$  und Zeit  $t$ . Mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_i(\vec{r}, T)$  [m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>] der betrachteten Komponente  $i$  im umgebenden Medium abhängig von Ort und Temperatur und der zeitlichen Änderung der Teilchendichte  $\dot{\rho}_N(\vec{r}, t)$  [mol · m<sup>-3</sup> · s<sup>-1</sup>] als Quellterm.

### 3.2.2 Die chemische Reaktionskinetik

Eine chemische Reaktion bewirkt sowohl eine Energieumwandlung als auch eine Stoffumwandlung, was eine Wärme- und Stoffkonzentrationsänderung zur Folge hat [128]. Damit wirkt sie sowohl in der Wärmeleitungs- als auch in der Diffusionsgleichung als Quellterm und verknüpft damit die beiden Gleichungen.

Die zeitliche Änderung der Teilchenkonzentration jeder der beteiligten Komponenten ist proportional zu einem Geschwindigkeitskoeffizienten (Geschwindigkeitskonstante oder auch Geschwindigkeitsgesetz)  $k_{i,j}$ :

$$\frac{\partial c_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \sum_j k_{i,j} f(c_i, c_j) \quad (24)$$

Bei einer chemischen Reaktion ist der Beitrag zur Wärmeleistungsdichte  $\dot{Q}(\vec{r}, t)$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ] proportional der zeitlichen Änderung der Teilchenkonzentration bzw. der Reaktionsraten:

$$\dot{Q}(\vec{r}, t) = - \sum_i \sum_{j=i+1} q_{i,j} k_{i,j}(T) f(c_i, c_j) \quad (25)$$

Mit dem Proportionalitätsfaktor  $q_{i,j}$  [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ], der Reaktionswärme, die bei der chemischen Reaktion entsteht. Die Reaktionswärme hat bei exothermen Reaktionen ein negatives oder bei endothermen Reaktionen ein positives Vorzeichen.

Der Geschwindigkeitskoeffizient ist abhängig von der Temperatur, die üblicherweise mit dem phänomenologischen Ansatz der *Arrhenius-Gleichung* beschrieben wird [130]:

$$k_{i,j}(T) = Z_{i,j} e^{-\frac{E_A}{RT(\vec{r}, t)}} \quad (26)$$

Die Funktion  $f(c_i, c_j)$  beschreibt die Art der Reaktion in Abhängigkeit von den Stoffkonzentrationen der beteiligten Materialien und unterscheidet sich dadurch für verschiedene chemische Prozesse (z.B. Zersetzung, Oxidation, Keimwachstum) und der zugrundeliegenden Stöchiometrie der chemischen Reaktion [131].

### 3.2.3 Weitere Mechanismen

Weitere Mechanismen, die bei der Systemdynamik eine Rolle spielen können, sind durch externe Energieeinträge oder Energieumwandlungen, sowie Stoffumwandlungen oder Änderungen der Materialeigenschaften gekennzeichnet. Weitere Energieeinträge können zum Beispiel Wärmestrahlung verursacht durch eine chemische Reaktion in der Gasphase sein [108]. Energieumwandlungen können durch Berücksichtigung weiterer chemischer Reaktionen auftreten genauso wie Stoffumwandlungen. Durch Phasenübergänge können Änderungen der Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur berücksichtigt werden [132].

## 3.3 Lösung der Systemdynamik

Die beiden Gleichungen für Wärmeleitung und Diffusion beschreiben die Systemdynamik. Sie haben beide die gleiche Struktur einer parabolischen partiellen Differenzialgleichung (parabolische PDGL) die sich nur durch die Variablen, Temperatur und Stoffkonzentration, und der Koeffizienten, Temperaturleitfähigkeit und Diffusionskonstante, unterscheiden.

Nachfolgend wird die Lösung anhand der Wärmeleitungsgleichung behandelt, die analog auch für die Diffusionsgleichung gelten [49].

### 3.3.1 Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung

Für eine anschauliche Darstellung der Lösung des Problems wird die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung mit temperatur- und ortsunabhängigen Stoffparametern betrachtet.

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \kappa \Delta T(x, t) + \frac{\dot{Q}(x, t)}{\rho c} \quad (27)$$

Die sich durch eine einfache Umwandlung der Ortskoordinate von dem Skalar  $x$  in einen Vektor  $x \rightarrow \vec{r} = (x, y, z)$  in die dreidimensionale Form der Wärmeleitungsgleichung umwandeln lässt. Um das Problem zu lösen, gibt es verschiedene Lösungsmöglichkeiten, wie die Mittels *Fourier-Reihenentwicklung*, *Laplace-Transformation* oder einem Integralkern, der *Green'schen Funktion*, die hier angewendet werden soll [49].

### 3.3.2 Die Fundamentallösung

Definiert man einen linearen Differentialoperator mit konstanten Koeffizienten  $L$  wird die die distributionelle Lösung  $G(x)$  von:

$$LG(x) = \delta(x) \quad (28)$$

Mit  $\delta(x)$  als *Dirac'sche Delta-Distribution* als Fundamentallösung, auch Integralkern genannt, bezeichnet. In der Systemtheorie bezeichnet man die so berechnete Lösung des Differentialoperators als Impulsantwort des Systems oder der Differentialgleichung.

Ist für einen Differentialoperator  $L$  die Funktion  $G(x)$  bekannt, erhält man die Lösung der Differentialgleichung:

$$Lu(x) = f(x) \quad (29)$$

Durch Faltung des Quellterms, oder auch Störterm genannt, mit der Funktion  $G(x)$ :

$$u(x) = (G * f)(x) = \int G(x - y)f(y)dy \quad (30)$$

Allgemein gilt der Satz von *Malgrange-Ehrenpreis* wonach jede partielle Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten eine Fundamentallösung besitzt [133].

Zum Beispiel ist die Fundamentallösung des Differentialoperators  $L = \frac{d}{dx}$  die *Heaviside-Funktion*  $\Theta(x)$  und die des *Laplace-Operators*  $-\frac{1}{4\pi x}$ . Die Fundamentallösung berücksichtigt dabei keine speziellen Randbedingungen. Werden solche in der Lösung mitberücksichtigt erhält man eine spezielle Fundamentallösung, die *Green'sche Funktion*.

### 3.3.3 Die Green'sche Funktion

Die *Green'sche Funktion* ist dann definiert als eine Funktion  $G_\Omega: \bar{\Omega} \times \bar{\Omega} \rightarrow \mathbb{R}$  für das Gebiet  $\Omega$ , wenn gilt:

- (i)  $G_\Omega(x, x') = 0$  für  $x' \in \partial\Omega$
- (ii)  $G_\Omega(x, x') - \Phi(x - x')$  ist für alle  $x \in \Omega$  eine harmonische Funktion auf  $x' \in \Omega$

Wobei  $\partial\Omega$  der Rand des Gebiets  $\Omega$  ist und  $\Phi(x - x')$  die Fundamentallösung der Differentialgleichung ist [133].

Diese allgemeine Definition ist motiviert durch die Anwendung der *Green'schen Funktion* als Fundamentallösung unter speziellen Randbedingungen. Die Lösung inhomogener Differentialgleichungen kann dann durch Faltung mit der *Green'schen Funktion* berechnet werden.

### 3.3.4 Fundamentallösung der 1d-Wärmeleitungsgleichung

Die Herleitung der Fundamentallösung für die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung kann klassisch über eine zweifache Variablentransformation abgeleitet werden oder über eine zweidimensionale *Fourier-Transformation* [134]. Bei der Variante mit der *Fourier-Transformation* verwendet man:

$$\mathcal{F}(u(x, t)) \rightsquigarrow \tilde{u}(k, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u(x, t) \cdot e^{-i2\pi(kx + \omega t)} dx dt \quad (31)$$

Für die Transformation. Und:

$$\mathcal{F}^{-1}(\tilde{u}(k, \omega)) \rightsquigarrow u(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{u}(k, \omega) \cdot e^{i2\pi(kx + \omega t)} dk d\omega \quad (32)$$

Für die Rücktransformation. Mit der Differentiationsregel für die *Fourier-Transformation*:

$$\mathcal{F}(L^\alpha u)(\xi) = i^{|\alpha|} \xi^\alpha \mathcal{F}(u)(\xi) \quad (33)$$

Kann man die Wärmeleitungsgleichung transformieren und erhält:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\partial_t G(x, t) - \kappa \Delta G(x, t) = \delta(x) \delta(t)) &= \\ i\omega G(k, \omega) + k^2 \kappa G(k, \omega) &= 1 \end{aligned} \quad (34)$$

Eine einfache algebraische Gleichung mit der Lösung für  $G(k, \omega)$ :

$$G(k, \omega) = \frac{1}{k^2 - i\omega} \quad (35)$$

Die Rücktransformation liefert die Fundamentallösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung [134]:

$$G(x, t) = \Phi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\kappa t}} e^{-\left(\frac{x^2}{4\kappa t}\right)} \quad (36)$$

### 3.3.5 Lösung der homogenen 1d-Wärmeleitungsgleichung

Das Problem der homogenen eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung ohne Randbedingungen ist definiert durch:

$$\partial_t T(x, t) = \kappa \Delta T(x, t) \text{ mit } (x, t) \in \mathbb{R} \times (0, \infty) \quad (37)$$

Und der Anfangsbedingung:  $T(x, 0) = u(x)$

Mit der oben hergeleiteten Fundamentallösung ergibt sich die Lösung durch Faltung der *Green'schen Funktion* mit der Anfangsbedingung bezüglich der Variablen  $x$  zu:

$$T(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\kappa t}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{(x-y)^2}{4\kappa t}\right)} u(y) dy \quad (38)$$

Das homogene Problem lässt sich dann unter verschiedenen Randbedingungen lösen [49].

### 3.3.6 Lösung der inhomogenen 1d-Wärmeleitungsgleichung

Das Problem der inhomogenen eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung ohne Randbedingungen ist definiert durch:

$$\partial_t T(x, t) = \kappa \Delta T(x, t) + f(x, t) \text{ mit } (x, t) \in \mathbb{R} \times (0, \infty) \quad (39)$$

Und der Anfangsbedingung:  $T(x, 0) = 0$

Mit der oben hergeleiteten Fundamentallösung ergibt sich die Lösung durch Faltung bezüglich der Variablen  $x$  und  $t$ :

$$T(x, t) = \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{4\pi\kappa(t-s)}} e^{-\left(\frac{(x-y)^2}{4\kappa(t-s)}\right)} f(y, s) dy ds \quad (40)$$

Das inhomogene Problem lässt sich wie auch das homogene Problem unter verschiedenen Randbedingungen lösen [49].

### 3.3.7 Bildung einer allgemeinen Lösung für das 1d-Wärmeleitungsproblem

Die Wärmeleitungsgleichung ist linear, d. h. Lösungen mit anderen Kombinationen von Randbedingungen, Inhomogenitäten und Anfangsbedingungen können durch die entsprechende Linearkombinationen der obigen *Green'schen Funktionen* erhalten werden.

Als Beispiel wird hier der allgemeine Fall eines inhomogenen Systems durch die inhomogene 1d-Wärmeleitungsgleichung mit inhomogener *Dirichlet-Randbedingung*, der Rand des Definitionsbereichs wird von einer Funktion beschrieben, und inhomogenen Anfangsbedingungen gezeigt:

Problem:

$$\partial_t T(x, t) = \kappa \Delta T(x, t) + f(x, t) \text{ mit } (x, t) \in [0, \infty) \times (0, \infty) \quad (41)$$

Anfangsbedingung:

$$T(x, 0) = u(x) \quad (42)$$

Randbedingung:

$$T(0, t) = h(t) \quad (43)$$

Die Lösung ergibt sich mit  $T = w + v + r$  wobei  $w$  und  $v$  die Lösungen sind von:

$$\partial_t v(x, t) = \kappa \Delta v(x, t) + f(x, t) \quad (44)$$

$$\begin{aligned}\partial_t w(x, t) &= \kappa \Delta w(x, t) \\ \partial_t r(x, t) &= \kappa \Delta r(x, t)\end{aligned}$$

Mit den Anfangsbedingungen:  $v(x, 0) = 0$ ,  $w(x, 0) = u(x)$  und  $r(x, 0) = 0$

Und den Randbedingungen:  $v(0, t) = 0$ ,  $w(0, t) = 0$  und  $r(0, t) = h(t)$

### 3.3.8 Die eindimensionale Diffusionsgleichung

Die Diffusionsgleichung wurde schon im vorherigen Kapitel 3.2.1 eingeführt. Sie beschreibt die Stoffkonzentrationsänderung in Raum und Zeit einer Komponente  $i$ :

$$\frac{\partial c_i(\vec{r}, t)}{\partial t} - \vec{\nabla} \left( D_i(\vec{r}, T) \vec{\nabla} c_i(\vec{r}, t) \right) = \dot{\rho}_N(\vec{r}, t) \quad (45)$$

Ist der Diffusionskoeffizient  $D_i(\vec{r}, T)$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] unabhängig vom Ort können die beiden Differentialoperatoren Gradient und Divergenz zum *Laplace-Operator* zusammengefasst werden. Ersetzt man auch hier die Ortskoordinate  $x \leftrightarrow \vec{r} = (x, y, z)$  erhält man die eindimensionale Form der Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = D_i \Delta c_i(x, t) + \dot{\rho}_N(x, t) \quad (46)$$

Deren Fundamentallösung und *Green'schen Funktionen* der der Wärmeleitungsgleichung äquivalent sind mit der Stoffkonzentration  $c_i$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ] als Variablen und dem Diffusionskoeffizient als Faktor:

$$G(x, t) = \Phi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\left(\frac{x^2}{4Dt}\right)} \quad (47)$$

Die inhomogene Lösung der Diffusionsgleichung ist dann die Faltung von Integralkern oder *Green'scher Funktion* mit dem Quellterm, der zeitlichen Änderung der Teilchendichte  $\dot{\rho}_N(x, t)$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ]:

$$c_i(x, t) = \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-s)}} e^{-\left(\frac{(x-y)^2}{4D(t-s)}\right)} \dot{\rho}_N(y, s) dy ds \quad (48)$$

Allgemeine Lösungen können nach dem gleichen Verfahren, wie bei der Wärmeleitungsgleichung beschrieben, gebildet werden.

## 3.4 Die chemische Reaktionskinetik

Nach dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen allgemeinen Ansatz zur Lösung der chemischen Reaktionskinetik zur Verbindung von Wärme- und Stofftransport werden hier die Reaktionsgleichungen für die Stoffkonzentrationsänderung der drei ersten Reaktionsordnungen (Reaktion 0. Ordnung, 1. Ordnung und 2. Ordnung) beschrieben [128]. Die Reaktion nullter und erster Ordnung zeigen den weiten Einsatzbereich des Modells. Bei der Modellierung reaktiver Partikelsysteme wird ein Zweistoffsystem angenommen mit einem davon erzeugten Produkt, was einer Reaktion zweiter Ordnung entspricht.



Das in den nachfolgenden Gleichungen auftretende Geschwindigkeitsgesetz  $k(T)$  wird üblicherweise empirisch mit der *Arrhenius-Gleichung* beschrieben:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (49)$$

Darin wird der Exponentialfunktion der präexponentielle Faktor  $A$  mit der Dimension der Geschwindigkeitskonstanten vorangestellt. Der Exponent enthält die molare Aktivierungsenergie  $E_A$  [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] mit der allgemeinen Gaskonstante  $R$  [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ] und der Temperatur  $T$  [K] als Parameter. Dabei sind beide Parameter, präexponentielle Faktor und Aktivierungsenergie, empirische Parameter. Näherungsweise geht man davon aus, dass der präexponentielle Faktor sowie die Aktivierungsenergie temperaturunabhängig sind. Betrachtet man die Gleichung, so folgt, dass, wenn die Temperatur gegen null geht, auch die Geschwindigkeitskonstante null wird. Geht die Temperatur gegen unendlich läuft die Geschwindigkeitskonstante gegen den präexponentiellen Faktor. Der präexponentielle Faktor ist also der Maximalwert, den die Geschwindigkeitskonstante annehmen kann.

### 3.4.1 Reaktion nullter Ordnung

Die Reaktionsgleichung bei einer Reaktion nullter Ordnung ist:



Hierbei ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von den Konzentrationen der Reaktanten und damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit konstant. Läuft die Reaktion bei konstanter Temperatur ab, ist das Geschwindigkeitsgesetz gegeben durch:

$$\frac{dc_A(\vec{r}, t)}{dt} = -k(T) \quad (51)$$

Für die Stoffkonzentration  $c_A(\vec{r}, t)$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ] erhält man dann mit der Anfangsbedingung  $c_A(\vec{r}, 0) = c_{A0}$ :

$$c_A(\vec{r}, t) = c_{A0} - k(T) \cdot t \quad (52)$$

Demzufolge nimmt bei Reaktionen nullter Ordnung die Stoffkonzentration linear mit der Zeit  $t$  [s] ab mit der Steigung der Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$ . Dieser Reaktionstyp tritt bei bestimmten photochemischen oder katalytischen Reaktionen auf.

Die Wärmeleistungsdichte  $\dot{Q}(\vec{r}, t)$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ] als Quellterm der Wärmeleitungsgleichung ist damit gegeben durch:

$$\dot{Q}(\vec{r}, t) = -q_0 \cdot k(T) \quad (53)$$

Sie ist also nur von der Geschwindigkeitskonstanten abhängig.

### 3.4.2 Reaktion erster Ordnung

Die Reaktionsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung lautet:



Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der Konzentration des Reaktanten abhängig, wie zum Beispiel bei unimolekularen Zerfallsreaktionen oder auch dem radioaktiven Zerfall.

Läuft die Reaktion bei konstanter Temperatur ab, ist das Geschwindigkeitsgesetz gegeben durch:

$$\frac{dc_A(\vec{r}, t)}{dt} = -k(T)c_A(\vec{r}, t) \quad (55)$$

Durch Lösen der Differentialgleichung mit der Anfangsbedingung  $c_A(\vec{r}, 0) = c_{A0}$  ist die Konzentration  $c_A(\vec{r}, t)$  [mol · m<sup>-3</sup>] gegeben durch:

$$c_A(\vec{r}, t) = c_{A0} \cdot e^{-kt} \quad (56)$$

Somit nimmt die Stoffkonzentration bei Reaktionen erster Ordnung exponentiell mit der Zeit  $t$  [s] ab, abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$ .

Die Wärmeleistungsdichte  $\dot{Q}(\vec{r}, t)$  [W · m<sup>-3</sup>] als Quellterm der Wärmeleitungsgleichung ist damit gegeben durch:

$$\dot{Q}(\vec{r}, t) = -q_0 \cdot k(T) \cdot c_A(\vec{r}, t) \quad (57)$$

Sie ist somit nicht nur von der Geschwindigkeitskonstanten, sondern auch linear von der Stoffkonzentration  $c_A(\vec{r}, t)$  abhängig.

### 3.4.3 Reaktion zweiter Ordnung

Die Reaktionsgleichung für eine Reaktion zweiter Ordnung ist gegeben durch:



Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit linear von den Konzentrationen beider Reaktanten abhängig. Es handelt sich somit um bimolekulare Reaktionen, wie sie auch bei Thermitreaktionen auftreten. Läuft die Reaktion bei konstanter Temperatur ab, lautet das Geschwindigkeitsgesetz dann:

$$\frac{dc_A(\vec{r}, t)}{dt} = -k(T)c_A(\vec{r}, t)c_B(\vec{r}, t) \quad (59)$$

$$\frac{dc_B(\vec{r}, t)}{dt} = -k(T)c_A(\vec{r}, t)c_B(\vec{r}, t) \quad (60)$$

Mit der Randbedingung:

$$\frac{dc_C(\vec{r}, t)}{dt} = -\frac{dc_A(\vec{r}, t)}{dt} = -\frac{dc_B(\vec{r}, t)}{dt} \quad (61)$$

Durch Lösen der Differentialgleichung ergeben sich drei Lösungen, zwei für die Eduktkonzentrationen  $c_A(\vec{r}, t)$  [mol · m<sup>-3</sup>] und  $c_B(\vec{r}, t)$  [mol · m<sup>-3</sup>], und eine Lösung für die Produktkonzentration  $c_C(\vec{r}, t)$  [mol · m<sup>-3</sup>]. Es werden die Anfangsbedingung  $c_A(\vec{r}, 0) = c_{A0}$  und  $c_B(\vec{r}, 0) = c_{B0}$  gesetzt. Man erhält für die Eduktkonzentrationen:

$$c_A(\vec{r}, t) = \frac{c_{A0} - c_{B0}}{1 - \frac{c_{B0}}{c_{A0}} \cdot e^{(c_{B0} - c_{A0})kt}} \quad (62)$$

$$c_B(\vec{r}, t) = \frac{c_{B0} - c_{A0}}{1 - \frac{c_{A0}}{c_{B0}} \cdot e^{(c_{A0} - c_{B0})kt}} \quad (63)$$

Und für die Produktkonzentration:

$$c_C(\vec{r}, t) = 1 - c_A(\vec{r}, t) = 1 - c_B(\vec{r}, t) \quad (64)$$

Die Stoffkonzentrationen für die Edukte folgen somit einem recht komplizierten Ausdruck, wobei die Produktkonzentration der Differenz von Endkonzentration und Eduktkonzentration eines Edukts bestimmt ist.

Die Wärmeleistungsdichte  $\dot{Q}(\vec{r}, t)$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ] als Quellterm der Wärmeleitungsgleichung ist gegeben durch:

$$\dot{Q}(\vec{r}, t) = -q_0 \cdot k(T) \cdot c_A(\vec{r}, t) \cdot c_B(\vec{r}, t) \quad (65)$$

Sie ist somit nicht nur von der Geschwindigkeitskonstanten, sondern auch linear von beiden Eduktkonzentration  $c_A(\vec{r}, t)$  und  $c_B(\vec{r}, t)$  abhängig.

### 3.5 Berücksichtigung weiterer Energieeinträge

Neben der chemischen Reaktionskinetik sind weitere externe Beiträge zur Wärmeleistungsdichte in dem Modell notwendig oder können berücksichtigt werden. Dazu zählt die Modellierung der Initiierung des Systems durch Überwindung der Aktivierungsenergie durch einen externen Energieeintrag oder durch externe Ereignisse oder Systeme eingekoppelte Energiebeiträge in Form von Wärmewellen, Wärmestrahlung oder Wärmeimpulse [9][135].

#### 3.5.1 Externe Wärmeeinträge - Der Hot-Spot

Einen Beitrag zur Wärmeleistungsdichte kann ein externer Wärmeeintrag liefern, wie zur Modellierung der Anzündung eines exotherm reagierenden Systems. Dazu muss ein Energieeintrag an einem Punkt des betrachteten Raums  $\vec{r} = (x_0, y_0, z_0)$  zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t_0$  erfolgen. Dies kann in Form einer *Gauß-Funktion* an der Position ( $\vec{r}$ ) multipliziert mit einer *Dirac-Distribution* in der Zeit realisiert werden. Ein externer Energieeintrag dieser Art, wird hier als „Hot-Spot“ bezeichnet [136] und hat die Wärmeleistungsdichte  $\dot{Q}_{HS}(\vec{r}, t)$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ]:

$$\dot{Q}_{HS}(\vec{r}, t) = \frac{Q_0}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} e^{-\left(\frac{(x-x_i)^2}{2\sigma_x^2} + \frac{(y-y_i)^2}{2\sigma_y^2} + \frac{(z-z_i)^2}{2\sigma_z^2}\right)} \cdot \delta(t - t_0) \quad (66)$$

#### 3.5.2 Absorption von Strahlungswärme als Wärmefluss oder Impuls

Als weiterer Quellterm externer Wärmeeinbringung in das System kann Strahlungswärme, die im Festkörper absorbiert wird, als konstanter Wärmefluss ( $0 \leq t < t_{End}$ ) oder Wärmeimpuls ( $t = t_0$ ) berücksichtigt werden. Ein konstanter Wärmefluss kann zum Beispiel durch eine exotherme Reaktion in der Gasphase, die zurück auf die Oberfläche strahlt, verursacht werden. Die absorbierte Energie ist dann durch die zusätzliche Strahlungswärmeleistungsdichte  $\dot{Q}_{rad}$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ]:

$$\dot{Q}_{rad} = \dot{q}_0 b e^{-b|\vec{r}|} \quad (67)$$

Mit der Strahlungsleistung  $\dot{q}_0$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ] und dem Absorptionskoeffizienten im Feststoff  $b$  [ $\text{m}^{-1}$ ], der dann die Eindringtiefe (Halbwertsschichtdicke:  $b_{1/2} = \ln(2)/b$ ) der Strahlung bestimmt, gegeben.

Anstatt dauerhafter Wärmerückstrahlung kann auch ein Wärmeimpuls extern in das System eingekoppelt werden, zum Beispiel durch einen Laserimpuls auf die Abbrandoberfläche. Dies wird durch eine zusätzliche Multiplikation der Strahlungswärmeleistungsdichte  $\dot{Q}_{rad}$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ] mit einer in der Zeit  $t$  [s] umgesetzt:

$$\dot{Q}_{rad} = q_0 b e^{-b|\vec{r}|} \cdot \delta(t - t_0) \quad (68)$$

Damit wird ein Impuls der Strahlungsleistungsdichte zum Zeitpunkt  $t_0$  in das System eingekoppelt.

## 3.6 Berücksichtigung von Materialeigenschaften

In den Gleichungen für Wärme- und Stofftransport sind neben den Quelltermen auch die materialabhängigen Transportgrößen und deren temperaturabhängiges Verhalten wichtig für die Modellierung des Systemverhaltens reaktiver Partikelsysteme [137][45]. Die Parameter und deren Eigenschaften werden mittels verschiedener Vereinfachungen in das Modell eingeführt.

### 3.6.1 Materialabhängige Transportgrößen

Die Transportgrößen der Materialien, die in den Wärme- und Stofftransportgleichungen Eingang finden, sind die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ], die Wärmekapazität  $c_p$  [ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ] und die Dichte  $\rho$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ] beim Wärmetransport und die Diffusionskonstanten  $D_i$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] von Edukten und Produkten beim Stofftransport. Alle diese Konstanten sind in einem reaktiven Partikelsystem auf mikroskopischer Ebene orts- und temperaturabhängig. Makroskopisch werden aber Effektivwerte der Größen durch Gewichtung mit dem Stoffmengenanteil als temperatur- und ortsunabhängig berechnet. Der Stoffmengenanteil hängt mit der Stoffmengenkonzentration und dem Masseanteil, beide Größen werden hauptsächlich für die Berechnungen verwendet, wie folgt zusammen. Für den Stoffmengenanteil  $x_i$  gilt:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad (69)$$

Mit der Summe aller Stoffmengen  $n_i$  [mol]:

$$n_{tot} = \sum_i n_i \quad (70)$$

Der Stoffmengenanteil hängt mit der in der Reaktionskinetik eingeführten Stoffmengenkonzentration  $c_i$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ] über:

$$x_i = \frac{c_i}{\sum_j c_j} \quad (71)$$

bzw.

$$c_i = \frac{x_i \rho_i}{\sum_j x_j M_j} \quad (72)$$

zusammen. Wobei  $\rho_i$  [kg · m<sup>-3</sup>] die Dichte der i-ten Komponente ist. Normiert wird der Stoffmengenanteil dann mit der Summe über alle, mit der molaren Masse  $M_j$  [kg · mol<sup>-1</sup>] gewichteten Stoffmengenanteile  $x_j$ . Im Zusammenhang mit Feststoffreaktionen wird auch häufig der hier verwendete Massenanteil  $w_i$  eingesetzt:

$$w_i = \frac{m_i}{m} \quad (73)$$

Mit der Summe aller Teilmassen  $m$  [kg]:

$$m = \sum_i m_i \quad (74)$$

Mit dem Stoffmengenanteil hängt der Masseanteil für die i-te Komponente über die molare Masse der Komponente  $M_i$  [kg · mol<sup>-1</sup>] zusammen, der wieder mit der Summe über alle, mit der molaren Masse  $M_j$  [kg · mol<sup>-1</sup>] gewichteten Stoffmengenanteile  $x_j$  normiert wird:

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_j x_j M_j} \quad (75)$$

Ähnliches gilt für den Zusammenhang mit der Stoffkonzentration  $c_i$ :

$$w_i = \frac{c_i M_i}{\sum_j c_j M_j} \quad (76)$$

In manchen Fällen wird auch mit dem Volumenanteil  $\varphi_i$  gearbeitet, der gegeben ist als:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} \quad (77)$$

Dieser hängt mit dem Massenanteil über die Dichte zusammen:

$$\varphi_i = \frac{\frac{w_i}{\rho_i}}{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j}} \quad (78)$$

Mit diesen stoffbezogenen Größenanteilen bzw. dem Stoffmengenanteil kann die Ortsabhängigkeit der materialabhängigen Transportgrößen durch örtliche Effektivwerte und auch Effektivwerte des Gesamtsystems beschrieben werden. Für die drei Größen, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte, kann der Effektivwert für binäre Stoffgemische mittels der Mischungsregel oder der inversen Mischungsregel berechnet werden. Damit kann der Effektivwert der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{eff}$  [W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>] ausgedrückt werden durch:

$$\lambda_{eff} = \left( \frac{\varphi}{\lambda_1} + \frac{1 - \varphi}{\lambda_2} \right)^{-1} \quad (79)$$

Mit  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  der Wärmeleitfähigkeit der Komponente 1 und 2 in  $[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ . Dabei ist  $\varphi$  der Volumenanteil.

Die effektive Wärmekapazität  $c_{p,eff}$   $[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$  kann mittels dem *Kopp-Neumann Gesetz* berechnet werden [138]:

$$c_{p,eff} = \sum_i w_i c_{p,i} \quad (80)$$

Mit  $c_{pi}$   $[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$  der Wärmekapazität der i-ten Komponente und deren Massenanteil  $w_i$ . Auch der Effektivwert der Dichte  $\rho_{eff}$   $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$  kann mit der Gewichtung der Dichten  $\rho_i$   $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$  der Einzelkomponenten mit dem Volumenanteil berechnet werden:

$$\rho_{eff} = \sum_i \varphi_i \rho_i \quad (81)$$

Für die verschiedenen materialabhängigen Transportgrößen gibt es auch weiterführende Modelle, um die Effektivwerte zu berechnen, die in Kapitel 4.2 diskutiert werden. Die Temperaturabhängigkeit der Größen geht hier nicht mit ein. Auch hierfür gibt es Modelle, die jedoch für das hier erstellte Modell nicht relevant sind und den Rahmen der Arbeit sprengen würden. Allerdings können Phasenübergänge über die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität modelliert werden, mit konstanten Werten und dem Einführen einer latenten Wärme, wie sie im nächsten Kapitel 3.6.2 kurz dargestellt ist.

Für die Diffusionskonstanten, wie sie in der Stofftransportgleichung benötigt werden, ist nach der Beschreibung des Modells, hauptsächlich die Diffusion von Gas in Gasen bzw. von Gas im Vakuum und von Feststoff in Gas von Interesse. Allerdings sind Diffusionskonstanten für bestimmte Systeme schwierig zu ermitteln, so dass hier mit verschiedenen Näherungen gearbeitet werden muss [139]. Durch die Diffusion eines Gases in Gas/Vakuum wird der Stofftransport des vom Oxidator (Metalloxid) abgespaltenen Sauerstoffs zum Brennstoff (Metall) beschrieben. Hier wird als Vereinfachung angenommen, dass die Diffusion des Sauerstoffs vom Oxidator zum Brennstoff im Vakuum stattfindet, die Diffusion sehr schnell ist und damit der Diffusionskoeffizient sehr groß. Er kann durch einen großen Wert angenähert werden, da auf Grund des zweiten *Fickschen Gesetzes* die Geschwindigkeit, mit der die Diffusion stattfindet von der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle und zum anderen von der mittleren zeitlichen Anzahl zweier Stöße zwischen den Molekülen abhängt [140].

Betrachtet man weiter die Diffusionskonstanten von Feststoffen in einem Gas/Vakuum, die für die Beschreibung des Stofftransports von Edukten und Produkten im Raum angewendet werden kann, erkennt man, dass diese so gering sind, dass sie auf der hier beobachteten Zeitskala nur eine untergeordnete Rolle spielen. Allerdings findet durch das Schmelzen der Edukte und die entstehende flüssige Schmelze der Produkte ein Massetransport von Flüssigkeiten in ein Gas/Vakuum statt, deren Transportkoeffizient näherungsweise durch die *Stokes-Einstein-Gleichung* berechnet werden kann [141]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0} \quad (82)$$

Mit der *Boltzmann-Konstanten*  $k_B$   $[\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$ , der Temperatur  $T$   $[\text{K}]$ , der dynamischen Viskosität des Lösungsmittels  $\eta$   $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$  und dem hydrodynamischen Radius  $R_0$   $[\text{m}]$  der diffundierenden Teilchen. Der hydrodynamische Radius ist der Radius einer festen Kugel mit

den gleichen Diffusionseigenschaften wie das durch den hydrodynamischen Radius beschriebene Teilchen.

### 3.6.2 Phasenübergänge

Eine einfache Möglichkeit der Berücksichtigung von Phasenübergängen ist die mittels latenter Wärme. Zum Beispiel betrachten *Duraes et al.* [112] für jede beteiligte Komponente den Phasenübergang über einen Temperaturbereich von 1 K ( $\Delta T$ ) und jedes Mal, wenn die Übergangs-Temperatur überschritten ist, wird mittels einer äquivalenten Wärmekapazität  $c'_p$  [ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]:

$$c'_p = c_p + \frac{L_i}{\Delta T} \quad (83)$$

Mit der latenten Wärme  $L_i$  [ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ], die Berechnung fortgeführt.

### 3.6.3 Druckabhängigkeit

Um die Druckabhängigkeit der Reaktion zu berücksichtigen kann der Masseumsatz derjenigen reagierenden Substanzen betrachtet werden, die gasförmige Reaktionsprodukte liefern und deren Reaktion damit zu einem Druckanstieg führen wird. Der Druckanstieg kann dann durch folgende Relation genähert werden:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} \propto \frac{dm}{dt} = 4\pi r \cdot r_p^2(t) \cdot \rho = V \cdot \rho \quad (84)$$

Mit  $r_p(t)$  [m] als Radius des kreisförmigen Reaktionsbereichs bei dem es zu einer chemischen Reaktion kommt. Ein solcher Druckanstieg kann auch die Quelle neuer, fortschreitender Druckfronten sein [101][48].

## 3.7 Systembeschreibung eines reaktiven Partikelsystems

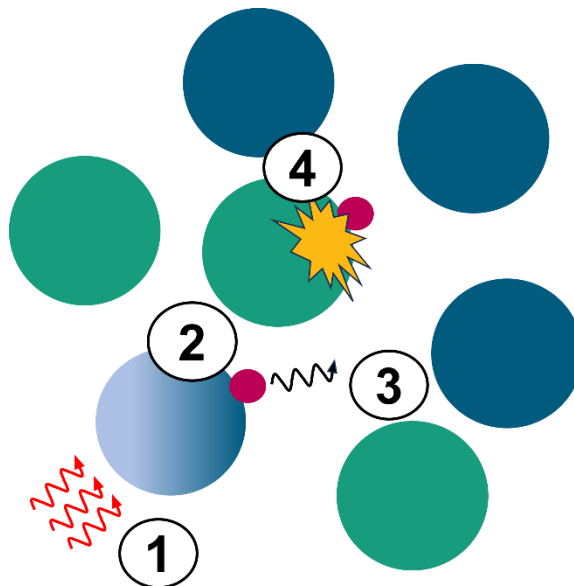
### 3.7.1 Systemdynamik

Das System wird durch einen geometrischen Raum, in dem Partikel zweier chemischer Komponenten in einer Schüttung angeordnet sind, beschrieben. Dabei werden die beiden im geometrischen Raum angeordneten chemischen Komponenten hier als Brennstoff und Oxidator bezeichnet. Die Schüttung wird durch die Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Komponenten und deren Anordnung, also deren Massen- bzw. Volumenanteilen, ihrer Durchmischung und dem Füllfaktor, bestimmt. Durch den Füllfaktor ergibt sich eine weitere gasförmige Komponente für die Zwischenräume zwischen den Partikeln, die durch ein Gas oder Vakuum beschrieben werden können. Beide, Partikel und Zwischenraum, haben bestimmte Materialeigenschaften wie Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität. Die beiden den Partikeln zugeordneten chemischen Komponenten (Edukte) können durch einen impulsförmigen Energieeintrag (Hot-Spot) zu einer chemischen Reaktion gebracht werden, die durch die chemische Reaktionskinetik beschrieben ist. Ist die lokal freigesetzte Reaktionswärme größer als die Wärmedissipation in die Umgebung, wird die freigesetzte Energie bei der exothermen Reaktion im Raum durch die Energiegleichung (Wärmeleitung) propagiert. Sind weitere Reaktionspartner vorhanden und ist die verteilte Energie im Raum groß genug, ist die chemische Reaktion exotherm und breitet sich im Raum aus. Während der chemischen Reaktion können sich weitere Komponenten bilden, die als (Reaktions-)Produkte bezeichnet werden. Der Transport der vorhandenen und entstehenden Komponenten zu den

jeweils anderen Komponenten wird durch die Stofftransportgleichung (Diffusion) und den jeweiligen Diffusionskoeffizienten beschrieben.

### 3.7.2 Vereinfachungen und Näherungen

Die Partikel in der Partikelverteilung werden als *Gaußfunktionen* angenähert, die nach einer vorgegebenen Stöchiometrie zufällig im Raum verteilt sind. Zur Vereinfachung der ablaufenden, chemischen Reaktion wird nur die Reduktion oder Zersetzung des Oxidators betrachtet. Begründet wird dies durch die Annahme, dass dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der betrachteten chemischen Reaktion sein sollte. Der Transport der dabei entstehenden Komponente, der abgespaltene Sauerstoff, kann ebenfalls durch die Diffusion beschrieben werden. Der Sauerstoff reagiert bei Kontakt mit dem Brennstoff in einer exothermen Oxidationsreaktion. Hiernach bilden sich eigentlich heterogene Metall- und Oxidpartikel, die vereinfacht als eine homogene feste Phase angenommen werden. Der vereinfachte Ablauf der chemischen Reaktion ist in Abbildung 3 veranschaulicht. Zunächst werden Phasenübergänge und Strahlungstransportvorgänge vernachlässigt. Weiterhin werden temperatur- und konzentrationsunabhängige Materialparameter und Diffusionskoeffizienten angenommen.



**Abbildung 3:** Graphische Darstellung des vereinfachten Reaktionsablaufs. Zunächst wird durch einen Wärmeertrag (1) der Oxidator zersetzt (2), der freiwerdende Sauerstoff diffundiert im freien Raum (3) und reagiert bei Kontakt mit dem Reduktionsmittel exotherm (4).

### 3.7.3 Einflussgrößen

Die Einflussgrößen für das Modell werden durch die Modellparameter und den Modellraum bestimmt. Das sind die Koeffizienten der verwendeten Transportgleichungen, Wärmeleitungsgleichung und Diffusionsgleichung, sowie deren Verknüpfung durch die chemische Reaktionskinetik. Genauer:

- Temperaturleitfähigkeit: Quotient aus Wärmeleitfähigkeit und Dichte multipliziert mit der Wärmekapazität aller Komponenten
- Diffusionskoeffizienten aller Komponenten
- Chemische Reaktionskinetik der Zersetzung des Oxidators mit Aktivierungsenergie und präexponentiellem Faktor sowie die damit verknüpfte Reaktionsenthalpie



Des Weiteren muss die Aktivierung der Reaktion durch einen externen Wärmeeintrag realisiert werden. Dazu wird ein gaußförmiger Wärmeimpuls mit:

- Wärmeleistungsdichte  $\dot{Q}_{HS}(\vec{r}, t)$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ] am Ort  $(x_0, y_0, z_0)$  zum Zeitpunkt  $t_0$  im Modellraum platziert.

Abschließend müssen die Parameter des Modellraums definiert werden. Also die Brennstoff- und Oxidatorpartikel sowie deren Verteilung im Modellraum. Dies sind:

- Stöchiometrie zwischen Brennstoff und Oxidator
- Partikelgrößenverteilung und Partikelmorphologie
- Gesamtanzahl der Partikel
- Anordnung der Partikel im Modellraum

All diese Parameter sind für die experimentell untersuchten Modellsysteme in der Charakterisierung zu ermittelnden Systemparameter.

### 3.7.4 Zielgrößen

Anhand des Modells lassen sich die Zielgrößen berechnen, die nach weiterer Auswertung Aufschluss über das modellierte Systemverhalten geben. Die Zielgrößen des Modells sind:

- Räumlich und zeitliche Temperaturverteilung
- Räumlich und zeitliche Konzentrationen der Edukte Brennstoff und Oxidator sowie des Produkts

Nach weiterer Auswertung können zusätzliche Größen bestimmt werden. Dazu gehören:

- Umsetzungsrate und Umsetzungsgrad der Edukte und des Produkts
- Temperaturgradienten
- Abbrandgeschwindigkeit

Dabei ist die Abbrandgeschwindigkeit die hier in dieser Arbeit analysierte Größe. Durch Variation der Energie des initialen Wärmeeintrags zur Initiierung der chemischen Reaktion kann auch eine Anzündenergie für das System bestimmt werden bei der die Reaktion exotherm abläuft. Ebenso kann der Einfluss aller beteiligten Einflussgrößen untersucht werden.

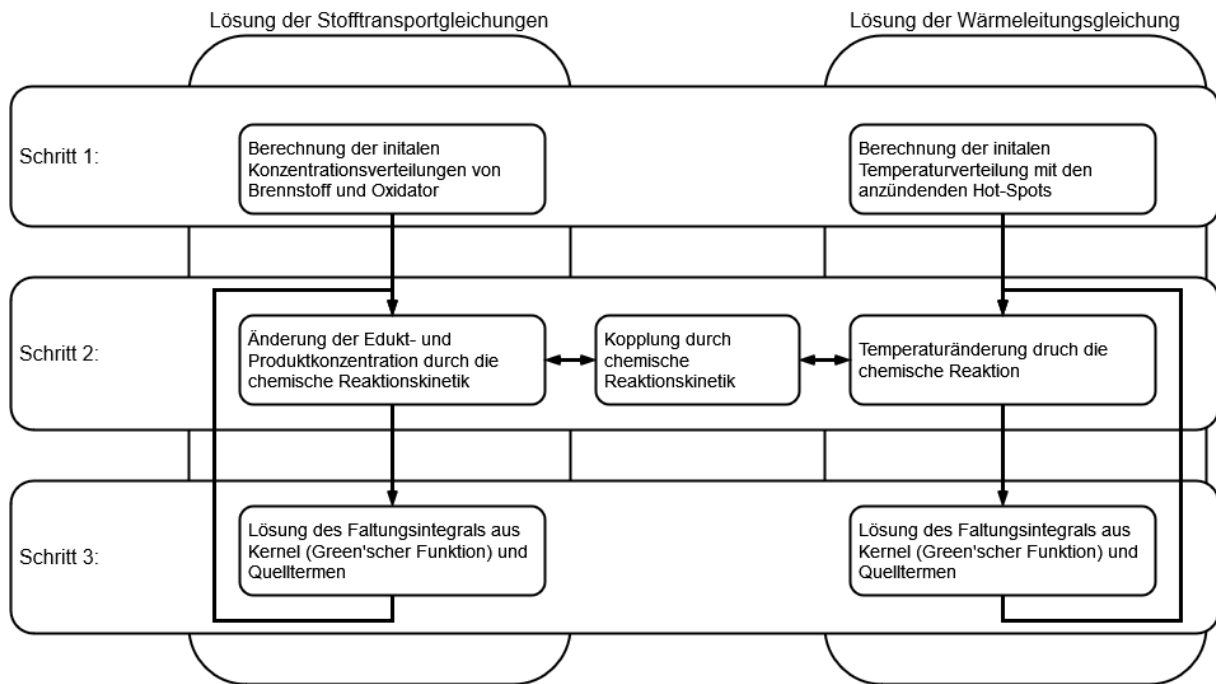
## 3.8 Numerische Lösungsverfahren

Das entworfene Modell wird in einem Algorithmus implementiert und mittels Computerprogramms berechnet. Hierzu müssen die unterschiedlichen Berechnungsschritte umgesetzt werden [142]. Dabei bringt das Faltungsintegral mit dem stark nicht-linearen Quellterm der chemischen Reaktionskinetik eine Inhomogenität in das Modell ein, so dass es nicht mehr analytisch lösbar ist und auf eine numerische Lösung des Problems zurückgegriffen werden muss [143]. Zunächst wird hier das allgemeine Lösungsschema des Modells dargestellt bevor auf die numerischen Lösungsverfahren für das Faltungsintegral und die Zeitintegration eingegangen wird.

### 3.8.1 Allgemeines Lösungsschema

Für die Berechnung des Modells müssen die Stoffverteilungen für die Edukte und die Produkte sowie die Temperaturverteilung initialisiert, die Kopplung der Stofftransport- und Wärmeleitungsgleichung über die chemische Reaktionskinetik und die damit verbundenen Konzentrations- und Temperaturänderungen berechnet und abschließend die Faltung mit den Kernels der jeweiligen Transportgleichung berechnet werden. Die nachfolgende Abbildung 4 zeigt das Berechnungsschema. In Schritt 1 wird für jede Stoffkomponente und das

Temperaturprofil ein separater geometrischer Raum, das Berechnungsfeld der jeweiligen Größe, mit den dazugehörigen Konzentrationsverteilungen und der Temperaturverteilung initialisiert. Die Temperaturverteilung enthält hierbei normalerweise den initialen Energieimpuls zum möglichen Start der Reaktion, der anzündende *Hot-Spot*. Weitere geometrische Räume für die verschiedenen Transportgrößen und deren örtliche Effektivwerte werden initialisiert. Im nächsten Schritt 2 wird die örtlich aufgelöste chemische Reaktionskinetik anhand der existierenden Stoff- und Temperaturkonzentrationen berechnet und die sich daraus ergebenden Änderungen der Berechnungsfelder. Im letzten Schritt 3 wird dann auf den Berechnungsfeldern die Stofftransport- und Wärmeleitungsgleichung durch Faltung der Quellterme mit der jeweiligen *Greenschen Funktion* mit den effektiven Transportgrößen berechnet. Der zeitliche Fortschritt wird mittels zeitlicher Integration und durch Wiederholung der Schritte 2 und 3 berechnet.



**Abbildung 4: Ablauf für die parallele Berechnung der Lösung von Wärmeleitungs- und Stofftransportgleichungen.**

Übertragen auf die mathematische Formulierung des Modells werden die Schritte wie folgt formuliert. In Schritt 1 werden die Konzentrationsprofile mit den Partikeln für die Komponenten A und B, modelliert als *Gaußfunktionen* und das Temperaturprofil der Anfangstemperaturverteilung initialisiert. Die Angangskonzentrationsverteilungen  $c_{1,A,B}(\vec{x}, t)$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ] ergeben sich zu:

$$c_{1,A,B}(\vec{x}, t) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \cdot e^{-\left( \frac{(x-x_i)^2}{2\sigma_x^2} + \frac{(y-y_i)^2}{2\sigma_y^2} + \frac{(z-z_i)^2}{2\sigma_z^2} \right)} \right) \quad (85)$$

Wobei der Punkt  $(x_i, y_i, z_i)$  die Position des i-ten Partikels ist, das durch eine *Gaußfunktion* mit der Breite  $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  nachgebildet ist. Genauso wird das Temperaturfeld  $T_1(\vec{x}, t)$  [K] mit den anzündenden Hot-Spots der Energie  $Q_0$  [J] initialisiert:

$$T_1(\vec{x}, t) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{Q_0}{\rho c_p (2\pi)^{\frac{3}{2}} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \cdot e^{-\left( \frac{(x-x_i)^2}{2\sigma_x^2} + \frac{(y-y_i)^2}{2\sigma_y^2} + \frac{(z-z_i)^2}{2\sigma_z^2} \right)} \right) \quad (86)$$

Im Schritt 2 werden die Änderungen des Temperaturprofils und der Konzentrationsprofile berechnet. Für eine chemische Reaktion 2. Ordnung gilt für die Edukte A und B und die Produktkonzentrationen C an der Stelle  $\vec{x}$  zum Zeitpunkt  $t$  [s]:

$$c_{2,A}(\vec{x}, t) = c_{1,A}(\vec{x}, t) - k(T_1(\vec{x}, t)) \cdot c_{1,A}(\vec{x}, t) \cdot c_{1,B}(\vec{x}, t) \cdot \Delta t \quad (87)$$

$$c_{2,B}(\vec{x}, t) = c_{1,B}(\vec{x}, t) - k(T_1(\vec{x}, t)) \cdot c_{1,A}(\vec{x}, t) \cdot c_{1,B}(\vec{x}, t) \cdot \Delta t \quad (88)$$

$$c_{2,C}(\vec{x}, t) = c_{1,C}(\vec{x}, t) + k(T_1(\vec{x}, t)) \cdot c_{1,A}(\vec{x}, t) \cdot c_{1,B}(\vec{x}, t) \cdot \Delta t \quad (89)$$

Mit den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionskinetik  $k(T_1(\vec{x}, t))$ , der Zeitschrittweite  $\Delta t$  [s] sowie den Anfangskonzentrationen der Edukte A und B,  $c_{1,A}(\vec{x}, t)$  und  $c_{1,B}(\vec{x}, t)$  [mol · m<sup>-3</sup>]. Für die Berechnung der neuen Temperaturverteilung  $T_2(\vec{x}, t)$  [K] gilt:

$$T_2(\vec{x}, t) = T_1(\vec{x}, t) + \frac{Q_{reac}}{\rho c_p} k(T_1(\vec{x}, t)) \cdot c_{1,A}(\vec{x}, t) \cdot c_{1,B}(\vec{x}, t) \cdot \Delta t \quad (90)$$

Mit den zusätzlichen Parametern  $Q_{reac}$  [J · mol<sup>-1</sup>] für die Reaktionswärme, der Dichte  $\rho$  [kg · m<sup>-3</sup>] und der Wärmekapazität  $c_p$  [J · kg<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>].

Abschließend wird im Schritt 3 das Faltungsintegral für die Stofftransport- und Wärmeleitungsgleichung gelöst und die neuen Konzentrationsprofile für die Edukte A und B  $c_{3,A}(\vec{x}, t)$  und  $c_{3,B}(\vec{x}, t)$ , die Produktkonzentration  $c_{3,C}(\vec{x}, t)$  [mol · m<sup>-3</sup>] und das Temperaturfeld  $T_3(\vec{x}, t)$  [K] werden berechnet:

$$c_{3,i}(\vec{x}, t) = \int \int \left( \frac{1}{4\pi D_i \Delta t} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{(\vec{x}-\vec{x}')^2}{4D_i \Delta t}} \cdot c_{2,i}(\vec{x}', t) \cdot \delta(t') \cdot dx' dy' dz' dt' \quad (91)$$

Und für das Temperaturprofil:

$$T_3(\vec{x}, t) = \int \int \left( \frac{1}{4\pi \kappa \Delta t} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{(\vec{x}-\vec{x}')^2}{4\kappa \Delta t}} \cdot T_2(\vec{x}', t) \cdot \delta(t') \cdot dx' dy' dz' dt' \quad (92)$$

Abschließend werden die Ergebnisfelder wieder den Ausgangsfeldern zugewiesen. Also:

$$c_{3,i}(\vec{x}, t) \rightarrow c_{1,i}(\vec{x}, t) \quad (93)$$

Und:

$$T_3(\vec{x}, t) \rightarrow T_1(\vec{x}, t) \quad (94)$$

Dann werden die Schritte 2 und 3 bis ans Ende der Simulationszeit iterativ wiederholt.

### 3.8.2 Diskretisierung des Faltungsintegrals

Für die Transportgleichungen muss das Faltungsintegral aus der *Greenschen Funktion* und der Summe der Quellterme berechnet werden. Faltung bedeutet, dass eine Temperatur- oder Konzentrationsverteilungsfunktion  $f(\tau)$  als Inhomogenität angenommen wird, die dann mit der *Greenschen Funktion*  $g(x - \tau)$  verteilt oder besser im Raum verbreitet/propagiert wird. Das Faltungsintegral auf  $\mathbb{R}^n$  lautet:

$$(f * g)(x) := \int_{\mathbb{R}^n} f(\tau) g(x - \tau) d\tau \quad (95)$$

Durch Überführung der kontinuierlichen Integration in eine Summenbildung erhält man die diskrete Faltung in einer Dimension:

$$(f * g)(n) := \sum_{k \in \mathbb{Z}} f(k) g(n - k) \quad (96)$$

Das dann einfach auf drei Dimensionen erweitert werden kann durch Summenbildung über die drei Koordinaten  $(x, y, z)$  [144][145].

### 3.8.3 Numerische Integration

Neben der numerischen Auswertung des Faltungsintegrals muss zur Lösung des Modells auch die Integration über die Zeit durchgeführt werden. Hierfür stehen verschiedene Verfahren zur numerischen Integration, wie die *Trapez-*, *Simpson-* oder *zweite Simpsonregel*, Verfahren zur Lösung von Anfangswertproblemen, wie das implizite und explizite *Euler-Verfahren* oder das mehrstufige *Runge-Kutta Verfahren* zur Verfügung [145]. Es folgt eine kurze Darstellung der implementierten Verfahren.

### 3.8.4 Numerische Integration - Trapez-, Simpson- und zweite Simpsonregel

Die *Trapez-*, die *Simpson-* und auch die *zweite Simpsonregel* sind Verfahren zur numerischen Berechnung der Näherung eines Integrals der Funktion  $f(x)$  im Intervall  $[a, b]$ :

$$F(x) = \int_a^b f(x) dx \quad (97)$$

Die *Trapezformel* nähert dazu die Fläche unter dem Integral durch ein oder mehrere Trapeze. Die einfachste Form der *Trapezformel* lautet:

$$F(x) \approx \frac{b - a}{2} (f(a) + f(b)) \quad (98)$$

Die *Simpsonregel* nähert die Integration der zu integrierenden Funktion durch eine Parabel und man erhält:

$$F(x) \approx \frac{b - a}{6} \left( f(a) + 4f\left(\frac{a + b}{2}\right) + f(b) \right) \quad (99)$$

Bei der *zweiten Simpsonregel* wird das Integral durch eine kubische Interpolation angenähert:

$$F(x) \approx \frac{(b-a)}{8} \left( f(a) + 3f\left(\frac{2a+b}{3}\right) + 3f\left(\frac{a+2b}{3}\right) + f(b) \right) \quad (100)$$

### 3.8.5 Explizites Euler-Verfahren – Das eulersche Polygonzugverfahren

Das explizite *Euler-Verfahren* oder auch *eulersches Polygonzugverfahren* ist das einfachste Verfahren zur numerischen Lösung von Anfangswertproblemen. Betrachtet man die gewöhnliche Differentialgleichung:

$$\dot{x} = f(t, x) \quad (101)$$

Mit dem Anfangswertproblem  $x(t_0) = x_0$ . Führt man weiter eine Diskretisierungsschrittweite  $h > 0$  ein und betrachtet die diskreten Zeitpunkte:  $t_k = t_0 + kh$  mit  $k = 1, 2, \dots$  kann die iterative Lösung der Differentialgleichung berechnet werden mit:

$$x_{k+1} = x_k + hf(t_k, x_k) \quad (102)$$

mit  $k = 0, 1, \dots$ . Die berechneten Werte  $x_k$  sind Approximationen an die tatsächlichen Werte  $x_k(t_k)$  der exakten Lösung des Anfangswertproblems. Je kleiner man die Schrittweite wählt, desto mehr Rechenaufwand ist notwendig und desto genauer werden die approximierten Werte. Beim expliziten *Euler-Verfahren* erfordert allerdings die Zusatzbedingung, dass die Zeit- und Ortsschrittweite entsprechend der Vorschrift:

$$\frac{\tau}{h^2} < \frac{1}{2} \quad (103)$$

Gewählt werden müssen [142]. Dies wird auch als Konvergenzbedingung des expliziten *Euler-Verfahrens* bezeichnet.

### 3.8.6 Mehrstufige Verfahren – Klassisches Runge-Kutta-Verfahren

Das klassische *Runge-Kutta Verfahren* ist ein vierstufiges explizites Verfahren zur näherungsweise numerischen Lösung von Anfangswertproblemen. Der Ansatz des Verfahrens ist die zur Lösung notwendigen Differentialquotienten durch Differenzenquotienten zu approximieren. Die durch die Vernachlässigung höherer Glieder der *Taylor-Entwicklung* entstehenden Fehler werden durch geeignete Kombination verschiedener Differenzenquotienten reduziert. Im Fall des klassischen *Runge-Kutta-Verfahrens* werden Diskretisierungsfehler bis zur dritten Ableitung kompensiert. Betrachtet man die gewöhnliche Differentialgleichung:

$$\dot{x} = f(t, x(t)) \quad (104)$$

Mit dem Anfangswertproblem  $x(t_0) = x_0$ . Führt man weiter eine Diskretisierungsschrittweite  $h > 0$  ein, besitzt das klassische *Runge-Kutta-Verfahren* zur Berechnung der Näherung  $u_{i+1} \approx x(t_{i+1})$  die Verfahrensfunktion:

$$\Phi(t_i, u_i, h, f) = \frac{1}{6}k_1 + \frac{1}{3}k_2 + \frac{1}{3}k_3 + \frac{1}{6}k_4 \quad (105)$$

mit:

$$\begin{aligned}
k_1 &= f(t_i, u_i) \\
k_2 &= f\left(t_i + \frac{h}{2}, u_i + \frac{h}{2}k_1\right) \\
k_3 &= f\left(t_i + \frac{h}{2}, u_i + \frac{h}{2}k_2\right) \\
k_4 &= f(t_i + h, u_i + hk_3)
\end{aligned} \tag{106}$$

Die Rekursionsgleichung zur Berechnung der Näherung lautet dann:

$$u_{i+1} = u_i + h \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) = u_i + h\Phi(t_i, u_i, f, h) \tag{107}$$

Mit  $i = 0, 1, 2, \dots$  Zur Berechnung der Näherung  $u_{i+1}$  von  $x(t_{i+1})$  werden damit in jedem Schritt vier Auswertungen der Funktion  $f(t, x(t))$  benötigt.

Alternativ kann die Differentialgleichung  $\dot{x} = f(t, x(t))$  in eine Integralgleichung für das Intervall  $[t, t + h]$  umgeformt werden:

$$x(t + h) = x(t) + \int_t^{t+h} f(x(t'), t') dt' \tag{108}$$

Anschließend wird das Integral durch eine Integrationsformel der Ordnung  $\mathcal{O}(h^5)$  wie die *Simpsonregel* genähert und man erhält:

$$\begin{aligned}
&\int_t^{t+h} f(x(t'), t') dt' \\
&= \frac{1}{6} h \left( f(x(t), t) + 4f\left(x\left(t + \frac{h}{2}\right), t + \frac{h}{2}\right) \right. \\
&\quad \left. + f(x(t + h), t + h) \right) + \mathcal{O}(h^5)
\end{aligned} \tag{109}$$

Hierbei werden die Funktionswerte an den Zwischenstellen durch ihre *Taylorreihen-Entwicklungen* ersetzt:

$$\begin{aligned}
x\left(t + \frac{h}{2}\right) &= x(t) + \frac{h}{2}f + \frac{h^2}{8}f' + \dots \\
x(t + h) &= x(t) + hf + \frac{h^2}{2}f' + \dots
\end{aligned} \tag{110}$$

Im letzten Schritt werden die Ableitungen von  $f$  diskretisiert. Das klassische *Runge-Kutta Verfahren* ist dann eine Variante davon und man arbeitet mit der oben beschriebenen Verfahrensfunktion.

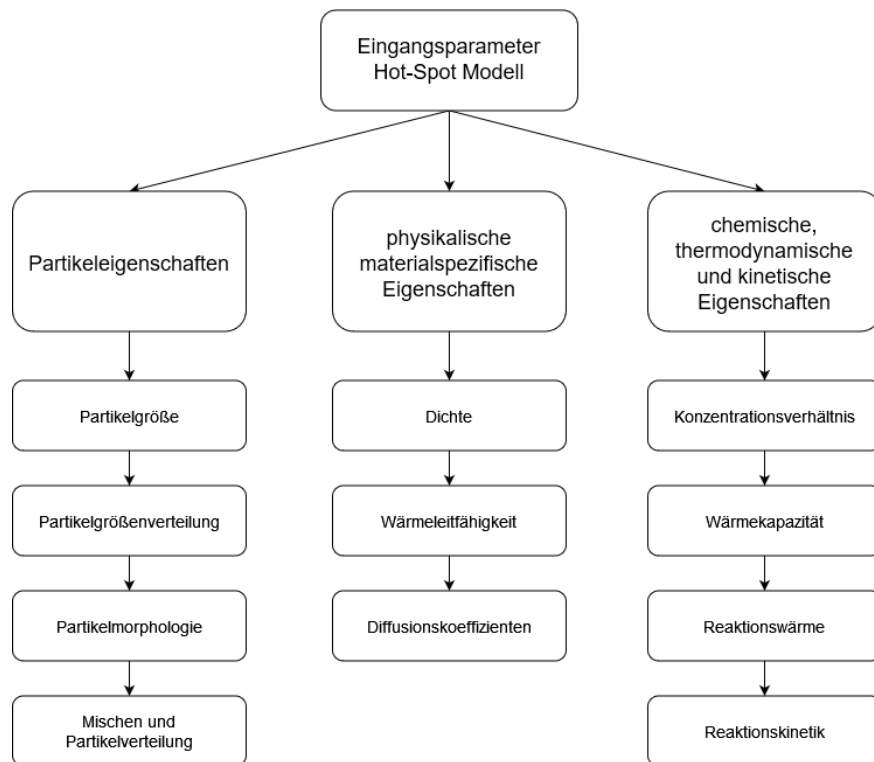
## 4 Charakterisierung reaktiver Partikelsysteme

Das im vorherigen Kapitel 3 vorgestellte Modell kommt nicht ohne Eingangsparameter des zu modellierenden reaktiven Partikelsystems aus. Natürlich können beliebige Parameter gewählt werden, will man jedoch ein reales System modellieren und anhand der in das Modell eingesetzten Parameter dessen Verhalten und den Einfluss der verschiedenen Parameter verstehen, muss man die benötigten Parameter des realen Systems experimentell oder anhand von Modellen bestimmen, es also charakterisieren.

Die für das Modell benötigten Parameter lassen sich in drei Kategorien unterteilen:

- die Partikel- und Mischungseigenschaften,
- die physikalischen oder materialspezifischen Eigenschaften und
- die thermodynamischen (bzw. prozessführungs-) und kinetischen Eigenschaften

des betrachteten Systems. Die verschiedenen Eigenschaften unterteilen sich weiter in die spezifischen Größen bzw. Parameter des Systems, die als Eingangsparameter für das Modell benötigt werden. Die Unterteilung und die dazugehörigen Größen sind in der nachfolgenden Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5: Untergliederung der Eingangsparameter für das Hot-Spot Modell.**

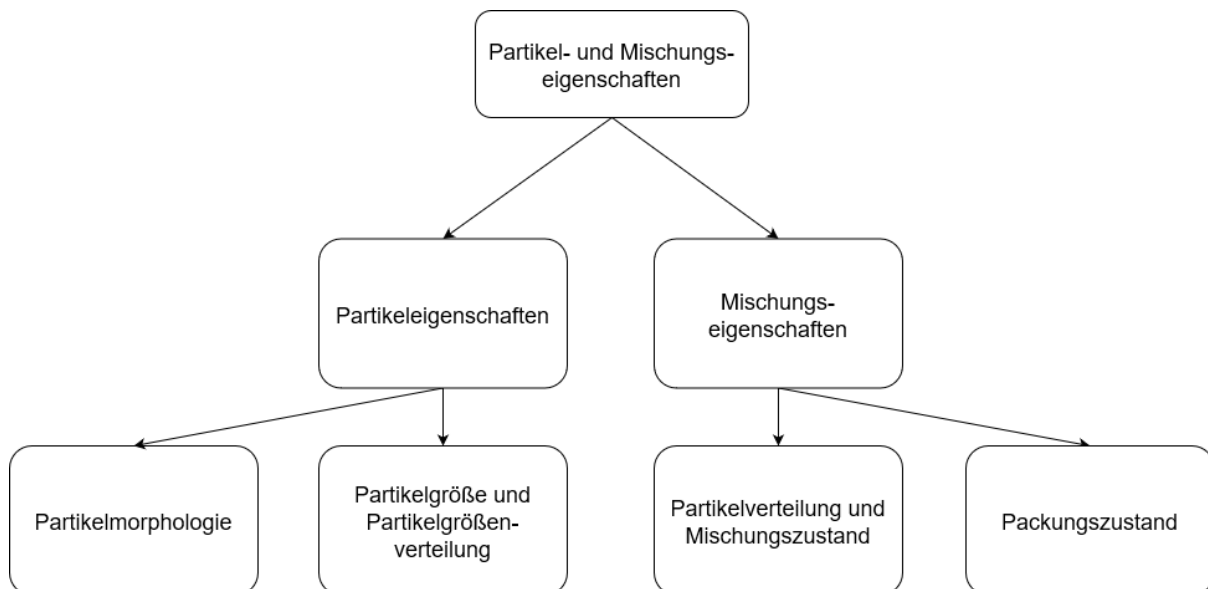
In diesem Kapitel werden die für das Modell benötigten Größen eingeführt und falls möglich ihre Modellierung dargestellt. Zur Bestimmung mancher Größen ist auch eine modellhafte Auswertung der experimentell gewonnenen Größen, notwendig, um die gewünschte Zielgröße zu bestimmen. Die experimentellen Charakterisierungsmethoden sind im Anhang zusammengefasst.

Weitere charakteristische Größen wie Oberflächeneigenschaften, Mikrostruktur, mechanische Eigenschaften oder elektrische Ladungseigenschaften sind für die vollständige Charakterisierung von Partikeln sicher unverzichtbar, werden hier aber nicht weiter betrachtet, da sie in dem Modell nicht berücksichtigt werden. Nur auf das Verhalten gegenüber

mechanischer Belastung und die daraus resultierenden sicherheitstechnischen Eigenschaften, speziell der Reib- und Schlagempfindlichkeit, soll kurz eingegangen werden. Sie sind für die Handhabung der eingesetzten Beispielsysteme von Bedeutung.

## 4.1 Partikel- und Mischungseigenschaften

Die für das Modell notwendigen Partikeleigenschaften gliedern sich in die Partikelgröße, die an realen, Partikelsystemen bestimmbare Partikelgrößenverteilung und die Partikelmorphologie. Werden zwei oder mehrere Partikelsorten in einem Volumen durchmischt erhält man eine Mischung deren Eigenschaften durch die Verteilung der unterschiedlichen Partikel der verschiedenen Spezies im Volumen, dem Mischungszustand, beschrieben wird. Als weiterer Parameter wird der Packungszustand der Partikelmischung eingeführt, der über den Abstand der Partikel lokal oder den Füllfaktor bzw. die Porosität global definiert ist. Man spricht bei einer Mischung auch von einem (binären) Mehrstoffsystem. Die Aufteilung der Partikel- und Mischungsparameter ist in Abbildung 6 aufgezeigt.



**Abbildung 6: Unterteilung der verfahrenstechnischen Parameter.**

### 4.1.1 Theoretische Grundlagen der Partikeleigenschaften

Als Partikel (lat. particula „Teilchen“) werden „Kleinkörper“ bezeichnet, die durch Zerkleinerung, Kristallisation, Agglomeration, Entstaubung oder andere Prozesse entstehen oder hergestellt werden können [146]. Dabei unterscheidet man polydisperse Systeme, die aus Partikeln unterschiedlicher Größe und Form zusammengesetzt sind, und monodisperse Systeme, die aus Partikeln gleicher Größe und Form bestehen. Die Dispersität (lat. dispergere „zerstreuen“, „ausbreiten“) eines Systems aus Partikeln, wird bei Feststoffpartikeln, wie sie hier verwendet werden, granulometrischer Zustand genannt, und durch Eigenschaften der Einzelpartikel und des Partikelkollektivs beeinflusst und damit charakterisiert. Dazu gehören im Allgemeinen Aussagen über die Partikelgröße, deren Wahrscheinlichkeit des Auftretens im Kollektiv, die Partikelgrößenverteilung, die spezifische Oberfläche und die Beschreibung der Partikelform (Morphologie) und deren Verteilung [147].

Beginnend mit der Definition der Partikelgröße (Symbol  $d$  oder  $x$ ) ist dies für kugelförmige Partikel noch unproblematisch, und man erhält mit dem Durchmesser eine eindeutige Aussage. In der Praxis liegen aber meist nur unregelmäßig geformte Partikel vor, so dass man bei der Definition der Partikelgröße auf eine messbare physikalische Partikeleigenschaft, einem



Partikelgrößenmerkmal zurückgreifen muss. Dies können charakteristische Längen (z.B. Öffnungsweiten von Sieböffnungen), Oberflächen oder Projektionsflächen (z.B. Bildauswertung) oder Störung eines elektrischen Feldes durch Streuung oder Beugung (z.B. Laserbeugung) sein [146]. Zuletzt werden die Messgrößen wieder auf das Modell der kugelförmigen Partikel zurückgeführt und man rechnet die gewonnene Messgröße auf einen äquivalenten Kreis- bzw. Kugeldurchmesser, auch äquivalente Partikelgröße genannt, um. Der flächenäquivalente Kreisdurchmesser  $d_s$  [m] mit der Fläche  $A_s$  [m<sup>2</sup>] ist gegeben durch:

$$d_s = \sqrt{\frac{A_s}{\pi}} \quad (111)$$

Da es sich bei den allermeisten Partikelsystemen um polydisperse Systeme handelt, wird eine Aussage über die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Partikelgrößen im Kollektiv oder der Grundgesamtheit gefordert, ebenso wie ein Mengenanteil der kleiner ist als eine bestimmte Bezugspartikelgröße. Die am weitesten verbreiteten, zugrunde liegenden Mengenarten sind die Massenverteilung oder Anzahlverteilung, die über den Index  $r$  der entsprechenden Größe ( $r = 0$ : Anzahlanteile,  $r = 1$ : Längenanteile,  $r = 2$ : Flächenanteile,  $r = 3$ : Volumen- bzw. Massenanteile) gekennzeichnet werden. Die Partikelgrößenverteilungsfunktion, auch Summenverteilungskurve oder Quantil  $Q_r(d)$  genannt mit dem Index  $r$ , gibt die normierte Menge aller Partikel mit dem Äquivalenzdurchmesser kleiner gleich  $d$  [m] an [146], z.B.

$$r = 0: Q_0(d_i) = \frac{N_i}{N} \quad \text{bzw.} \quad r = 3: Q_3(d_i) = \frac{m_i}{m} \quad (112)$$

Da es sich bei der Partikelgrößenverteilung um eine Wahrscheinlichkeitsverteilung handelt, wird deren Normierung durch die axiomatische Begründung der Wahrscheinlichkeitstheorie durch *A. Kolmogorow* gefordert [148]. Diese liefert die Normierungsbedingungen:

- $Q_r(d) = 0$  für  $d \leq d_{min}$  und  $Q_r(d) = 1$  für  $d > d_{max}$  ( $d_u$  = kleinste/untere Partikelgröße,  $d_o$  = größte/obere Partikelgröße)
- Stetigkeit
- Monoton nicht fallend: d.h. für  $d_1 < d_2$  gilt  $Q_r(d_1) \leq Q_r(d_2)$

Ein Beispiel für eine Partikelgrößenverteilung mit den notwendigen Normierungsbedingungen ist in Abbildung 7 links oben dargestellt. Experimentell werden die Mengenanteile, deren Partikel kleiner als bestimmte vorgegebene Partikelgrößen  $d_1, d_2, d_3, \dots$  sind, bestimmt und in einem Diagramm über die Klassengrenzen  $d_i$  aufgetragen und normiert. Man erhält eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der Partikelgrößen wie sie für das Beispiel Abbildung 7 rechts oben zeigt.

Durch Differentiation der Partikelgrößenverteilung erhält man die Partikelgrößenverteilungsdichte  $q_r(d)$ :

$$q_r(d) = \frac{dQ_r(d)}{d(d)} \quad (113)$$

Sie gibt den Anteil der Gesamtmenge in einem infinitesimalen Größenintervall bezogen auf die Intervallbreite an, dargestellt in Abbildung 7 links unten. Demnach bedeutet:

$$q_r(d)d(d) = dQ_r(d) \quad (114)$$

Den Mengenanteil der Partikel mit der Größe  $d$  [m]. Bestimmt man diese direkt aus den Mengenanteilen der Partikelgrößenklassen geht man über zum Differenzenquotienten. Da man

hier die Partikelklassengrenzen jedoch nicht beliebig klein machen kann, werden die aufeinanderfolgenden Klassengrenzen  $d_{i-1}$  und  $d_i$  verwendet:

$$q_r(d_{i-1} \dots d_i) = \frac{Q_r(d_i) - Q_r(d_{i-1})}{d_i - d_{i-1}} \quad (115)$$

Damit geht die direkte Zuordnung von  $q_r$  zu einer bestimmten Partikelgröße  $d$  innerhalb der Partikelgrößenklassen  $d_{i-1} \dots d_i$  verloren und man erhält bei der Darstellung ein Histogramm mit der Ordinate in  $mm^{-1}$ . Geht man nun zum Differenzenquotienten über und damit zu einer stetigen Funktion für  $q_r(d)$  wird ein Flächenausgleich vorgenommen oder näherungsweise das arithmetische Klassenmittel  $d_{m,i} = \frac{d_{i-1} + d_i}{2}$  für die Abszisse gewählt. Wird die Abszisse logarithmisch geteilt dargestellt, wird zur Vermeidung einer logarithmischen Verzerrung über den konstanten Massenanteil normiert und die Ordinate ist dann dimensionslos. Damit erhält man dann die Wahrscheinlichkeitsdichte der Partikelgrößenverteilung, die in Abbildung 7 rechts unten dargestellt ist [146].

Als spezielle Bezugsgrößen definiert man meistens den Medianwert  $d_{0,5,r}$ , den Modalwert  $d_{h,r}$  und die mittlere Partikelgröße  $\bar{d}_r$ . Der Medianwert  $d_{0,5,r}$  [m] ist als die Partikelgröße definiert, unterhalb derer 50 % der Partikelmenge liegt unter Angabe der Mengenart  $r$ . Er wird aus der Partikelgrößenverteilung bestimmt, durch den Schnittpunkt der Verteilungskurve mit der 50 % Horizontalen. Der Modalwert  $d_{h,r}$  [m] ist die Partikelgröße mit der größten Partikelmenge und wird aus dem Maximum der Partikelgrößenverteilungsdichte bestimmt. Auch hier gilt es die Mengenart  $r$  mit anzugeben. Die mittlere Partikelgröße  $\bar{d}_r$  [m] ist definiert durch:

$$\bar{d}_r = \sum_{i=1}^n \bar{d}_i \frac{\Delta\mu_i}{\mu_{ges}} = \sum_{i=1}^n \bar{d}_i q_{r,i} \Delta d_i = \sum_{i=1}^n \bar{d}_i \Delta Q_{r,i} \quad (116)$$

also als die Summe über alle Mengenintervalle  $n$  mit den durch die Mengenanteile  $\Delta\mu_i/\mu_{ges}$  gewichteten Partikelgrößen  $\bar{d}_i$  [m]. Ist die Verteilungsfunktion stetig kann die Summe über die Verteilungsdichte durch ein Integral ersetzt werden:

$$\bar{d}_r = \int_{d_{min}}^{d_{max}} d q_r(d) d(d) \quad (117)$$

$q_r(d)$  heißt dann Gewichtungsfunktion (je größer  $q_r$  an der Stelle  $d$ , desto gewichtiger ist diese Partikelgröße für die Bildung des Mittelwerts). Wird durch ein Messverfahren die Anzahl der Partikel bestimmt (Mengenart  $r = 0$ ), ist  $\bar{d}_0$  das arithmetische Mittel von  $d$ . Interessiert anstatt des mittleren Partikeldurchmessers die mittlere Fläche (Oberfläche oder Projektionsfläche) bzw. das Volumen dann bildet man den arithmetischen Mittelwert von  $d^2$  bzw.  $d^3$ :

Mittlere Fläche:

Mittleres Volumen:

$$\bar{d}_r = \sum_{i=1}^n \bar{d}_i^2 \Delta Q_{r,i} \quad (118)$$

$$\bar{d}_r = \sum_{i=1}^n \bar{d}_i^3 \Delta Q_{r,i} \quad (119)$$

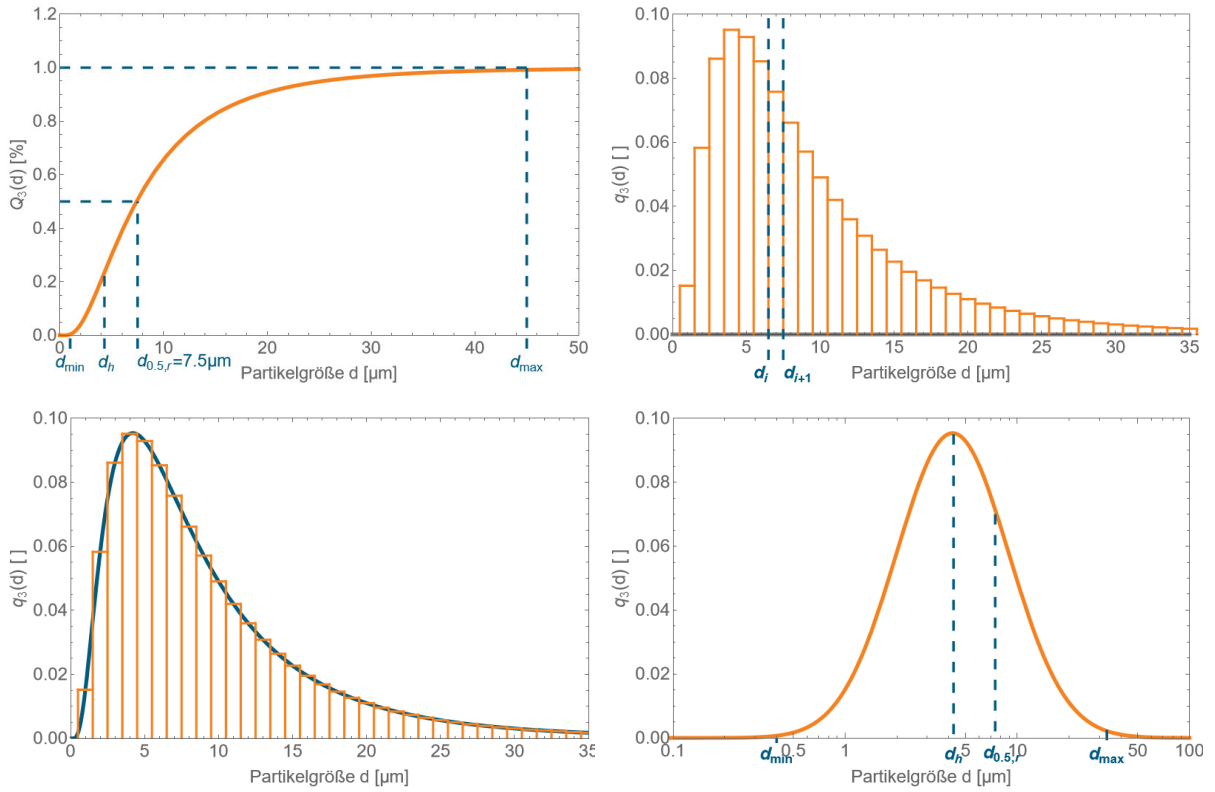
Als weitere und letzte Kenngröße von Partikeln soll die volumenbezogene spezifische Oberfläche  $S_V$  [ $m^2 \cdot kg^{-1}$ ] eingeführt werden, da sie für alle Vorgänge an der Partikeloberfläche von Bedeutung ist. Sie kann mittels der volumen- bzw. massenbezogenen Verteilungsfunktion berechnet werden:

$$S_V = 6f \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_{3,i}}{\bar{d}_i} \quad (120)$$

Dabei ist  $f = \frac{S_V}{6/d}$  ein Formfaktor (auch *Heywoodfaktor* genannt) der als Quotient aus gemessener spezifischer Oberfläche der Partikel und spezifischer Oberfläche einer Kugel mit Durchmesser  $d$  [m] definiert ist. Ist die Verteilungsfunktion stetig, gilt für die volumenbezogene spez. Oberfläche:

$$S_V = 6f \int_{d_{min}}^{d_{max}} \frac{1}{d} q_3(d) d(d) \quad (121)$$

Zur Beschreibung von Partikelgrößenverteilungen werden auch analytische Funktionen eingesetzt. Die drei wichtigsten Verteilungsfunktionen sind, die Potenzfunktion, die logarithmische Normalverteilungsfunktion und die *Rosin-Rammler-Sperling-Bennet-Funktion* [149]. Sie sind meist hilfreich bei der Berechnung von Mittelwerten, spezifischen Oberflächen oder für Vergleiche mit tatsächlichen, gemessenen Verteilungen, spielen aber hier bei den weiteren Betrachtungen keine Rolle.



**Abbildung 7: Partikelgrößenverteilung, Histogramm und Partikelgrößenverteilungsdichte einer Gaußverteilung mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 7,5 µm (Standardabweichung 2 µm).**

Die Morphologie von Partikeln wird meist durch die Beschreibung der Form (sphärisch, rund, kubisch, eckig, platt, kantig, tellerförmig, nadelförmig, faserig) vorgenommen, kann aber auch quantitativ durch einen Formfaktor beschrieben werden. Dieser stellt in den meisten Fällen einen Vergleich zu sphärischen (in drei Dimensionen) bzw. kreisrunden (in zwei Dimensionen) Partikeln bzw. Partikelschnittflächen her oder wird durch Parameter der Elliptizität beschrieben. In drei Dimensionen definierte der Geologe *Hakon Wadell* die Sphärizität als ein Maß dafür, wie nah ein Objekt der Form einer mathematisch perfekten Kugel kommt [150]. Dabei ist die Sphärizität  $\Psi$  eines Partikels, das Verhältnis der Oberfläche einer Kugel gleichen Volumens zur Oberfläche des Partikels:

$$\Psi = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6V_p)^{\frac{2}{3}}}{A_p} \quad (122)$$

Da Partikelvolumen und Oberfläche einzelner Partikel nur schwer zu bestimmen sind und man die Morphologie meist mittels Bildauswertung (Mikroskop- oder Tomographiebilder) bestimmt, geht man zu zweidimensionalen Formfaktoren über, die wie die Sphärizität über das Verhältnis zweier unabhängig voneinander an dem Partikel messbaren Größen definiert sind [146].

Hierzu zählt die Rundheit (engl. roundness  $RN$ , circularity/shape factor  $C$ ), der über das Verhältnis von Umfang  $U$  [m] des Partikels zur Schnittfläche  $A$  [m<sup>2</sup>] definiert ist:

$$RN = \frac{1}{C} = \frac{U^2}{4\pi A} \quad (123)$$

Die Rundheit  $RN$  eines Partikels ist gleich eins für einen Kreis und geht gegen unendlich (für  $C$  gegen null) für eine Linie.

Weitere anerkannte Möglichkeiten sind den Umfang  $U$  [m] eines Partikels im Verhältnis zu seinem flächenäquivalenten Kreisdurchmesser  $d_A$  [m] zu setzen [151]:

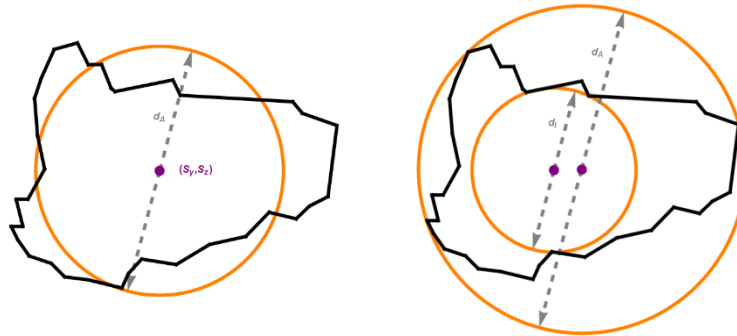
$$RNF = \frac{U}{d_A} \quad (124)$$

Oder einen Irregularitäts-Parameter aus dem Verhältnis von minimalem partikel-umfassenden Kreisdurchmesser  $D$  [m] zu maximalem im partikelliegenden Kreisdurchmesser  $d$  [m] zu definieren:

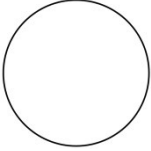
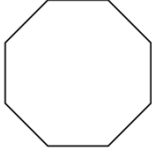
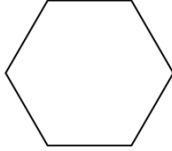
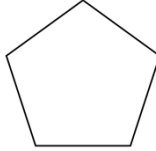

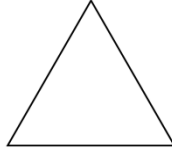
$$IP = \frac{D}{d} \quad (125)$$

Der IP-Formfaktor erfasst die Ellipsität und die Unregelmäßigkeiten der Partikelform [152].

In der nachfolgenden Abbildung 8 sind die verschiedenen Formfaktoren graphisch veranschaulicht und deren Sensitivität für unterschiedliche Partikelformen zusammengefasst.

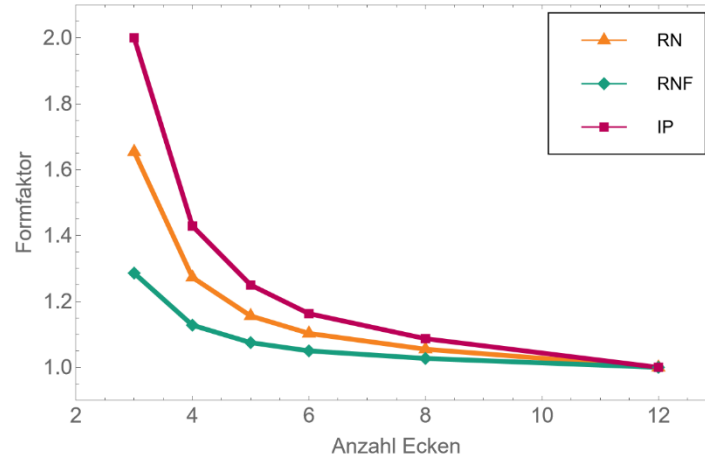


**Abbildung 8: Darstellung zur Berechnung der häufig verwendeten 2d Formfaktoren, Rundheit  $RN$  (links) und Irregularitäts-Parameter  $IP$  (rechts).**

						
$RN$	1.0	1.055	1.103	1.156	1.273	1.654
$RNF$	1.0	1.027	1.05	1.075	1.128	1.286
$IP$	1.0	1.087	1.163	1.25	1.429	2.0

**Tabelle 1: Vergleich der Sensitivität der vorgestellten Formfaktoren.**

Wie man aus Tabelle 1 und der graphischen Auftragung (Abbildung 9) erkennen kann, ist der Irregularitäts-Parameter am sensitivsten gegenüber der Partikelmorphologie, wobei dieser integral die Eckigkeit und Ausdehnung charakterisiert, die sich nicht voneinander trennen lassen.



**Abbildung 9: Graphische Darstellung des Sensitivitätsvergleichs der vorgestellten Formfaktoren.**

Allgemein gilt bei der Beurteilung der Morphologie zu beachten, dass die Oberflächenrauigkeit der Einzelpartikel die Oberfläche stark vergrößert und die Angabe eines Formfaktors mit zunehmender Rauigkeit immer weniger Sinn macht. Allgemein wendet man bei Partikelkollektiven einen konstanten Mittelwert für den Formfaktor an [146]. Da die Morphologie in das Modell nicht explizit einfließt, wurde auf eine quantitative Analyse verzichtet und sich auf die qualitative Beschreibung beschränkt.

#### 4.1.2 Modellierung von Einzelpartikeln

Die Partikeleigenschaften sowie deren Verteilung werden in dem Modell durch zufällig verteilte Kugeln approximiert, die als *Gaußfunktionen* modelliert werden. Die Komponenten des Systems stehen in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis zueinander. Um die Konzentrationsverhältnisse korrekt wiederzugeben, muss das Volumen eines Partikels dem Volumen der im Modell verwendeten dreidimensionalen *Gaußfunktionen* entsprechen, deren Volumen durch die Standardabweichung bestimmt ist. Damit berechnet sich aus dem Partikelvolumen die Standardabweichung der *Gaußfunktion* bei gegebener Höhe  $c_i = h = 1.0$ , was der maximalen Konzentration entspricht. Geht man von der nicht normierten, dreidimensionalen *Gaußfunktion*, mit der inversen Standardabweichung  $\sigma_i$  ( $i = x, y, z$ ) und der Höhe  $h$  aus:

$$G(x, y, z, x_0, y_0, z_0, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, h) = h \cdot e^{-\left((\sigma_x(x-x_0))^2 + (\sigma_y(y-y_0))^2 + (\sigma_z(z-z_0))^2\right)} \quad (126)$$

Kann das Integral der *Gaußfunktion* über den gesamten Raum  $(-\infty, \infty)$  analytisch berechnet werden, indem man zu Polarkoordinaten übergeht. Als Lösung erhält man dann:

$$V_G(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, h) = \frac{h\pi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\sigma_x^2}\sqrt{\sigma_y^2}\sqrt{\sigma_z^2}} \quad (127)$$

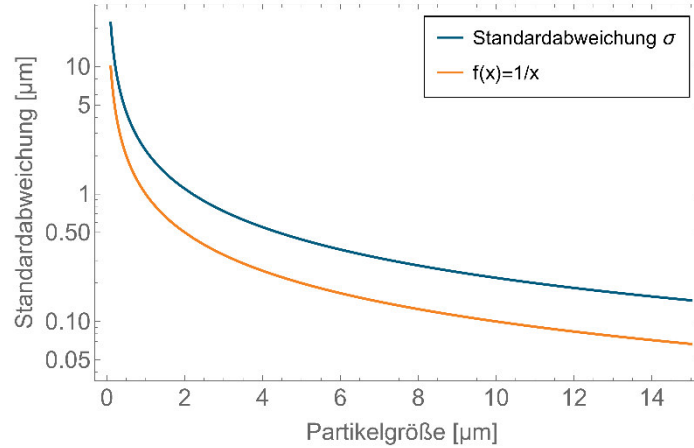
Die verwendete symmetrische *Gaußfunktion* mit  $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z$  soll dann dem Kugelvolumen eines Partikels entsprechen:

$$V_G(\sigma, h) = \frac{h\pi^{\frac{3}{2}}}{\sigma^3} = \frac{1}{6}\pi d^3 \quad (128)$$

Damit folgt für den Kehrwert der Standardabweichung:

$$\sigma = \frac{\sqrt[3]{6h\sqrt{\pi}}}{d} \quad (129)$$

In der nachfolgenden Abbildung 10 ist der Verlauf des Kehrwerts der Standardabweichung über den Partikeldurchmesser dargestellt.



**Abbildung 10: Logarithmische Auftragung des Kehrwerts der Standardabweichung und der mit dem Kugeldurchmesser normierten Standardabweichung über dem Partikeldurchmesser.**

Die Partikel in der modellierten Partikelschüttung werden nun mit *Gaußfunktionen* genähert. Deshalb muss das Volumenintegral der *Gaußfunktion* in zwei und drei Dimensionen mit dem Partikelvolumen verglichen und gegebenenfalls angepasst. Das Integral der *Gaußfunktion* in zwei Dimensionen ergibt:

$$V_G(\sigma_x, \sigma_y, h) = \frac{h\pi}{4\sigma_x\sigma_y} (\text{Erf}[(x_0 - x_a)\sigma_x] - \text{Erf}[(x_0 - x_e)\sigma_x]) \cdot (\text{Erf}[(y_0 - y_a)\sigma_y] - \text{Erf}[(y_0 - y_e)\sigma_y]) \quad (130)$$

Und in drei Dimensionen:

$$V_G(\sigma_x, \sigma_y, h) = \frac{h\pi^{\frac{3}{2}}}{8\sigma_x\sigma_y\sigma_z} (\text{Erf}[(x_0 - x_a)\sigma_x] - \text{Erf}[(x_0 - x_e)\sigma_x]) \cdot (\text{Erf}[(y_0 - y_a)\sigma_y] - \text{Erf}[(y_0 - y_e)\sigma_y]) \cdot (\text{Erf}[(z_0 - z_a)\sigma_z] - \text{Erf}[(z_0 - z_e)\sigma_z]) \quad (131)$$

Mit der *Gaußschen Fehlerfunktion*  $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ , für die es keine analytische Lösung gibt.

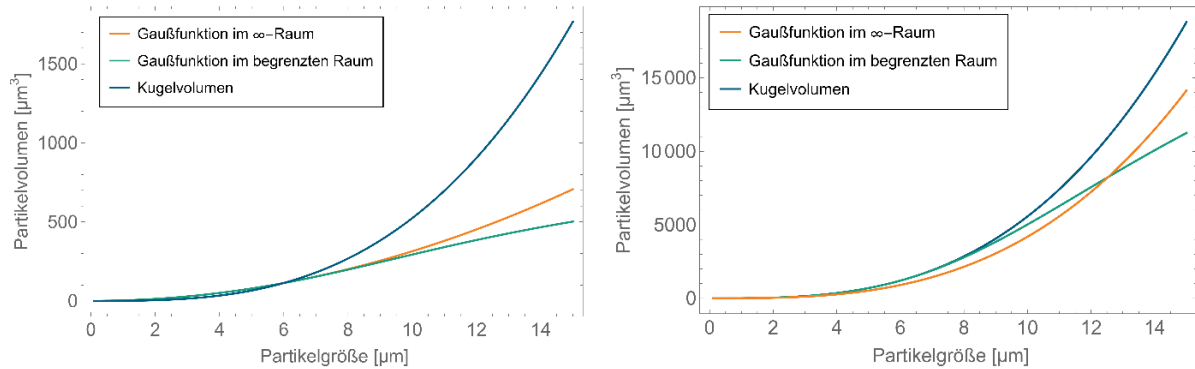
Das Volumen der zwei und drei dimensional, um den Nullpunkt symmetrischen *Gaußfunktion* ( $x_e = -x_a, y_e = -y_a, z_e = -z_a, x_0 = 0, y_0 = 0, z_0 = 0$ ) in einem begrenzten Raumgebiet ( $x_a \leq x_0 \leq x_e, y_a \leq y_0 \leq y_e, z_a \leq z_0 \leq z_e$ ) ist dann gegeben durch:

$$V_G(\sigma_x, \sigma_y, h) = \frac{h\pi \text{Erf}[x_a\sigma_x] \text{Erf}[y_a\sigma_y]}{\sigma_x\sigma_y} \quad (132)$$

In zwei Dimensionen. Und in drei Dimensionen:

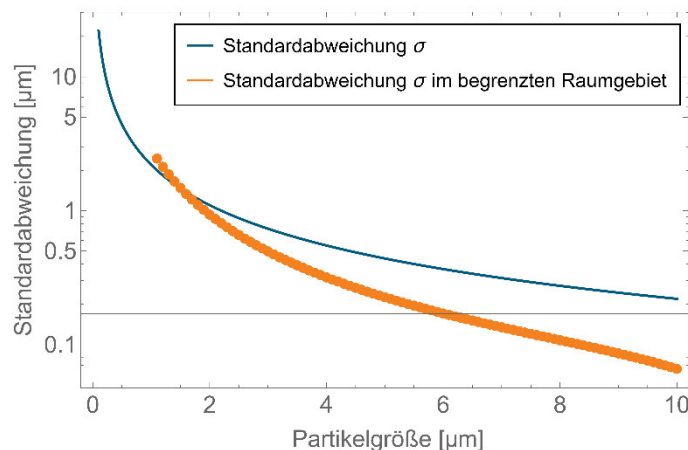
$$V_G(\sigma_x, \sigma_y, h) = \frac{h\pi^2 \text{Erf}[x_a \sigma_x] \text{Erf}[y_a \sigma_y] \text{Erf}[z_a \sigma_z]}{\sigma_x \sigma_y \sigma_z} \quad (133)$$

Der Vergleich des Partikelvolumens mit dem Volumenintegral der *Gaußfunktion* im unendlich ausgedehnten und im begrenzten Raumgebiet ( $x_a = y_a = -15d \leq x_0 = y_0 \leq x_e = y_e = 15d$ ) für zwei und drei Dimensionen mit der Standardabweichung ( $\sigma = 1/d$ ) ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.



**Abbildung 11: Vergleich der Lösung des Volumenintegrals in zwei und drei Dimensionen mit dem Kugelvolumen (links: 2d, rechts: 3d).**

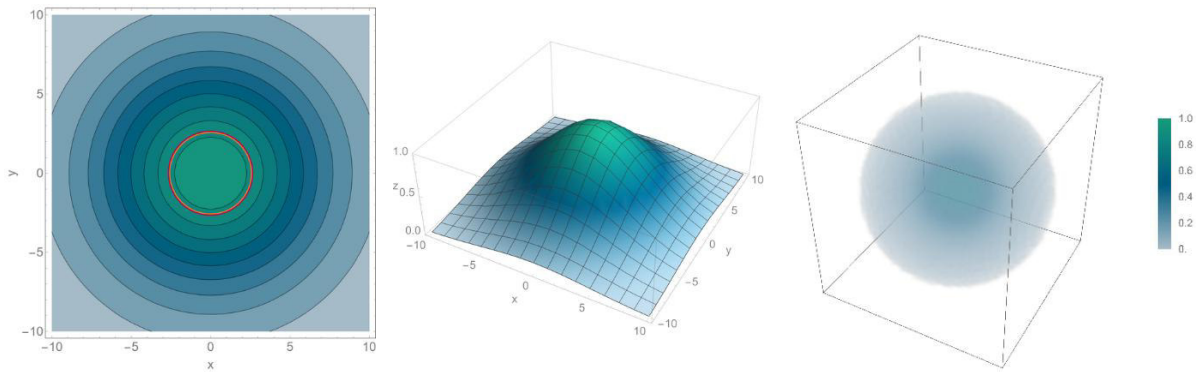
Hier zeigt sich die größere Abweichung des Volumenintegrals der *Gaußfunktion* im zweidimensionalen und die sich vergrößernde Abweichung des Volumenintegrals mit zunehmendem Partikeldurchmesser insbesondere im begrenzten Raumgebiet. Deshalb muss die Standardabweichung zur Berechnung von Partikel bestimmter Größe angepasst werden. Durch Gleichsetzen der Lösung des Volumenintegrals der *Gaußfunktion* des begrenzten Raums mit dem Partikelvolumen und numerischer Berechnung erhält man die anzuwendende Standardabweichung für die gewünschte Partikelgröße. Die Lösung ist in Abbildung 12 grafisch, im Vergleich zur Standardabweichung des Volumenintegrals der *Gaußfunktion* im unbegrenzten Raumgebiet, aufgetragen.



**Abbildung 12: Numerisch berechnete Standardabweichung abhängig von der Partikelgröße für das Volumenintegral der Gaußfunktion im begrenzten Raumgebiet.**

In der nachfolgenden Abbildung 13 ist die *Gaußfunktion* mit Standardabweichung und einem Partikeldurchmesser von 10 µm, sowie deren 2-dimensionale und 3-dimensionale Darstellung abgebildet.





**Abbildung 13: Kontur-Plot der Gauß-Funktion mit Standardabweichung (orange) und Partikeldurchmesser (rot) (links). Darstellung der 2- und 3-dimensionalen Gaußfunktion (Mitte und rechts)**

### 4.1.3 Theoretische Grundlagen der Mischungseigenschaften

Neben den Partikeleigenschaften spielt auch die Durchmischung der Partikelschüttung eine wichtige Rolle. Diese wird durch einen Mischvorgang erreicht, der definiert ist, als ein Prozess, bei dem mindestens zwei unterschiedliche Eingangsstoffe (Komponenten) in einen Prozessraum eingebracht und mit dem Ziel verarbeitet werden, eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Komponenten über das gesamte Volumen hinweg zu erreichen. Dabei bedeutet gleichmäßige Verteilung, dass jede Probe die aus dem Volumen genommen wird, möglichst die Zusammensetzung aufweisen soll, die dem gesamten Volumen entspricht [146]. Dies bedeutet, eine optimale Durchmischung eines Partikelsystems ist die Herstellung eines Gleichgewichtszustands mit einer vollständigen bzw. idealen Zufallsmischung, auch stochastische Homogenität genannt. Die stochastische Homogenität des Mischguts ist gegeben, wenn die Wahrscheinlichkeit ein Partikel, der unabhängig voneinander zu betrachtenden Mischungsbestandteile, in einem beliebigen Volumenelement der gesamten Mischung anzutreffen für alle Volumenelemente gleich ist. Um den Mischzustand von Partikelsystemen zu quantifizieren, definiert man die Mischgüte als mittlere quadratische Abweichung (Varianz) der betrachteten Komponentenkonzentrationen in Proben von der Gesamtmischung. Beste erreichbare Mischgüte ist dabei die stochastische Homogenität was wiederum der Mischgüte der vollständigen Zufallsmischung entspricht. Der Wertebereich der Mischgüte liegt zwischen 0 und 1 beziehungsweise zwischen 0 % und 100 %, wobei 1 eine homogene und 0 eine entmischte Mischung beschreibt. Die Mischgüte ist somit ein Maß für die Abweichung der Ist-Konzentration einer Komponente von ihrem Sollwert.

Grundlage der Mischgüte ist die Kenntnis der Konzentration beziehungsweise des Anteils  $\mu$ , als Massenanteil oder Anzahlkonzentration. Nachfolgend wird von einem Massenanteil ausgegangen, berechnet als Quotient aus der Masse  $m_i$  [kg] der Komponente  $i$  und der gesamten Masse  $m$  [kg]. In einer Mischung summieren sich die beiden Massenanteile zu 1.

$$\mu_i = \frac{m_i}{m} \quad (134)$$

$$\mu_1 + \mu_2 = 1$$

Die Bestimmung der Mischgüte erfolgt im Allgemeinen anhand von  $n$  Proben der Mischung. In jeder Probe liegt ein unterschiedliches Massenverhältnis vor.

Der Massenanteil der ersten Komponente in Probe  $j$  wird mit  $\mu_{1,j}$  bezeichnet, der der zweiten Komponente mit  $\mu_{2,j}$ . Die für die Gesamtmasse bestimmten Massenanteile  $\mu_1$  und  $\mu_2$

entsprechen dem Erwartungswert einer jeden Probe und sind meist bekannt. Ist dies nicht der Fall, wird der Erwartungswert  $\bar{\mu}_1$  als der arithmetische Mittelwert aller Proben bestimmt.

$$\bar{\mu}_1 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \mu_{1,j} \quad (135)$$

Analog dazu wird  $\bar{\mu}_2$  berechnet. Die Varianz  $\sigma^2$ , die maßgeblich für die Mischgüte ist, kann dann auf zwei Arten berechnet werden. Diese unterscheiden sich darin, ob der Erwartungswert für den Massenanteil einer Komponente bekannt ist oder anhand der Proben ermittelt wird.

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (\mu_{1,j} - \mu_1)^2 \quad (136)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (\mu_{1,j} - \bar{\mu}_1)^2 \quad (137)$$

Maßgeblich für die Beurteilung dieser Varianz ist die Varianz bei völliger Entmischung. Diese wird mit  $\sigma_{max}^2$  bezeichnet [153]:

$$\sigma_{max}^2 = \mu_1(1 - \mu_1) = \mu_1\mu_2 \quad (138)$$

Die Varianzen beider Komponenten sind identisch. Die Mischgüte wird dann auf der Grundlage einer Komponente berechnet [154].

$$MG = 1 - \frac{\sigma}{\sigma_{max}} \quad (139)$$

Die Methode zur Berechnung der Mischgüte ist in [7] kurz zusammengefasst.

Komplementär zu der Mischgüte ist der Entmischungs- bzw. Segregationsindex definiert als:

$$SI = 1 - MG \Rightarrow SI = 1 \dots 0 \quad (140)$$

Allgemein ist bei der Bestimmung der Mischgüte zu berücksichtigen, dass die Varianz  $\sigma^2$  von der Größe der Teilmassen, dem Verhältnis  $\frac{\mu_1}{\mu_2}$  und den Partikelgrößenverteilungen der Komponenten abhängt. Ebenfalls wird die Varianz der vollständigen Zufallsmischung  $\sigma_z^2$  von der Probengröße, den Anteilen der Gemischkomponenten und wiederum der Partikelgrößenverteilung beeinflusst. All diese Parameter sind bei der Angabe der Mischgüte mit anzugeben.

Neben der Mischgüte wird eine Mischung auch durch ihre Schüttdichte bzw. den Füllfaktor (engl. bulk density) charakterisiert [155]. Die Schüttdichte  $\rho_s$  [kg m<sup>-3</sup>] ist analog zu der Dichte von Gasen, Fluiden oder Feststoffen als das Verhältnis der Masse  $m$  [kg] der Schüttung zu dem von der Schüttung eingenommenen Schüttvolumen  $V_s$  [m<sup>3</sup>] definiert:

$$\rho_s = \frac{m}{V_s} \quad (141)$$

Dabei schließt das Schüttvolumen des Schüttguts die Zwischen- und Hohlräume zwischen den Partikeln mit ein. Für ein Mehrkomponentensystem, wie die hier betrachteten

Partikelmischungen, berechnet sich die Schüttdichte aus den Einzelmassen  $m_i$  [kg] und deren eingenommenen Volumina  $V_i$  [m<sup>3</sup>] die vor Herstellung der Mischung, mittels Waage und Messzylinder, bestimmt werden müssen. Für die Schüttdichte  $\rho_s$  [kg m<sup>-3</sup>] gilt dann:

$$\rho_s = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n} \quad (142)$$

Die Schüttdichte hängt neben den Partikeleigenschaften, Verteilung und Morphologie und der Materialdichte der Partikel auch von den wirkenden äußeren mechanischen Kräften ab weshalb deren Bestimmung von dem verwendeten Messverfahren abhängt.

Der Füllfaktor oder auch Füllgrad  $ff$  ist eine prozentuale Angabe des von den Partikeln der Mischung eingenommenen Volumens im Verhältnis zu dem Volumen des Schüttguts bzw. des vorgegebenen Volumens:

$$ff = \frac{V_p}{V_s} \quad (143)$$

Die Porosität  $\Phi$  wiederum stellt das Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen eines Stoffes oder Stoffgemisches dar und klassifiziert die tatsächlich vorliegenden Hohlräume in einer Probe durch eine dimensionslose Messgröße. Sie ist definiert durch:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (144)$$

Wobei  $\rho$  [kg m<sup>-3</sup>] die gemessene Dichte und  $\rho_0$  [kg m<sup>-3</sup>] die theoretisch maximale Dichte (TMD = theoretical maximum density) ist. Die theoretisch maximale Dichte berechnet sich für ein Mehrkomponentensystem aus den Dichten der Einzelkomponenten  $\rho_i$  [kg m<sup>-3</sup>] und deren Massenanteilen  $w_i$ :

$$\rho_{TMD} = \left( \sum_i \frac{w_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (145)$$

Für ein Zwei-Komponentensystem mit den Dichten  $\rho_1$  [kg m<sup>-3</sup>] und  $\rho_2$  [kg m<sup>-3</sup>] und den Massenanteilen  $w_1$  und  $w_2$  ergibt sich damit:

$$\rho_{TMD} = \frac{\rho_1 \cdot \rho_2}{w_1 \rho_2 + w_2 \rho_1} = \frac{\rho_1 \cdot \rho_2}{(\rho_2 - \rho_1) w_1 + \rho_1} \quad (146)$$

Mit  $w_2 = 1 - w_1$ .

#### 4.1.4 Modellierung der Partikelmischungen

Für die Modellierung der Partikelverteilungen müssen die Anzahl der Partikel jeder Komponente abhängig vom gegebenen Konzentrationsverhältnis, den eingesetzten Materialien und der Partikelgröße im vorgegebenen (Modell-)Volumen berechnet werden. Im Folgenden wird die Anzahl der Partikel für binäre Partikelschüttungen, bestehend aus Brennstoffpartikeln  $N_{Fuel}$  und Oxidatorpartikeln  $N_{Oxid}$ , abhängig von der Gesamtzahl der Partikel  $N_{tot}$  berechnet. Davon ausgehend:

$$N_{tot} = N_{Fuel} + N_{Oxid} \quad (147)$$

Und der Masse  $m_x$  [kg] der verschiedenen Partikelsorten ( $x = Fuel, Oxidator$ ):

$$m_x = \rho_x N_x V_x \rightarrow N_x = \frac{m_x}{\rho_x V_x} \quad (148)$$

Mit der (Material-)Dichte  $\rho_x$  [kg m<sup>-3</sup>] und dem Volumen eines Partikels  $V_x$  [m<sup>3</sup>], folgt für den Massenbruch  $w_{tot}$ :

$$w_{tot} = \frac{m_{Fuel}}{m_{tot}} + \frac{m_{Oxid}}{m_{tot}} = w_{Fuel} + w_{Oxid} = 1 \quad (149)$$

und damit:

$$\frac{m_{Oxid}}{m_{Fuel}} = \frac{1 - w_{Fuel}}{w_{Fuel}} \quad (150)$$

Setzt man die Anzahl der Partikel abgeleitet aus der Masse ein, ergibt sich:

$$\begin{aligned} N_{tot} &= N_{Fuel} + \frac{m_{Fuel} \left( \frac{1 - w_{Fuel}}{w_{Fuel}} \right)}{V_{Oxid} \rho_{Oxid}} \\ &= N_{Fuel} + \frac{N_{Fuel} V_{Fuel} \rho_{Fuel} \left( \frac{1 - w_{Fuel}}{w_{Fuel}} \right)}{V_{Oxid} \rho_{Oxid}} \end{aligned} \quad (151)$$

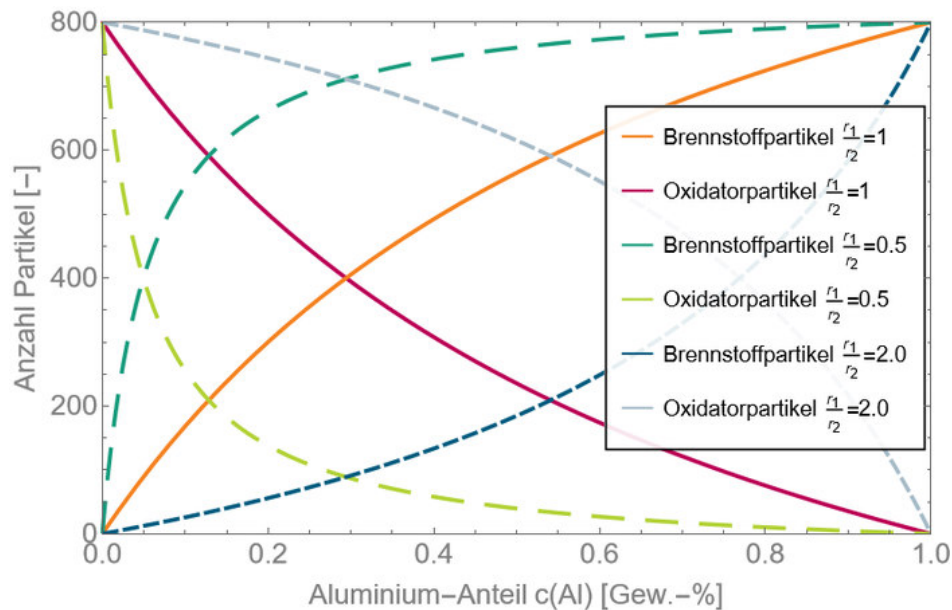
Und damit für die Anzahl der Brennstoff- und Oxidatorpartikel ausgehend von der Anzahl aller Partikel:

$$N_{Fuel} = \frac{N_{tot}}{1 + \frac{d_{Fuel}^3 \rho_{Fuel}}{d_{Oxid}^3 \rho_{Oxid}} \left( \frac{1 - w_{Fuel}}{w_{Fuel}} \right)} \quad (152)$$

$$N_{Oxid} = N_{tot} - N_{Fuel} \quad (153)$$

Darin kann man den Term mit dem Durchmesser Verhältnis durch ein beliebiges Volumenverhältnis, ausgehend von der Partikelform ersetzen immer unter der Voraussetzung einer festen Partikelgröße für Brennstoff und Oxidatorpartikel.

Beispielhaft ist die Anzahl der Brennstoff- und Oxidatorpartikel für eine Mischung aus Aluminium/Mangan(IV)-oxid bei fest vorgegebener Anzahl Gesamtpartikel abhängig von der Brennstoffkonzentration und dem Partikelgrößenverhältnis von Brennstoff und Oxidator in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14:** Anzahl von Brennstoff- und Oxidatorpartikeln bei fester Partikelanzahl abhängig von der Brennstoffkonzentration und dem Partikelgrößenverhältnis für Aluminium/Mangan(IV)-oxid ( $Al/MnO_2$ ).

Hier zeigt sich, dass schon bei kleiner Variation der Partikelgrößenverhältnisse die Anzahl der Partikel, für die Komponente mit kleinen Partikeln groß und die der anderen extrem klein wird. Soll die Anzahl der wenigen Partikel vergrößert werden kann dies nur über eine Vergrößerung des Raumvolumens und die Vergrößerung der Gesamtanzahl der Partikel erreicht werden.

#### 4.1.5 Modellierung von Partikelmischungen und Verteilungen

Für die Berechnung zufälliger, zwei- und dreidimensionaler Partikelschüttungen wurde ein Software-Programm entwickelt, das Kreise oder Kugeln in nicht-periodischen, rechtwinkligen Geometrien oder dichte Packungen in beliebigen zweidimensionalen Formen, mit multimodalen Partikelverteilungen erzeugen kann.

Der verwendete Packungscode basiert auf dem ereignisbasierten Packungsalgorithmus von Lubachevsky [156]. Darin werden zunächst innerhalb des Simulationsvolumens zufällig so viele Kreise mit Radius null angeordnet, wie im Volumen später Partikel vorhanden sein sollen. Diese Punkte unterliegen linearem Wachstum, wobei die Wachstumsraten die Partikelgrößenverteilung widerspiegeln. Jedem Punkt wird zudem ein initialer, zufälliger Geschwindigkeitsvektor vorgegeben. Dann bestimmt das Programm alle Kollisionsereignisse aller Partikel unter der Voraussetzung einer gleichförmigen Bewegung und dem linearen Wachstum. Dabei stoßen Partikel untereinander und mit den Rändern des Simulationsvolumens. Die Ereignisse werden in eine Ereignisliste eingetragen und in der Reihenfolge ihres Auftretens verarbeitet. Der Stoß zweier Kugeln erfolgt so lange elastisch, wie ihre Fluchtgeschwindigkeiten größer sind als deren gemeinsame Wachstumsgeschwindigkeit, d.h. es existieren nur diskrete Stoßpunkte. Für den umgekehrten Fall werden die Fluchtgeschwindigkeiten der Partikel entsprechend erhöht, um ein Überlappen der Partikel zu vermeiden. Beim Stoß mit den Simulationsrändern werden die Partikel entsprechend reflektiert. Nach jedem bearbeiteten Simulationsereignis werden alle Ereignisse der beteiligten Stoßpartner neu berechnet und der Algorithmus beginnt von vorne.

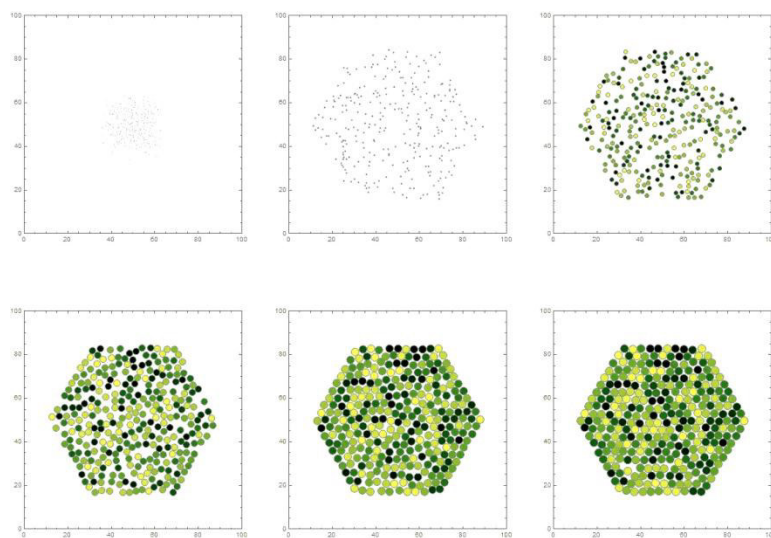
Zur Beschleunigung der Ereignisberechnung und Verarbeitung wird das gesamte Simulationsvolumen in kreisförmige Zellen eingeteilt. Jeder Partikel wird anhand seines Radius und seiner Position einer oder mehreren Zellen zugeordnet und es werden nur Stoßpartner

innerhalb dieser Zellen betrachtet. Neben den Kollisionen mit dem Rand und anderen Partikeln, müssen zudem Ereignisse erzeugt und verarbeitet werden, bei denen die Partikel ihre zugewiesenen Zellen verlassen. Diese Ergänzung reduziert die Anzahl zu berechnender Partikel-Partikel Kollisionen drastisch, so dass problemlos mehrere tausend kollidierende Partikel simuliert werden können.

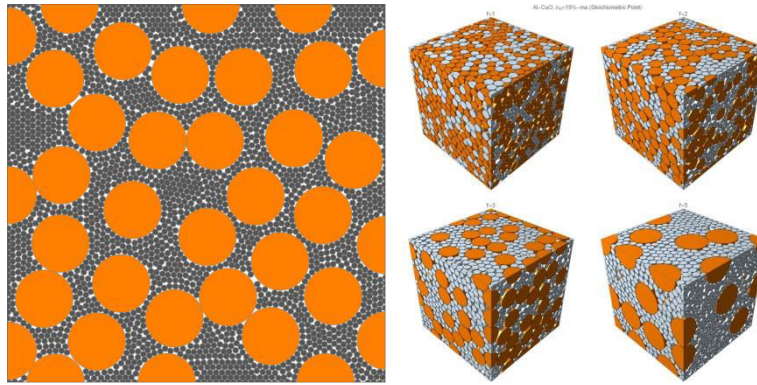
Durch das lineare Wachstum der Partikel und das endliche Simulationsvolumen kommt es unweigerlich zur Blockade der Simulation, da die Stoßzeiten zwischen zwei Partikeln gegen null konvergieren müssen. Diese Blockaden werden durch das Programm erkannt und anhand von benutzerdefinierten Aktionen, wie Schütteln des Volumens und Schrumpfen der Partikel gelöst. Die finale Verteilungsfunktion wird durch die Partikelverteilung bestimmt, deren Füllfaktor am größten ist. Die Ereignissteuerung kann vom Benutzer frei programmiert und optimiert werden.

Die Bestimmung von multimodalen Partikelverteilungen wird anschließend durch einen getrennten Algorithmus berechnet. Dabei werden den Materialien die Partikel so zugewiesen, dass eine Fehlerfunktion, welche die Abweichung der errechneten Konzentration zu den Zielkonzentrationen bewertet, minimiert wird.

Die Ergebnisse des Programms lassen sich frei-konfigurierbar, ereignisgesteuert ausgeben, so dass auch die Trajektorien der sich bewegenden Partikel ausgegeben werden können oder auch alle weiteren relevanten Simulationsdaten. Abbildung 15 zeigt ein Beispiel für den Fortschritt beim Erzeugen einer dichten Packung. Zusätzlich können die Ergebnisse direkt hinsichtlich ihres Füllfaktors, der aktiven Oberfläche oder auch der nächsten Nachbarn oder erkennbaren Gitterstrukturen ausgewertet werden. Beispiele für die Berechnung von zwei- und dreidimensionalen Kugelpackungen sind in Abbildung 16 wiedergegeben.



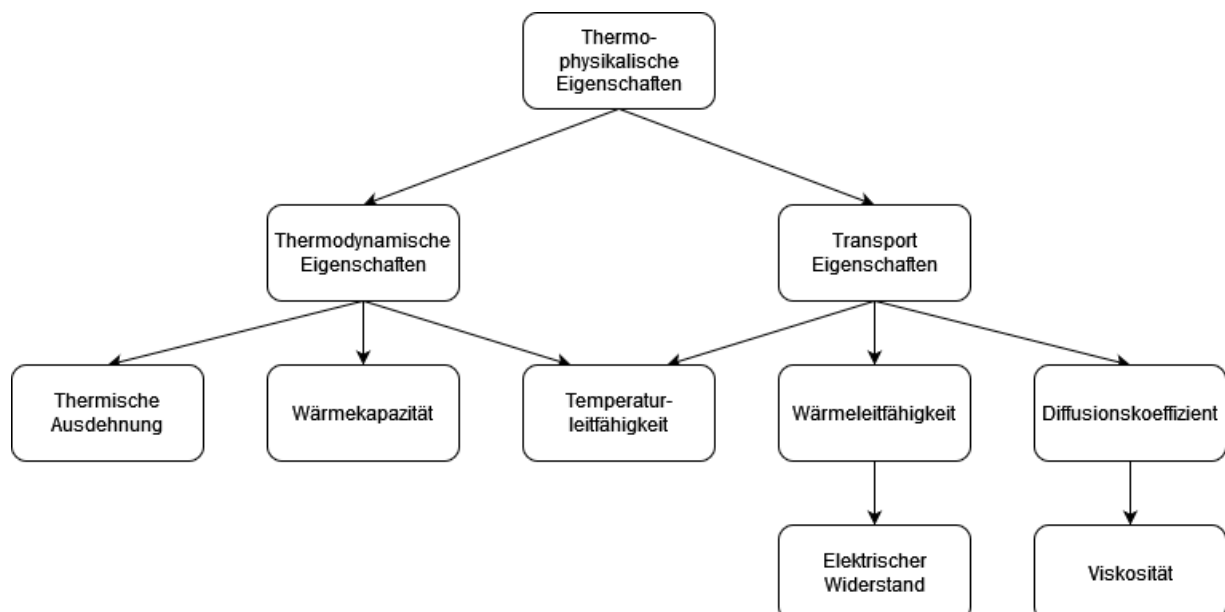
**Abbildung 15: Fortschritt der Berechnung beim Erzeugen einer dichten Packung in einer sechseckigen Geometrie. Zur besseren Unterscheidung der Partikel wurden verschiedene Farben gewählt.**



**Abbildung 16:** Beispiele für eine zweidimensionale und eine dreidimensionale Kugelpackung mit Kugeln unterschiedlicher Größe.

## 4.2 Bestimmung der thermophysikalischen Materialeigenschaften

Die thermophysikalischen Materialeigenschaften unterteilen sich in die thermodynamischen Eigenschaften und die Transportgrößen, die maßgeblich den Transport von Energie und Material bestimmen. Eine Einteilung der Parameter ist in Abbildung 17 gezeigt. Für den Wärmetransport sind diese Parameter Wärme- und Temperaturleitfähigkeit, die über das Produkt aus Dichte und Wärmekapazität zusammenhängen, und für den Stofftransport die Diffusionskoeffizienten. Die Diffusionskoeffizienten sind allerdings nur sehr schwer zu bestimmen und auch in der Literatur nur für allgemeine Problemstellungen bekannt [139]. Deshalb wird hierfür, die in Kapitel 3.6.1 diskutierte Näherung verwendet. Auch die Transportgrößen für den Wärmetransport sind experimentell nur schwer zugänglich, temperaturabhängig und von der lokalen Stoffzusammensetzung der binären Partikelmischung abhängig. Deshalb werden manche der Größen der Literatur entnommen, wie sie hier zusammengestellt sind, oder durch Modellbildung an experimentellen Daten abgeleitet. Für die experimentell bestimmten Werte werden die experimentellen Methoden kurz andiskutiert. Durch Modellbildung können Effektivwerte aus den Reinstoffdaten für die örtliche, stoffliche Zusammensetzung für die Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte mittels verschiedener Modelle abgeleitet werden.



*Abbildung 17: Einordnung der thermophysikalischen Materialparameter.*

#### **4.2.1 Literaturwerte von Material- und thermodynamischen Parametern**

In der folgenden Tabelle 2 sind bekannte Literaturwerte für Komponenten, der im experimentellen Teil eingesetzten Metalle und Metalloxide, zusammengestellt.

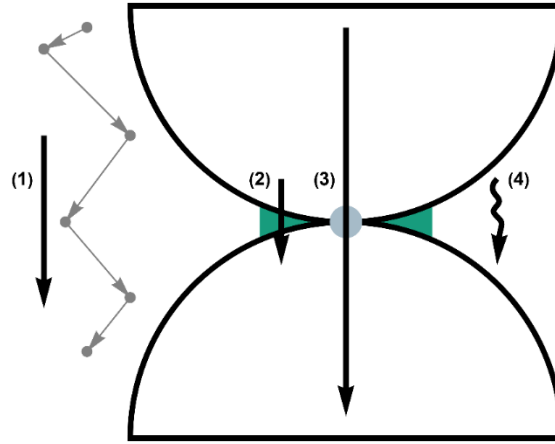


Größe	Aluminium		Titan		Manganoxid		Kupferoxid	
	Lit.	Ref.	Lit.	Ref.	Lit.	Ref.	Lit.	Ref.
<b>Elementbezeichnung</b>	Al	[157]	Ti	[158]	MnO <sub>2</sub> (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	- [159]	CuO	[160]
<b>CAS-Nummer</b>	7429-90-5	[157]	7440-32-6	[158]	1313-13-9	[161]	1317-38-0	[161]
<b>Molare Masse <math>M</math> [g/mol]</b>	26,982	[157]	47,867	[158]	86,94	[161]	79,545	[161]
<b>Dichte <math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>] bei 273,15 K</b>	2,70	[157]	4,50	[158]	5,08	[161]	6,31	[161]
<b>Wärmeleitfähigkeit <math>\lambda</math> [W/(m K)]</b>	235	[157]	22	[158]	0,3417 (Pulver: d <sub>0,5</sub> = 24 ,5 $\mu$ m)	[162]	33	[163]
<b>Wärmekapazität <math>c_p</math> bei 20°C [J/(mol K)] ([J/(g K)] (bei <math>T_m</math>))</b>	19,789	[157]	25,06	[158]	54,1 (0,628)	[161]	42,3 (0,532)	[164]
<b>Schmelztemperatur <math>T_m</math> [K]</b>	933,35	[157]	1962	[158]	808,15 (Zersetzung)	[161]	1498,15	[161]
<b>Siedetemperatur <math>T_b</math> [K]</b>	2743	[157]	3533	[158]	-		-	
<b>Bildungswärme <math>\Delta_f H</math> [kJ/mol]</b>	0	Def.	0	Def.	-520	[161]	-157,3	[161]
<b>Bildungsentropie <math>S^0</math> [J/(K mol)]</b>	28,33	[161]	30,63	*	53,1	[161]	42,6	[161]
<b>Schmelzenthalpie <math>\Delta_m H</math> [kJ/mol] / [J/g]</b>	10,7 / 397	[157]	18,7 /	[158]				
<b>Verdampfungs-enthalpie <math>\Delta_v H</math> [kJ/mol]</b>	284	[157]	457	[158]				

**Tabelle 2: Die wichtigsten thermodynamischen Eigenschaften sowie für die Modellierung notwendigen physikalischen Parameter der eingesetzten Komponenten.**

#### 4.2.2 Modellbildung für Transporteigenschaften

Für die Beschreibung des Wärmetransports in porösen Medien wie Partikelschüttungen sind der Partikeldurchmesser oder die Partikelgrößenverteilung und die Porosität die entscheidenden Einflussgrößen auf die Wärmeleitfähigkeit. Dabei werden Schüttungen aus Partikeln mit einer Porosität >20 % und Partikeldurchmessern >1000  $\mu$ m betrachtet. Der Wärmetransport in porösen Medien ist dann durch vier Mechanismen bestimmt: Strahlung, Festkörperkontaktleitung (beide gasdruckunabhängig), Gasleitung und Kopplung von Festkörper- und Gasleitung (beide gasdruckabhängig). Die Transportmechanismen sind in Abbildung 18 veranschaulicht. Die Konvektion kann meist vernachlässigt werden da für Partikeldurchmesser kleiner 4-5 mm die *Grashof-Zahl*  $Gr < 1000$  [165]. Die *Grashof-Zahl* ist eine dimensionslose Kennzahl zur Abschätzung von Strömungen bei thermischer Konvektion [166].



**Abbildung 18: Mögliche Wärmeleitungsmechanismen in Partikelschüttungen: (1) Gasleitung, (2) Festkörper-Gas-Kopplung, (3) Festkörperkontaktleitung und (4) Strahlung.**

Der Beitrag der Strahlung zur Wärmeleitung ist in hochporösen Medien mit geringer Dichte (z.B. Wärmedämmstoffen) der dominierende Mechanismus. Der Transport ist abhängig vom Verhältnis der Wellenlänge  $\lambda$  [m] zum Partikeldurchmesser  $d$  [m], die durch den Skalierungsfaktor  $x_{rad} = \frac{\pi d}{\lambda}$  bestimmt ist. Die Größenordnung der Strahlungswärmeleitung in Partikelschüttungen ist  $10^{-2} \text{ W(m K)}^{-1}$ . Allerdings überwiegen bei geringerer Porosität ( $\phi < 0,9$ ) die drei anderen Mechanismen. Daher wird auf die Strahlung nicht näher eingegangen.

Bei der Festkörperkontaktleitung ist der Wärmetransport durch die Festkörperkontaktstellen der sich berührenden Partikel gemeint. Die bestimmende Größe ist die Kontaktfläche, die in der Regel 1 % der Gesamtfläche der Partikel beträgt [167]. Aus den geringen Kontaktflächen folgen hohe thermische Widerstände die zu niedrigen Wärmeleitfähigkeiten führen. Basierend auf der Theorie zur Bestimmung des elektrischen Widerstands an einer Verengung [168] bestimmen *Kaganer et al.* den thermischen Widerstand  $R_{Th,FK}$  [K W<sup>-1</sup>] eines Kontakts zu [169]:

$$R_{Th,FK} = \frac{1}{2r_{FK}\lambda_{FS}} \quad (154)$$

Mit  $\lambda_{FS}$  [W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>] der Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs und  $r_{FK}$  [m] dem Kontaktradius der Kontakt. Da die Anzahl der Kontaktstellen pro Partikel eine Funktion der Porosität  $\phi$  ist, ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit der Kontaktstellen:

$$\lambda_{FK} = 3.44(1 - \phi)^{\frac{4}{3}} \left( \frac{1 - \gamma^2}{Y} \right)^{\frac{1}{3}} \lambda_{FS} P^{\frac{1}{3}} \quad (155)$$

Mit  $P$  [N m<sup>-2</sup>] dem Druck, der *Poisson*- oder auch Querkontraktionszahl  $\gamma$  und dem Elastizitätsmodul  $Y$  [N m<sup>-2</sup>] als Materialkennwerte des Feststoffs.

Als Gasleitung versteht man die Übertragung von Wärme durch einzelne stoßende Moleküle in den Poren des Mediums, beschrieben durch die kinetische Gastheorie. Die Wärmeleitfähigkeit eines Gases  $\lambda_{gas}$  [W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>] ist gegeben durch:

$$\lambda_{gas} = \frac{\lambda_f}{1 + 2\beta Kn} \quad (156)$$

Darin ist  $\lambda_f$  [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] die Wärmeleitfähigkeit des Fluids,  $\beta$  eine Konstante abhängig von der molaren Masse (je größer die Masse, desto effizienter die Wärmeübertragung;  $\beta_{\text{luft}} = 1.63$ ),  $Kn = l_m/L$ , die *Knudsen-Zahl*, ist die charakteristische Kenngröße, definiert als das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge der Gasmoleküle  $l_m$  [m] zur charakteristischen Länge  $L$  [m] (Porengröße). Die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit eines Fluids mit abnehmendem Druck wird als *Smoluchowski-Effekt* bezeichnet [170]. Durch hohen Druck verringert sich die freie Weglänge der Moleküle, wodurch die Molekül-Molekül-Kollisionen dominieren ( $Kn \ll 1$ ). Sie führt nicht zu einer weiteren Erhöhung der Wärmeübertragung zwischen Molekülen und Wand. Umgekehrt steigt die freie Weglänge der Moleküle mit sinkendem Druck ( $Kn \approx 1$ ) und die Wahrscheinlichkeit für Molekül-Molekül- und Molekül-Wand-Kollisionen ist etwa gleich groß. Bei sehr geringem Druck und dadurch geringer Moleküldichte ( $Kn \gg 1$ ) nehmen die Molekül-Wand Kollisionen weiter ab und die Gasleitung verschwindet. Die Kopplung von Festkörper und Gasleitung ist vor allem bei mikroporösen Medien interessant, bei denen die Durchmesser der Partikel sehr klein sind und bei atmosphärischen Bedingungen die Bereiche mit  $Kn \leq 1$  nicht auftreten. Ein noch geringerer Feststoffanteil kann zur Unterdrückung der Kopplung führen, so dass bei mikroporösen Medien mit geringem Feststoffanteil der Effekt vernachlässigt werden kann.

Mit den verschiedenen Transportmechanismen sind verschiedene analytische Modelle entwickelt worden, die meist auf einer Reihenschaltung der thermischen Widerstände von Festkörper und Gas parallel zum Kontaktwiderstand basieren. Dadurch ergibt sich allerdings eine starke Gasdruckabhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit bei Schüttungen und Pulvern. Daneben wurden Modelle zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit entwickelt, die in drei Typen unterteilt werden können [171].

1. Lösung der *Laplace-Gleichung*: Durch lösen der *Laplace-Gleichung* innerhalb und in der Umgebung der Partikel wird das Temperatur- und Wärmestromprofil des Systems exakt beschrieben. Für den stationären Fall gilt:  $\Delta T(x, y, z) = 0$  unter Einbeziehung der Wärmeleitfähigkeit der Einzelkomponenten kann die effektive Wärmeleitfähigkeit des Systems bestimmt werden. Die Lösung erfolgt dann analytisch oder numerisch. Die Modelle gelten allerdings nur für Systeme mit sehr hoher Porosität da die Wechselwirkung zwischen den Partikeln nicht berücksichtigt wird (Suspensionen und Emulsionen) zudem wird die Kontaktleitung und Druckabhängigkeit nicht berücksichtigt. Typische Vertreter sind die Modelle von *Maxwell*, *Rayleigh*, *Maxwell-Eucken* und *Gonzo*. Bei den nachfolgenden Modellen werden die effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{eff}$ , die Wärmeleitfähigkeit des Fluids  $\lambda_f$ , des Feststoffs  $\lambda_{FS}$  alle in [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] und die Porosität  $\phi$  verwendet.

Ein erstes Modell für die effektive Wärmeleitfähigkeit entwickelte *Maxwell* [172]:

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_f} = \frac{\frac{\lambda_{FS}}{\lambda_f} (3 - 2\phi) + 2\phi}{3 + \phi \left( \frac{\lambda_{FS}}{\lambda_f} - 1 \right)} \quad (157)$$

Dabei geht *Maxwell* von Kugeln in einem kontinuierlichen Medium aus, die sich nicht berühren und damit ohne Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Das Modell ist somit nur für Systeme mit hoher Porosität geeignet.

*Rayleigh* [173] löst zusätzlich das Potentialfeld um die Partikel für kubische Packungen. Er berücksichtigt damit eine Wechselwirkung der Partikel, vernachlässigt aber den direkten Kontakt:

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_f} = \frac{\left(\frac{2\lambda_f + \lambda_{FS}}{\lambda_f - \lambda_{FS}}\right) - 2(1 - \phi) - 0,525 \left(\frac{3\lambda_f - 3\lambda_{FS}}{4\lambda_f + 3\lambda_{FS}}\right) (1 - \phi)^{10/3}}{\left(\frac{2\lambda_f + \lambda_{FS}}{\lambda_f - \lambda_{FS}}\right) + (1 - \phi) - 0,525 \left(\frac{3\lambda_f - 3\lambda_{FS}}{4\lambda_f + 3\lambda_{FS}}\right) (1 - \phi)^{10/3}} \quad (158)$$

Zur Modellierung von effektiver Wärmekapazität und effektiver Wärmeleitfähigkeit von Partikelmischungen bzw. Schüttungen geringer Porosität findet man in der Literatur Modelle, die die eingeführten Basismodelle weiterentwickeln. Es scheint allerdings unmöglich ein Modell für die effektive Wärmeleitfähigkeit zu entwickeln, das alle auftretenden Bedingungen von verschiedenen festen Phasen, Partikelformen und Volumenanteilen erfüllen kann.

Eine Weiterentwicklung ist das serielle und parallele *Maxwell-Eucken Modell* [174], das die Wärmeleitfähigkeit für Kugeln in einem stehenden Gas modelliert, mit der Annahme, dass die verteilten Kugeln weit auseinander liegen und der Einfluss der Temperaturverteilungen angrenzender Kugeln vernachlässigt werden kann. Daraus folgt allerdings, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit nur für geringe Porositäten modelliert werden kann. Eine gute Näherung ist den Gesamt-Volumenanteil der Partikel auf  $\phi < 10\%$  zu beschränken. Das Parallelmodell ist dann:

$$\lambda_{eff} = \phi \lambda_{FS} + (1 - \phi) \lambda_f \quad (159)$$

Und das serielle Modell:

$$\lambda_{eff} = \lambda_f \cdot \frac{1 + 2\beta\phi}{1 - \beta\phi} \quad (160)$$

Mit  $\beta = \frac{\lambda_{FS} - \lambda_f}{\lambda_{FS} + 2\lambda_f}$ .

Das verbesserte *Maxwell Modell* (*Improved Maxwell Modell* = *IMM*) auf Basis des *Maxwell Modells*, berücksichtigt die 3. Ordnung der Porosität  $\phi$  [175]. Das Modell eignet sich für die Vorhersage der effektiven Wärmeleitfähigkeit für mittlere bis geringe Porositäten ( $15\% < \phi < 85\%$ ):

$$\lambda_{eff} = \lambda_f \cdot \frac{1 + 2\beta\phi + (2\beta^3 - 0,1\beta)\phi^2 + 0,05\phi^3 \cdot e^{4,5\beta}}{1 - \beta\phi} \quad (161)$$

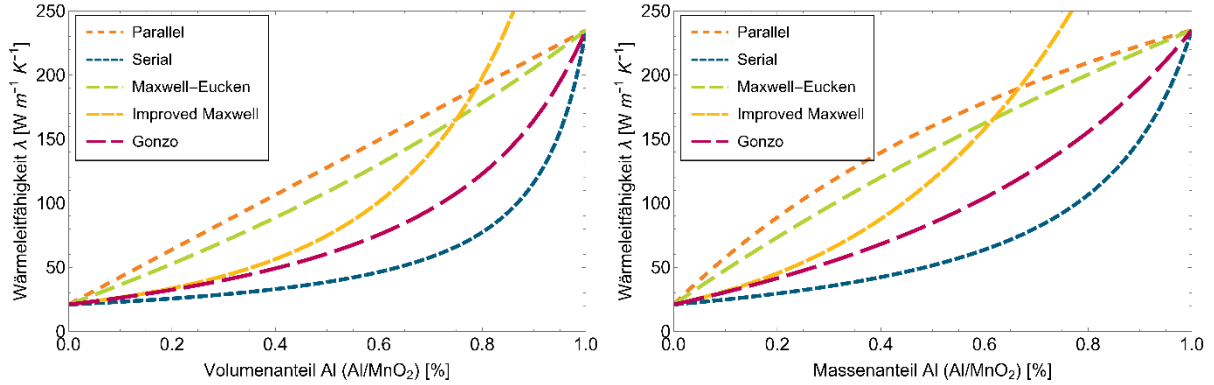
Wieder mit  $\beta = \frac{\lambda_{FS} - \lambda_f}{\lambda_{FS} + 2\lambda_f}$ .

Abschließend ist hier das Modell von *Gonzo* zu erwähnen [176]. Dies betrachtet die gegensätzliche Situation des *Maxwell Modells* und man erhält ein Modell für die effektive Wärmeleitfähigkeit für geringer Porositäten mit  $\phi < 10\%$ :

$$\lambda_{eff} = \lambda_{FS} \cdot \frac{1 + 2\beta'(1 - \phi)}{1 - \beta'(1 - \phi)} \quad (162)$$

Mit  $\beta' = \frac{\lambda_f - \lambda_{FS}}{\lambda_f + 2\lambda_{FS}}$ .

In Abbildung 19 ist der Verlauf der effektiven Wärmeleitfähigkeit für einige der Modelle abhängig vom Volumenanteil und Massenanteil exemplarisch berechnet. Als Wärmeleitfähigkeit der zwei Komponenten wurden die Literaturwerte von Aluminium und Mangan(IV)-oxid verwendet wobei Aluminium als Fluid angenommen wurde. Es zeigt sich, dass beim Parallelmodell ein linearer und bei *Maxwell-Eucken* ein nahezu linearer Verlauf der Wärmeleitfähigkeit resultiert, während bei allen anderen Modellen der Beitrag des Fluids (hier Aluminium) die effektive Wärmeleitfähigkeit bis hin zu hohen Anteilen stärker beeinflusst als der Beitrag des Feststoffs.



**Abbildung 19: Vergleich der vorgestellten Modelle am Beispiel eines Zweistoffsystems aus Feststoffpartikeln (Mangan(IV)-oxid) und einem Fluid (Aluminium) mit einer Porosität von  $\phi = 0,4$  berechnet als Funktion des Volumenanteils (links) und des Massenanteils (rechts).**

2. Verschaltung von thermischen Widerständen des Gesamtsystems: Die Schüttung wird durch eine Schaltung thermischer Widerstände ersetzt und so ein Zwei-Phasen-System dargestellt. Eine Reihenschaltung der thermischen Widerstände führt zu:

$$\lambda_{eff,Reihe} = \lambda_f \left( \phi + \frac{1-\phi}{\lambda_{FS}} \lambda_f \right)^{-1} \quad (163)$$

Auch hier ist  $\lambda_f$  die Wärmeleitfähigkeit des Fluids,  $\lambda_{FS}$  die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs (Partikel) wieder alle in  $[W m^{-1} K^{-1}]$  und  $\phi$  die Porosität der Schüttung, die den Volumenanteil des Fluid charakterisiert. Bei Parallelschaltung erhält man:  $\lambda_{eff,Parallel} = \phi \lambda_f + (1-\phi) \lambda_{FS}$ . Kombinationen aus Reihen- und Parallelschaltung führen zu Werten zwischen diesen beiden Grenzen [177]. Dies gilt als adäquate Methode zur analytischen Beschreibung der effektiven Wärmeleitfähigkeit.

Ein daraus abgeleitetes Modell ist zum Beispiel das Modell von *Russell*, das hauptsächlich für Wärmedämmstoffe auf der Verschaltung thermischer Widerstände in Abhängigkeit der Porosität (kubische Poren umschlossen von einer Feststoffwand) basiert und die Wärmeleitung in den Poren aus der Summe der Gasleitung und Strahlung modelliert [178]:

$$\lambda_{eff} = \frac{\phi^{\frac{2}{3}} + \frac{\lambda_{FS}}{\lambda_f} \left( 1 - \phi^{\frac{2}{3}} \right)}{\phi^{\frac{2}{3}} - \phi + \frac{\lambda_{FS}}{\lambda_f} \left( 1 - \phi^{\frac{2}{3}} + \phi \right)} \cdot \lambda_{FS} \quad (164)$$

Oder auch das Modell von *Litovsky*, das für keramische Strukturen entwickelt wurde und durch Parallelschaltung der einzelnen thermischen Widerstände aufgebaut ist. Diese werden über die

Porosität gewichtet. Zusätzlich werden durch  $M_{cr}$  Mikro- und Makrorisse bei der Kontaktleitung beschrieben, die zu erhöhten thermischen Widerständen führen [179]:

$$\lambda_{eff} = \lambda_{FS} M_{cr} (1 - \phi)^{\frac{3}{2}} + \lambda_f \phi^{\frac{1}{4}} + \lambda_{konv} + \lambda_{rad} \quad (165)$$

Den Modellen ist jedoch allen gemein, dass sie meist für spezielle Systeme hoher Porosität entwickelt wurden und nur schwer auf geringe Porositäten übertragen werden können.

3. Einheitszellenmodelle: Die effektive Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung wird über zwei repräsentative Partikel berechnet, die sich in einer Einheitszelle mit variabler Geometrie befinden in der die thermischen Widerstände bestimmt und verschaltet werden. Die Modelle unterliegen der Annahme paralleler Wärmestromlinien. Hier findet man die größte Anzahl an Modellen, die sich allerdings vor allem zur detaillierten Modellierung der Effekte der Festkörper-Gas-Kopplung eignen [180][181].

Für die Berechnung der Wärmekapazität einer Partikelmischung oder auch einer binären Partikelschüttung, und damit eine effektive Wärmekapazität  $c_{p,eff}(T)$  [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ], werden keine so detaillierten Modelle in der Literatur beschrieben. Hier wird oft das Modell für Gasgemische angewendet [182]:

$$c_{p,eff}(T) = \sum_i w_i c_{p,i}(T) \quad (166)$$

Mit den Massenanteilen  $w_i$  und den temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazitäten  $c_{p,i}(T)$  [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] der einzelnen Komponenten [183]. Alternativ werden auch die oben für die effektive Wärmeleitfähigkeit vorgestellten Parallel- und Serienmodelle verwendet [40]. Das Parallelmodell für die spezifische Wärmekapazität  $c_{p,eff}(T)$  [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] ist dann:

$$c_{p,eff}(T) = \phi c_{p,FS}(T) + (1 - \phi) c_{p,f}(T) \quad (167)$$

Mit der Porosität  $\phi$  und den temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazitäten für den Feststoff  $c_{p,FS}(T)$  und das umgebende Fluid  $c_{p,f}(T)$  beide in [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ].

### 4.2.3 Ausgewählte Modelle und Anpassung auf die untersuchten Systeme

Für die Modellierung der Materialeigenschaften, Dichte, effektive Wärmeleitfähigkeit und effektive Wärmekapazität wurden für die untersuchten Partikelsysteme, die Modelle ausgewählt, die den Verlauf der experimentellen Daten am besten beschreiben. Das heißt, die Modelle wurden an die experimentellen Daten angepasst und dasjenige ausgewählt, dass die geringste Abweichung aufweist. Die Modelle dienen neben der Beschreibung der experimentellen Daten auch zu deren Interpretation. Die Modelle sind teilweise auch den Gegebenheiten eines Drei-Stoff-Systems, aus Brennstoff- und Oxidatorpartikeln sowie einer fluiden Phase, angepasst.

Die tatsächliche Dichte des Systems kann über den Füllfaktor bzw. die Porosität anhand der theoretisch maximalen Dichte zurück gerechnet werden. Die *Pyknometrie* bestimmt, solange das System offenzellig ist, immer die maximale Dichte des Stoffsystems, die mit den Literaturwerten verglichen werden kann (Kapitel 5.4.3).

Die Wärmeleitfähigkeit wurde für das System Aluminium/Mangan-(IV)oxid experimentell bestimmt. Die beste Anpassung lieferte dann für die Wärmeleitfähigkeit das *Improved Maxwell-Modell* (Kapitel 5.4.4).

Der Verlauf der Wärmekapazität wird mit dem einfachen Parallelmodell angenommen (Kapitel 5.4.5).

## 4.3 Bestimmung der reaktiven Eigenschaften

Die reaktiven Eigenschaften der untersuchten reaktiven Partikelsysteme werden durch die chemische Reaktionskinetik und die bei der Reaktion entstehende Reaktionswärme beschrieben [1]. Hierbei kommen bei der experimentellen Bestimmung der chemischen Reaktionskinetik thermoanalytische Methoden zum Einsatz, deren Versuchsergebnisse wiederum mittels passender Modellbildung ausgewertet werden [184]. Die Reaktionswärme wird über kalorimetrische Messungen experimentell bestimmt und kann durch thermodynamische Berechnungen, durchgeführt mit speziell dafür entwickelten Thermodynamik-Codes, berechnet werden.

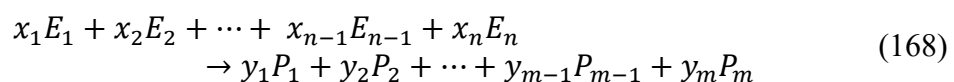
Die chemische Reaktionskinetik verschiedener Substanzen kann neben der Modellierung des Reaktionsverhaltens auch für die Berechnung von Reaktionszeiten chemischer Reaktionen, der Untersuchung von thermischer Stabilität und Sicherheit chemischer Substanzen also auch zur Analyse von Temperatureffekten bei chemischen Reaktionen herangezogen werden [185][186]. Hierzu bieten sich die hier diskutierten thermoanalytischen Methoden, die Thermogravimetrie (TG) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. Differential Scanning Calorimetry), an [187]. Allerdings können auch verschiedene spektroskopische Methoden, die mit der Absorption oder Streuintensität proportional zu Konzentrationen sind oder die Röntgenbeugung mit den Reflexintensitäten proportional zur Konzentration eingesetzt werden [2][188][189].

### 4.3.1 Modellierung der Reaktionskinetik

Die thermogravimetrischen und auch die DSC-Messungen der untersuchten Substanzen können bezüglich der chemischen Reaktionskinetik ausgewertet werden. Hierzu wird die chemische Reaktion mit einem physikalisch-chemischen Modell mathematisch beschrieben, dass dann an die experimentellen Daten angepasst wird [184]. Die Anpassungsparameter beschreiben dann im Rahmen des Modells die chemische Reaktionskinetik. Hierfür wurden schon von vielen Autoren Modelle für verschiedene Reaktionsformen entwickelt [131]. Im Rahmen dieser Arbeit werden Feststoffreaktionen betrachtet und darauf beschränken sich auch die hier betrachteten Modelle. Die modellfreie chemische Reaktionskinetik, wie von *Friedman* oder *Ozawa* (*Ozawa-Friedman* oder *Ozawa-Flynn*) [190][191][192], wird hier nicht betrachtet [193].

Die chemische Reaktionskinetik liefert Aussagen über die Geschwindigkeit, mit der eine Reaktion abläuft, abhängig von Parametern wie der Temperatur oder dem Druck und einer Modellvorstellung. Dies wird durch ein passendes Geschwindigkeitsgesetz beschrieben, aus dem die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ein Maß für die Bildung oder den Verbrauch der Menge eines Reaktanten in einer gewissen Zeit pro Volumeneinheit der Reaktionsmischung [128].

Geht man von einer allgemeinen Reaktionsgleichung aus:



Mit den Reaktionsedukten  $E_1 \dots E_n$ , den Produkten  $P_1 \dots P_m$  und den stöchiometrischen Koeffizienten  $x_1 \dots x_n$  für die Edukte und  $y_1 \dots y_m$  für die Produkte, wird der Reaktionsfortschritt durch die Reaktionslaufzahl  $\zeta$  wiedergegeben:

$$\zeta = \frac{n_1 - n_{1,0}}{x_1} = \frac{n_2 - n_{2,0}}{x_2} = \dots = \frac{n_m - n_{m,0}}{y_m} \quad (169)$$

Mit den Stoffmengen  $n_i$  [mol] und den Ausgangsstoffmengen  $n_{i,0}$  [mol]. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{reac}$  [m s<sup>-1</sup>] ergibt sich dann aus der zeitlichen Änderung der Reaktionslaufzahl und ist:

$$v_{reac} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{x_i} \cdot \frac{d\frac{n_i}{V}}{dt} = \frac{1}{x_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{y_j} \cdot \frac{dc_j}{dt} \quad (170)$$

Mit dem Volumen  $V$  [m<sup>3</sup>] und den Edukt- und Produktkonzentrationen  $c_i$  und  $c_j$  in [mol m<sup>-3</sup>]. Diese Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird empirisch durch Geschwindigkeitsgesetze mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  beschrieben. Dabei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit auch von den systembeschreibenden Zustandsgrößen wie Temperatur und Druck ab. Diese Abhängigkeit wird dann in der Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt, und auch als Geschwindigkeitsgesetz bezeichnet [128]. Relevant ist hier hauptsächlich die Temperaturabhängigkeit, die in dem Ansatz der *Arrhenius-Gleichung* berücksichtigt wird.

Allgemein kann die zeitliche Änderung der Konzentration einer Substanz  $X$ , auch Reaktionsrate oder Umsatzrate  $dx/dt$ , durch die folgende Differentialgleichung beschrieben werden:

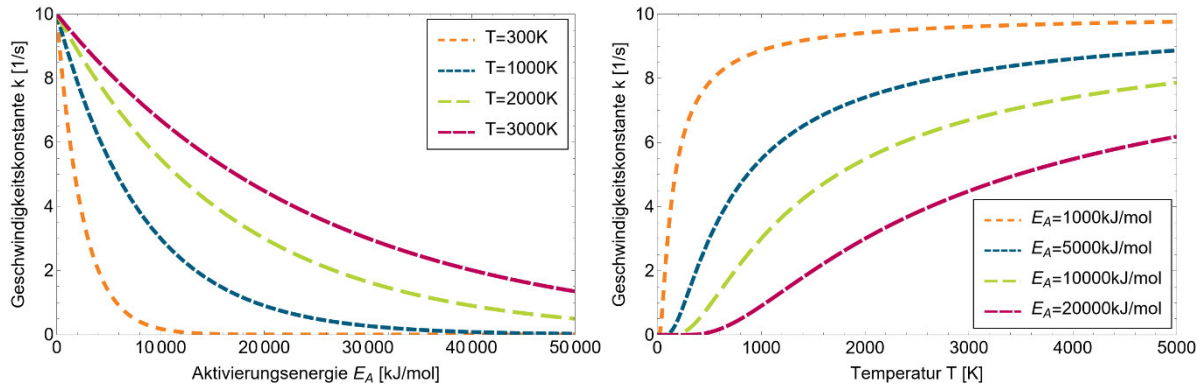
$$\frac{dx(t)}{dt} = kf(x) = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}f(x) \quad (171)$$

Die Umsatzrate beinhaltet ein Reaktionsmodell  $f(x)$ , das mit einer Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , angewendet wird. Die Geschwindigkeitskonstante wird hier mit der *Arrhenius-Gleichung* dargestellt [130]:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (172)$$

Dabei ist  $A$  [s<sup>-1</sup>] der als nicht temperaturabhängig angenommene prä-exponentielle (Frequenz-) Faktor,  $E_A$  [J mol<sup>-1</sup>] die Aktivierungsenergie,  $R$  [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>] die allgemeine Gaskonstante und  $T$  [K] die absolute Temperatur. Die empirisch abgeleitete *Arrhenius-Gleichung* bildet die Potentialbarrieren, die im Verlauf einer Reaktion bei der Umwandlung der Edukte in die Produkte phänomenologisch beobachtbar sind, ab. Allerdings berücksichtigt sie weder die Anzahl noch die Natur der durchlaufenen Übergangszustände, sondern gibt die zu überwindenden Potentialbarrieren durch den phänomenologischen Parameter der Aktivierungsenergie wieder. Die *Arrhenius-Gleichung* stellt hier also ein empirischer Overall-Ansatz dar, der für das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion verwendet wird. Betrachtet man die Geschwindigkeitskonstante bei konstanter Temperatur abhängig von der Aktivierungsenergie, so geht diese bei sehr hohen Aktivierungsenergien gegen Null. Umgekehrt wird die Geschwindigkeitskonstante gleich dem präexponentiellen Faktor, wenn die Aktivierungsenergie null wird. Abbildung 20 verdeutlicht den Zusammenhang in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Aktivierungsenergie  $E_A$ .





**Abbildung 20: Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten abhängig von der Aktivierungsenergie bei konstanter Temperatur (links). Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten abhängig von der Temperatur bei konstanter Aktivierungsenergie (rechts).**

Die Umsatzrate oder zeitliche Änderung der Konzentration von Substanz  $X$  ist gegeben durch:

$$x(t) = \frac{\zeta}{\zeta_{max}} = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (173)$$

Mit der Ausgangsmasse der Probe  $m_0$  [kg], der Restmasse nach der Reaktion  $m_\infty$  [kg] und der momentanen Masse  $m_t$  [kg]. Sie ist auf 1 normiert und entspricht nach Multiplikation mit 100 % der relativen Masseänderung.

Die Differentialgleichung für die Umsatzrate kann dann durch Separation der Variablen und Integration gelöst werden:

$$G(x) = \int \frac{1}{f(x)} dx = k(t - t_0) \quad (174)$$

Somit lautet das isotherme Umsatzgesetz:

$$G(x) = \int_0^{x'} \frac{1}{f(x)} dx = kt = Ae^{-\frac{E_A}{RT}t} \quad (175)$$

Damit ist die Umsatzrate gegeben durch die Umkehrfunktion der Lösung der Differentialgleichung bzw. des Umsatzgesetzes:

$$x(t) = G^{-1}(t - t_0) \quad (176)$$

Und das Endprodukt als Differenz der normierten maximalen Konzentration und der Umsatzrate:

$$x_{pro}(t) = 1 - x(t) \quad (177)$$

Betrachtet man allerdings nicht die isothermen Bedingungen, sondern die nicht-isotherme Reaktionsrate erhält man durch Variablensubstitution für die temperaturabhängige Änderung der Konzentration:

$$\underbrace{\frac{dx}{dT}}_{\text{nicht-isotherme Reaktionsrate}} = \underbrace{\frac{dx}{dt}}_{\text{isotherme Reaktionsrate}} \underbrace{\frac{dt}{dT}}_{\text{Kehrwert der Heizrate } \beta} \quad (178)$$

Geht man von einer konstanten Heizrate  $\beta$  aus, folgt für die Differentialgleichung der zeitlichen Änderung der Konzentration bei nicht-isothermen Bedingungen:

$$\frac{dx(T)}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} f(x) = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_A}{RT}} f(x) \quad (179)$$

Die Lösung ist das nicht-isotherme Umsatzgesetz:

$$G(x) = \int_0^{x'} \frac{1}{f(x)} dx = \int_0^{T'} k(T) dT = \int_0^{T'} \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_A}{RT}} dT = \frac{A}{\beta} \cdot S(E_A, T) \quad (180)$$

Auch hier ergibt sich die Umsatzrate durch die Umkehrfunktion der Lösung des nicht-isothermen Umsatzgesetzes:

$$x(t) = G^{-1}(T) \quad (181)$$

Wie sich zeigt, benötigt man zur Lösung des nicht-isothermen Umsatzgesetzes immer das Integral des *Arrhenius-Gesetzes*  $S(E_A, T)$ , das keine analytische Lösung besitzt. Neben einer numerischen Integration kann man das Integral auch durch eine *semi-konvergente Reihe* annähern [194], wenn:

$$\frac{E_A}{RT} \gg 1: S(E_A, T) = T \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \sum_{n=1}^j n! (-1)^{n-1} \left(\frac{RT}{E_A}\right)^n \quad (182)$$

Oder:

$$\frac{E_A}{RT} \gg 1: S(E_A, T) = T \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} + \frac{E_A}{R} Ei\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (183)$$

Wobei  $Ei(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$  die Integraleponentialfunktion ist.

Eine Zusammenstellung möglicher Modellfunktionen  $f(x)$  ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Modellfunktionen basieren auf mechanistischen Annahmen für die Reaktion oder experimentellen Beobachtungen und wurden dann empirisch abgeleitet. Dabei bilden die Modellfunktionen bestimmte chemisch-physikalische Effekte ab, von denen folgende bei Feststoffreaktionen am häufigsten angewendet werden:

- Modelle n-ter Ordnung: Beschreiben die konzentrationsabhängige Änderung der Umsatzrate und werden durch die Reaktionsgleichung bestimmt.
- Potenzgesetze, *Avrami Modelle* [195][196]: Beschreiben die Keimbildung und das Keimwachstum und können bei Kristallisation, kristallographischen Übergängen, Zersetzung, Adsorption, Hydratation, etc. angewendet werden.
- Diffusionsgesetze, *Jander-Modelle* [197][198]: Beschreiben Reaktionen zwischen reagierenden Feststoffen, bei denen die Reaktanten durch eine Diffusionsschicht (Oxid) getrennt sind oder in verschiedenen Kristallgittern vorliegen.

Modell	$f(x)$	$G(x) = \int (dx/f(x))$
Avrami-Erofeev	$n(1-x)[- \ln(1-x)]^{1-1/n}$	$[- \ln(1-x)]^{1/n}$
Phasengrenzfläche	$n(1-x)^{1-1/n}$	$[1 - (1-x)^{1/n}]$
Eindimensionale Diffusion (Jander)	$1/2x$	$x^2$
Zweidimensionale Diffusion	$[- \ln(1-x)]^{-1}$	$[(1-x) \ln(1-x) + x]$
Dreidimensionale Diffusion (Jander)	$3/2[(1-x)^{1/3} - 1]^2$	$[1 - (1-x)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein Shrinking-core	$3/2[1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3}]$	$\ln [1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3}]$
Reaktion 0. Ordnung	1	$x$
Reaktion 1. Ordnung	$(1-x)$	$-\ln(1-x)$
Reaktion n-ter Ordnung	$(1-x)^n$	$-\ln(1-x)$ für $n = 1$ $\frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n}$ für $n \neq 1$

**Tabelle 3: Zusammenstellung der wichtigsten Reaktionsmodellfunktionen für Feststoff-Reaktionen.**

#### 4.3.2 TGA/DSC Auswerteverfahren

Zur Auswertung der durch Thermogravimetrie- und DSC-Messungen erhaltenen Messdaten mit der im vorherigen Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Modellbildung müssen die experimentellen Daten vorbehandelt werden. Hierzu zählt neben der eventuellen Gewichtung der Daten, der Abzug der Basislinie sowie die Entfaltung des Messsignals bei Verwendung massereicher Tiegel oder großer Einwaagen.

Gerade bei der Anwendung nicht-isothermer Verfahren kommt es zu Effekten durch das angewendete Temperaturprogramm. So gilt es zu beachten, dass mit steigender Heizrate eine chemische Reaktion zu höheren Temperaturen verschoben wird und auch die maximale Rate der Gewichtsänderung zunimmt. Allerdings ist die gesamte Gewichtsänderung heizratenunabhängig. Des Weiteren gilt, je größer die Aktivierungsenergie bzw., je kleiner der Vorfaktor desto mehr verschiebt sich die Reaktion zu höheren Temperaturen [199]. Auch der *kinetische Kompensationseffekt* muss bei der Auswertung berücksichtigt werden [184].

Die Auswertung selbst erfolgt über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate [200]. Die Residuenquadratsumme, die quadrierte Differenz aus aufbereitetem Messsignal und berechneter Modellfunktion der Konzentrationen, ist gegeben durch:

$$\chi^2 = \sum_t \left( c_{exp}(t) - c_{theo}(\vec{x}, t) \right)^2 \quad (184)$$

Die anschließend mittels globaler Minimierung unter Berücksichtigung der freien Parameter, präexponentieller Faktor und Aktivierungsenergie,  $\vec{x} = (Z, E_A)$  minimiert wird. Die Standardabweichung ist gegeben durch:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\chi^2}{p - m}} \quad (185)$$

Mit der Anzahl der Datenpunkte  $p$  und Anzahl der Fitparameter  $m$ .

### 4.3.3 Modellierung der Reaktionswärme

Die bei einer chemischen Reaktion umgewandelte chemische Energie in eine Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  [ $\text{J g}^{-1}$  oder  $\text{J mol}^{-1}$ ] entspricht dem Energieumsatz bei konstantem Druck. Nach dem *Satz von Hess* kann diese aus der Differenz der Bildungsenthalpien von Produkten und Edukten berechnet werden [201]:

$$\Delta H_R = \Delta_f H_{\text{Produkte}} - \Delta_f H_{\text{Edukte}} \quad (186)$$

Dabei ist die Reaktionsenthalpie für endotherme Reaktionen positiv ( $\Delta H_R > 0$ ) und für exotherme Reaktionen negativ ( $\Delta H_R < 0$ ). Die Bildungsenthalpien können umfangreichen Literaturwerken [202] entnommen werden oder durch die Methode von *Benson* abgeschätzt werden [203]. Allerdings ist die Reaktionsenthalpie druck- und temperaturabhängig, so dass nur Energiebilanzen verglichen werden können, wenn sie sich auf gleiche Bedingungen beziehen.

Will man die Reaktionsenthalpie bei unterschiedlichen Temperaturen berechnen ohne die Berücksichtigung von Phasenübergängen, ergibt sich die Enthalpieänderung zu:

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (187)$$

Mit der Wärmekapazität  $C_p$  [ $\text{J K}^{-1}$ ]. Die Änderung der Reaktionsenthalpie kann dann mit dem *Kirchhoff'schen Gesetz* berechnet werden [128]:

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_{k=1}^N \nu_k \cdot C_{m,k} dT \quad (188)$$

Mit der molaren Wärmekapazität der beteiligten Stoffe  $C_{m,k}$  ( $C_m = C_p/n$ ) [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ], gewichtet mit dem stöchiometrischen Faktor  $\nu_k$ .

Für eine detaillierte Berechnung von Reaktionsprodukten und Reaktionsenthalpien unter verschiedenen Umgebungsbedingungen und daraus ableitend adiabater Verbrennungstemperaturen bzw. Reaktionstemperaturen sind komplexere Berechnungsmethoden notwendig. Hierbei wird zunächst das chemische Gleichgewicht betrachtet, bei dem die äußerlich beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit (makroskopisch) null ist, mikroskopisch aber die Hin- und Rückreaktion gleich schnell ablaufen. Es handelt sich also nicht um ein statisches, sondern dynamisches Gleichgewicht. Die Reaktion läuft nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik so lange ab, bis die Gesamtentropie des Systems und der Umgebung maximiert ist, was bei einem isothermen und isobaren System gleichbedeutend mit der Minimierung der *Gibbs-Energie* ist [204].

Es gibt jedoch keine einfache Bewertungsmethode, um die Gleichgewichtszusammensetzung einer Verbrennungszone eines energiereichen Materials zu ermitteln. Die Gleichgewichtszusammensetzung ist von großer Bedeutung, da sie das mittlere Molekulargewicht der

Zusammensetzung bestimmt und schließlich die Berechnung der Verbrennungszonentemperatur ermöglicht. Um chemische Gleichgewichtszusammensetzungen zu erhalten, werden thermochemische Codes angewendet. Es muss jedoch beachtet werden, dass thermochemische Berechnungen als solche nichts über den Reaktionsmechanismus aussagen, da sie keine kinetischen Informationen berücksichtigen.

Hierzu werden in dieser Arbeit zwei Codes angewendet, das *EKVI-System* [118] und der *ICT-Thermodynamic Code* [205].

Das *EKVI-System* besteht aus einer Reihe verschiedener Computerprogramme und einer thermochemischen Datenbank, die für Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts in Systemen Verwendung findet, die aus reinen kondensierten Phasen und einer Gasphase bestehen [118]. Ursprünglich Ende der 1970er Jahre für Minicomputer unter dem Programmnamen EPCBN entwickelt, wurde 1983 eine erste Version für PCs erstellt. Das *EkviSyst-Datenbankprogramm* verwaltet die thermochemische Datenbank *EkviBase* und Benutzerdatenbanken. Es kann thermochemische Daten bearbeiten, Tabellen mit thermochemischen Daten und Stoffindizes drucken und kann zur Verfeinerung von Konstanten verwendet werden, die in Wärmekapazitätsausdrücken verwendet werden. *EkviBase* enthält Daten für 3000–4000 reine, kondensierte und gasförmige Spezies. *EkviCalc* funktioniert wie ein chemischer Reaktor bei einer bestimmten Temperatur, einem bestimmten Druck und bestimmten Mengen an Reaktanten. Es berechnet thermochemische Daten und die Stöchiometrie möglicher Produkte. Als Gleichgewichtsbedingung wird angenommen, dass die freie Energie des Systems minimal ist. Mathematisch entspricht dies der Ermittlung eines Minimums einer nichtlinearen Funktion mit Nebenbedingungen. Mit der *Lagrange-Methode* wird in einem iterativen Verfahren das Minimum einer Funktion mit Nebenbedingungen ermittelt. Daher wird eine Erweiterung rund um eine Schätzung der Mengen der Phasen und der chemischen Potentiale einer Reihe thermodynamischer Komponenten des Systems durchgeführt. Erste Schätzungen werden mithilfe einer speziell entwickelten Technik der linearen Programmierung erstellt. Die Phasenzusammenstellung wird mithilfe von *Simplex-Techniken* ausgewählt und überprüft. Eine optimierte Stöchiometrie der Komponenten reduziert den Rang der Gleichungsmatrix von  $c + p$  auf  $c + 1$ , wobei  $p$  die Anzahl der Phasen und  $c$  die Anzahl der thermodynamischen Komponenten ist. Berechnungen mit konstantem Volumen, können in einem iterativen Verfahren durchgeführt werden, bei dem der Druck variiert wird, bis das gewünschte Gasvolumen erreicht ist. Adiabatische Temperaturberechnungen werden auch in einem iterativen Verfahren durchgeführt, bei dem die Temperatur variiert wird, bis die Enthalpie des Systems mit der Anfangsenthalpie des nicht reagierten Systems bei 298,15 K übereinstimmt.

Der Ursprung des *ICT-Thermodynamic Codes* liegt im Jahr 1969. Damals entwickelte das *Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT* ein FORTRAN-Programm zur Berechnung chemischer Gleichgewichte, das in den folgenden Jahren erweitert und verbessert wurde [205]. Die ursprüngliche Version dieses Codes fand weite Verbreitung zur Leistungsberechnung von Treibstoffen. Der Code basiert auf einer von der *National Aeronautics and Space Administration (NASA)* entwickelten Methode [206][207]. Diese Methode verwendet Massenwirkungs- und Massenbilanzausdrücke, um chemische Gleichgewichte zu berechnen. Thermodynamische Gleichgewichte können sowohl für konstante Druckbedingungen als auch für konstante Volumenbedingungen berechnet werden. Es können bis zu 75 Reaktionsprodukte vorhanden sein, 40 davon können in flüssigem oder festem Zustand vorliegen. Zusätzlich zur idealen Zustandsgleichung kann die Virial-Zustandsgleichung verwendet werden, speziell für die Hochdruckbedingungen geschlossener Behälter und Schusswaffen. Durch Anwendung der Virial-Zustandsgleichung (einschließlich des zweiten und dritten Virialkoeffizienten) können Drücke berechnet werden, die nahe an den

experimentellen Werten liegen. Die Berechnung der Explosionswärme ist von besonderem Interesse, da die experimentelle Messung mit einer kalorimetrischen Bombe aufgrund hoher Temperaturen oder erosiver Reaktionsprodukte manchmal schwierig ist.

## 5 Charakterisierung der Partikel und Herstellung der Partikelsysteme

Nach dem im vorherigen Kapitel die Methodik zur Charakterisierung von Partikel und Partikelsysteme mit der dazu notwendigen Modellbildung beschrieben wurde, wird jetzt die Herstellung von Partikelsystemen und die experimentelle Bestimmung des Reaktionsverhaltens der verwendeten Partikel diskutiert. Hierbei werden die im vorherigen Kapitel diskutierten Methoden für die Charakterisierung eingesetzt.

### 5.1 Verwendete Materialien in Partikelform

In dieser Arbeit wurden vier verschiedene Thermitssysteme experimentell untersucht mit Aluminium und Titan als Brennstoff und Mangan(IV)-oxid und Kupfer(II)-oxid als Oxidator deren stöchiometrische Reaktionsgleichungen in der nachfolgenden Tabelle 4 angegeben sind.

Mischung	Vereinfachte Reaktionsgleichung	Stöchiometrische Mischung
Al/MnO <sub>2</sub>	$4Al + 3MnO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Mn$	Al: MnO <sub>2</sub> = 29,3: 70,7
Al/CuO	$2Al + 3CuO \rightarrow Al_2O_3 + 3Cu$	Al: CuO = 18,6: 81,4
Ti/MnO <sub>2</sub>	$Ti + MnO_2 \rightarrow TiO_2 + Mn$	Ti: MnO <sub>2</sub> = 35,6: 64,4
Ti/CuO	$Ti + 2CuO \rightarrow TiO_2 + 2Cu$	Ti: CuO = 23,3: 76,7

*Tabelle 4: Stöchiometrische Reaktionsgleichungen der untersuchten Systeme.*

Die Ausgangssubstanzen sind alle aus einer Bezugsquelle (ThermoFisher Scientific Inc., Tewksbury, Massachusetts, USA). Deren Angaben in der nächsten Tabelle 5 zusammengefasst sind.

Substanz	Symbol	Produkt-Nummer	Partikelgröße	Reinheit
Aluminium	Al	7429-90-5 / 11067	-325 Mesh Powder	99,5 %
Titan	Ti	7440-32-6 / 10386	-325 Mesh Powder	99 %
Mangan(IV)-oxid	MnO <sub>2</sub>	1313-13-9 / 42250	-325 Mesh Powder	99,9 %
Kupfer(II)-oxid	CuO	1317-38-0 / 12299	-325 Mesh Powder	97 %

*Tabelle 5: Zusammenfassung der Angaben zu den experimentell verwendeten Ausgangssubstanzen.*

### 5.2 Charakterisierung der verwendeten Partikel

Die verwendeten Materialien wurden mit den in Kapitel 4 angegebenen Methoden charakterisiert und deren Eigenschaften quantifiziert. Hierzu gehören die Partikelgrößenverteilung, REM-Aufnahmen zur Beurteilung von Partikelgröße und Morphologie sowie die Bestimmung der Oxidations- und Zersetzungskinetiken der Partikel. Die physikalischen Eigenschaften der Materialien sind in Tabelle 2 in Kapitel 4.2.1 angegeben.

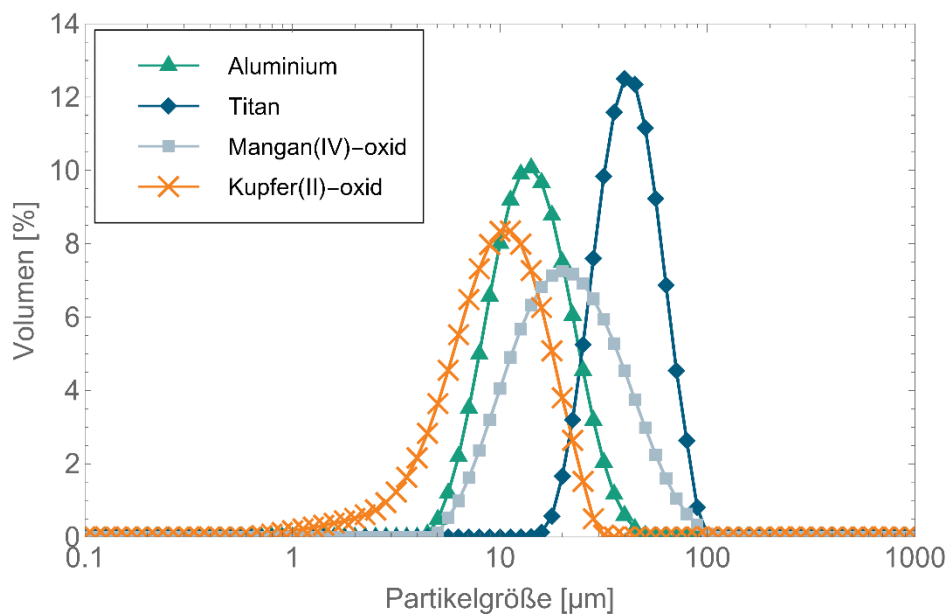
#### 5.2.1 Partikelgrößenverteilung und Morphologie

Die Partikelgrößenverteilungen der ausgewählten Partikel für die Herstellung der untersuchten Thermit-Modellsysteme sind in Abbildung 21 dargestellt. Nach DIN 13320 ist der ermittelte

Partikeldurchmesser  $d_{(0,5)}$  als mittlere Partikelgröße definiert [208]. Die Werte sind für die verschiedenen Komponenten zusammen mit dem Größenbereich in Tabelle 6 zusammengefasst.

Material	Formelzeichen	Mittlere Partikelgröße $d_{(0,5)}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Partikelgrößenbereich [ $\mu\text{m}$ ]
Aluminium	Al	11,833	0,7 - 650
Titan	Ti	43,825	15 - 120
Mangan(IV)-oxid	$\text{MnO}_2$	3,280	0,3 - 15
Kupfer(II)-oxid	$\text{CuO}$	9,162	0,65 - 35

**Tabelle 6: Zusammenfassung der wichtigsten Daten der Partikelgrößenverteilungen.**

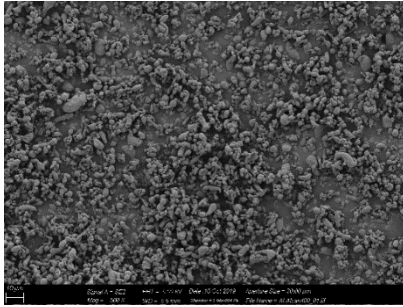


**Abbildung 21: Partikelgrößenverteilungen der eingesetzten Partikel.**

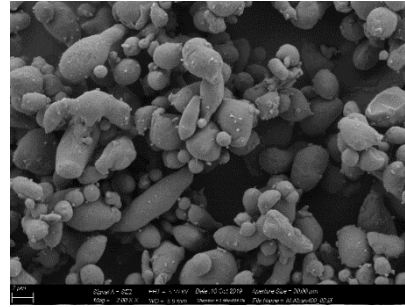
In Abbildung 22 sind REM-Aufnahmen bei jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen der ausgewählten Partikel abgebildet. Die Aluminiumpartikel zeigen hier eine sehr unregelmäßige Form und Partikelgröße von sphärisch bis stark elliptisch, makroskopisch vergleichbar mit Kies. Titan zeigt dem gegenüber nicht nur größere Partikel, sondern auch Bruchkanten mit stark unregelmäßiger Form, makroskopisch vergleichbar mit Schotter. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Metalloxiden. Während Mangan(IV)-oxid eher sphärische, teilweise agglomerierte Partikel mit nadelförmiger Oberflächenstruktur aufweist, zeigt sich beim Kupfer(II)-oxid wieder eine stark unregelmäßige Form mit stumpfwinkligen Partikeln. Auf die Bestimmung der dazugehörigen Irregularitäts-Parameter für die unterschiedlichen Partikel wurde verzichtet.



### Aluminium Al

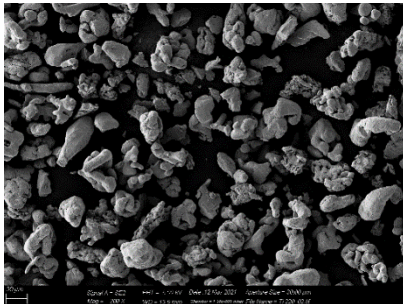


Vergrößerung 500

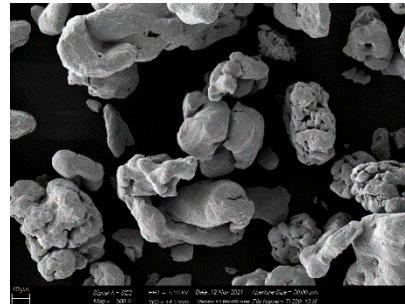


Vergrößerung 3000

### Titan Ti

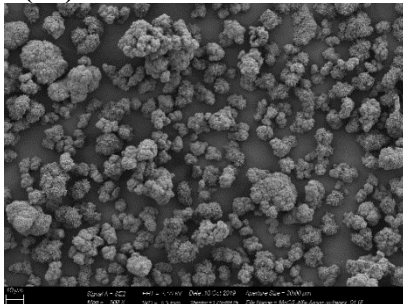


Vergrößerung 200

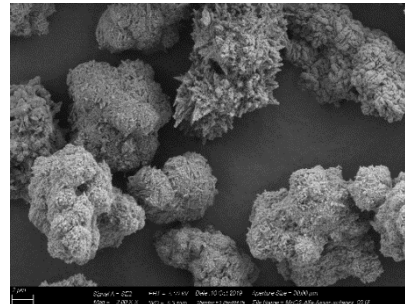


Vergrößerung 500

### Mangan(IV)-oxid MnO<sub>2</sub>

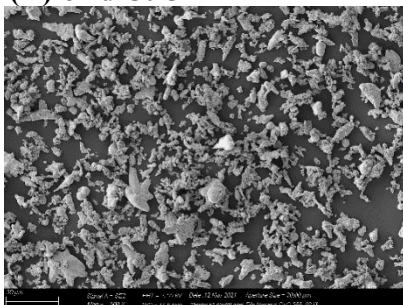


Vergrößerung 500

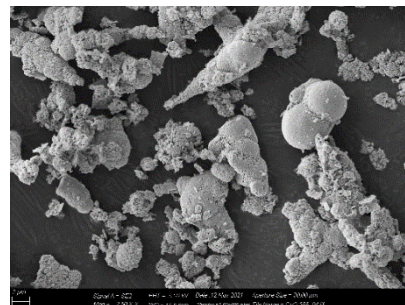


Vergrößerung 3000

### Kupfer(II)-oxid CuO



Vergrößerung 500



Vergrößerung 2500

**Abbildung 22: REM-Aufnahmen der eingesetzten Brennstoff- und Oxidator-Partikel.**

## 5.2.2 Die Oxidationskinetik von Aluminium (Al)

Die reaktionskinetischen Parameter der Oxidation von Aluminium zu Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden schon früher am *Fraunhofer ICT* untersucht und in verschiedenen Veröffentlichungen dokumentiert [209]. Darin wurde die langsame Oxidation von Aluminiumpartikeln

verschiedener Partikelgrößen in der Thermoanalyse untersucht. Die Partikel wiesen, wie alle Aluminiumpartikel, eine natürliche Passivierungsschicht von 2 – 4 nm auf, die in den Untersuchungen nicht weiter berücksichtigt wurde. Die Untersuchungen ergaben, dass die vollständige Oxidation der Partikel in zwei Schritten erfolgt. Im ersten Schritt wird eine Oxidschicht von 6 – 10 nm aus Kristalliten gleicher Größe unabhängig von der Partikelgröße aufgebaut. Bei diesem Prozess handelt es sich um eine chemisch kontrollierte Reaktion, die bei Partikel kleiner 1 µm ein Großteil des Aluminiums umsetzt. Der zweite Reaktionsschritt kombiniert einen Diffusionsprozess und eine chemische Reaktion und hängt von der Partikelgröße ab. Diese Reaktion findet umso langsamer statt, je größer die Partikel sind. Die kinetischen Parameter wurden durch ein *Shrinking-Core Modell*, das beide Schritte, chemische Reaktion und die Diffusion von Sauerstoff an den geschmolzenen Metallkern in sphärischen Partikeln, beschreibt, ermittelt [51]. Dabei wird angenommen, dass die Partikel eine monomodale Verteilung aufweisen, was wiederum als Erklärung für die weniger gute Übereinstimmung von Modell und Experiment herangezogen wird. Die Parameter werden durch Anpassen des Modells an TG-Kurven ermittelt, die nicht-isotherm unter Luft bei verschiedenen Heizraten gemessen wurden. Dabei wurden die in Tabelle 7 zusammengestellten reaktionskinetischen Parameter bestimmt. Die Größe der Aktivierungsenergien von Kinetik und Diffusion unterscheiden sich dabei kaum, was den Rückschluss zulässt, dass die chemische Kinetik durch die Diffusion beeinflusst ist.

Messparameter	Modell	Kinetische Parameter	Wert
5 K/min; in synthetische Luft	Schrumpfender Feststoffkern ( <i>Shrinking-Core</i> )	Vorfaktor chem. Reaktion $\log Z_k$ [s <sup>-1</sup> ]	11,8549
		Aktivierungsenergie chem. Reaktion $E_k$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	239,195
		Vorfaktor Diffusion $\log Z_D$ [s <sup>-1</sup> ]	4,315
		Aktivierungsenergie Diffusion $E_D$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	242,263

**Tabelle 7: Reaktionskinetische Parameter bestimmt mittels Shrinking-Core Modell für den ersten Reaktionsschritt zwischen 750 und 900 K der Oxidation von Aluminium nach [209].**

### 5.2.3 Die Oxidationskinetik von Titan (Ti)

Die Oxidation von Titanpartikeln in Luft wurde ebenfalls schon von verschiedenen Autoren untersucht mit dem Ergebnis, dass die Oxidation in verschiedenen Temperaturbereichen unterschiedlichen, kinetischen Modellen folgt [210]. Frühere Untersuchungen am *Fraunhofer ICT* zeigen, dass unter der Annahme von monomodalen Partikeln mit Größen von 5 und 20 µm ein 3-dimensionales *Jander-Modell* für Diffusion, zu guten Ergebnissen für die kinetischen Parameter führt [211]. Das verwendete Modell ist eine 3-dimensionale Entsprechung der 1-dimensionalen *Jander-Gleichung*. Die Gleichung beschreibt die Diffusion als geschwindigkeits-bestimmenden Schritt der Reaktion in einer Produktschicht (hier als TiO<sub>2</sub> angenommen) in sphärischen Partikeln bei der die chemische Reaktion als augenblicklich stattfindend angenommen wird. Dabei diffundiert der Sauerstoff in die Partikel. Weiter wird angenommen, dass die Reaktionsrate des Diffusionsprozesses der *Arrhenius-Gleichung* folgt. Abschließend kann der präexponentielle Faktor durch Multiplikation mit der Oberfläche des Partikels bzw. dem Volumen  $a^{2/3}$ , in einen Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden. Neben den nicht-isothermen Untersuchungen wurden auch isotherme Messungen durchgeführt

mit ähnlichen Ergebnissen für die Aktivierungsenergie und den Diffusionskoeffizienten. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst.

Messparameter	Modell	Kinetische Parameter	Wert
Heizrate 2, 5, 10 K/min (gemeinsame Anpassung); in synthetische Luft	<i>Jander Modell Diffusion</i>	<i>3D für</i> Vorfaktor [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]	$6,1 \cdot 10^{-3}$
		Aktivierungsenergie $E_A$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	189
Isotherme Untersuchungen bei 923 K; in synthetische Luft	<i>Jander Modell Diffusion</i>	<i>3D für</i> Vorfaktor [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]	$4,7 \cdot 10^{-3}$
		Aktivierungsenergie $E_A$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	182,4

**Tabelle 8: Reaktionskinetische Parameter bestimmt mittels Jander-3D Modell für die Oxidation von Titan zwischen 323 und 1473 K für nicht-isotherme Untersuchungen und isotherme Untersuchungen bei 923 K nach [211].**

#### 5.2.4 Die Zersetzungskinetik von Mangan(IV)-oxid ( $\text{MnO}_2$ )

Als Parameter für das Modell soll die Zersetzungskinetik von Mangan(IV)-oxid mit einer festen Reaktionsordnung dargestellt werden. Auch wenn die Anpassung einer Reaktion 1. Ordnung nicht die besten Ergebnisse liefert, sind sie für die Modellierung doch ausreichend. Die TG-Messungen wurden bei vier verschiedenen Heizraten (5, 10, 15, 20 K/min) in Stickstoff durchgeführt. Die Zersetzung findet dann in zwei Stufen statt, denen sich folgende Reaktionsgleichungen zuordnen lassen:

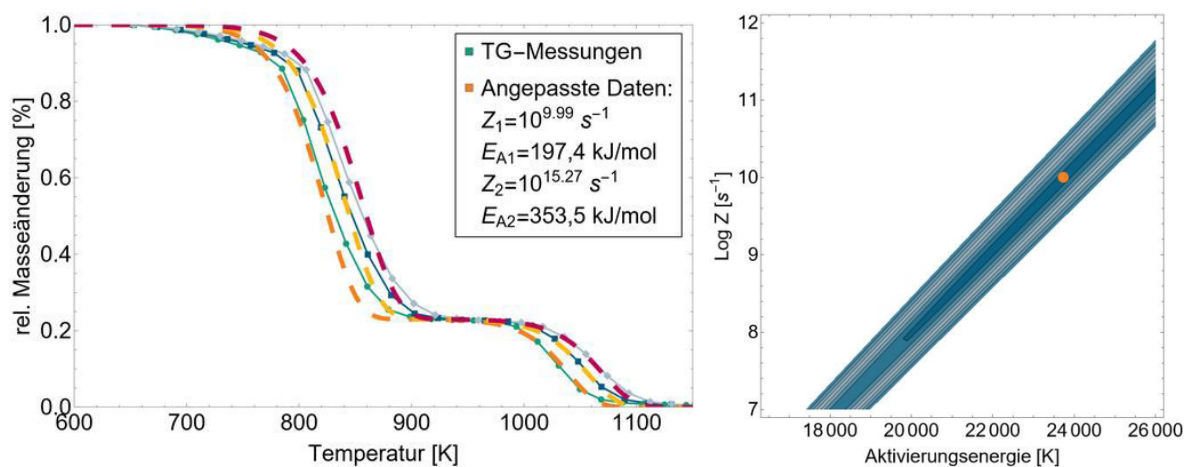
Stufe 1:  $4\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  9,2 % Masseverlust

Stufe 2:  $6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  3,4 % Masseverlust

Für die Auswertung der Daten wurden beide Stufen gemeinsam mit einer Reaktion 1. Ordnung betrachtet und drei Heizraten (5, 10 und 20 K/min) für die Auswertung herangezogen. Es wurden die Parameter Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor angepasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt und in Tabelle 9 zusammenstellt. In Abbildung 23 ist außerdem ein Ausschnitt der Fehlerellipse mit dem 1-Sigma-Bereich dargestellt. Hier zeigt sich, dass die ermittelten Werte in diesem Fehlerbereich liegen und eine gute Übereinstimmung zeigen. Die Fehlerellipse ergibt sich durch die Anpassung einer Exponentialfunktion und zeigt alle gleichwertigen Anpassungsparameterpaare auf. Dies wird auch als *kinetischer Kompensationseffekt* bezeichnet [184].

Messparameter	Modell	Kinetische Parameter	Wert
1. Stufe; Heizrate 5, 10, 20 K/min (gemeinsame Anpassung); in Stickstoff		Vorfaktor [ $s^{-1}$ ]	$10^{10}$
	Reaktion 1. Ordnung	Aktivierungsenergie $E_A$ [kJ/mol]	193,2
2. Stufe; Heizrate 5, 10, 20 K/min (gemeinsame Anpassung); in Stickstoff	Reaktion 1. Ordnung	Vorfaktor [ $s^{-1}$ ]	$10^{15,3}$
		Aktivierungsenergie $E_A$ [kJ/mol]	345,9

**Tabelle 9: Ermittelte kinetische Parameter für die zweistufige Zersetzung von  $MnO_2$  aus der Thermoanalyse.**



**Abbildung 23: Zersetzung von  $MnO_2$  bei konstanter Aufheizung mit drei verschiedenen Heizraten (5, 10 und 20 K/min) in der Thermoanalyse mit gleichzeitig angepasster zweistufiger Kinetik 1. Ordnung (links). Fehlerellipse mit eingetragenem Parametersatz für die 1. Stufe bei Auswertung der Heizraten 5, 10 und 20 K/min.**

Die Oxidation von Mangan und die Zersetzung von Mangan(IV)-oxid wurde auch in [212][2] detailliert untersucht. Darin wurden verschiedene Modelle an TG-Messungen angepasst, anhand ihrer Fehlerabweichung verglichen und dann das best-passende Modell ausgewählt. Für die Zersetzung von Mangan(IV)-oxid wurden drei Modelle getestet, eine Reaktion 1. Ordnung, eine Reaktion n. Ordnung und das Modell von *Avrami-Erofeev*.

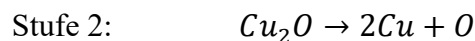
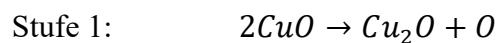
Für die Auswertung der Daten wurden die beiden Zersetzungsstufen getrennt betrachtet, alle vier gemessenen Heizraten herangezogen und die Parameter Aktivierungsenergie, präexponentieller Faktor und Reaktionsordnung angepasst. Als Ergebnis zeigt sich, dass für die erste Zersetzungsstufe eine Reaktion n. Ordnung oder das Modell von *Avrami-Erofeev* die beste Anpassung liefert. Die zweite Reaktionsstufe kann durch alle drei Modelle gut wiedergegeben werden. Wobei die Exponenten für die Reaktionsmodelle n. Ordnung und *Avrami-Erofeev* annähernd 1 sind, was wiederum einer Reaktion 1. Ordnung entspricht. Im Gegensatz dazu, liefert die Auswertung von XRD-Messungen für beide Stufen eine Reaktion 1. Ordnung. Die Unterschiede können allerdings qualitativ erklärt werden. Die ermittelten kinetischen Parameter mit dem Reaktionsmodell n. Ordnung für die Zersetzung von Mangan(IV)-oxid sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Messparameter	Modell	Kinetische Parameter	Wert
1. Stufe; Heizrate 2, 5, 10 K/min (gemeinsame Anpassung); in Stickstoff	Reaktion n. Ordnung (n=2,18)	Vorfaktor [ $s^{-1}$ ]	$10^{17,1}$
		Aktivierungsenergie $E_A$ [ $kJ\ mol^{-1}$ ]	303,81
2. Stufe; Heizrate 2, 5, 10 K/min (gemeinsame Anpassung); in Stickstoff	Reaktion n. Ordnung (n=1,21)	Vorfaktor [ $s^{-1}$ ]	$10^{18,01}$
		Aktivierungsenergie $E_A$ [ $kJ\ mol^{-1}$ ]	405,62

**Tabelle 10: Reaktionskinetische Parameter der Zersetzungsreaktion von Mangan(IV)-oxid  $MnO_2$  [2] für eine Reaktion n. Ordnung.**

### 5.2.5 Zersetzungskinetik Kupfer(II)-oxid (CuO)

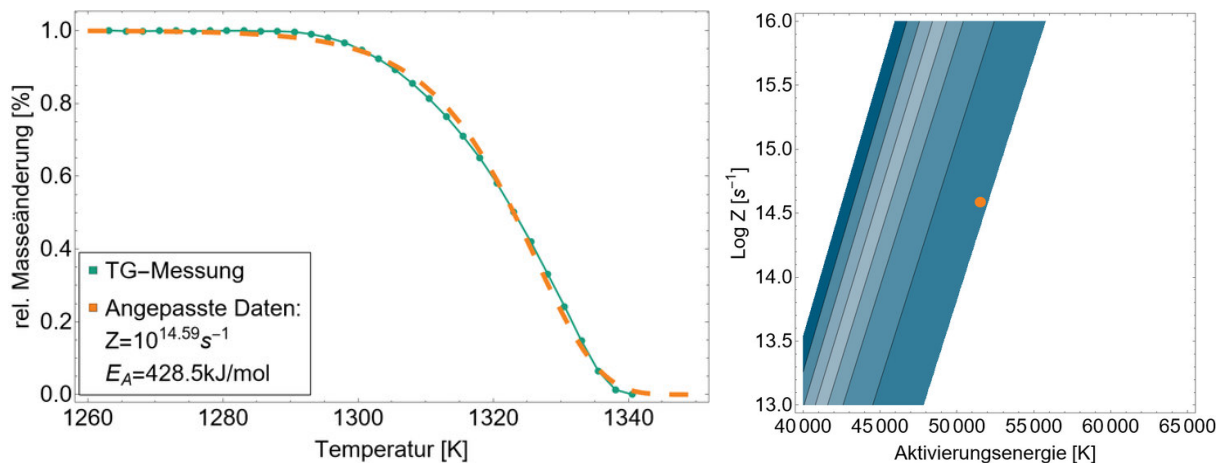
Als Parameter für das Modell soll die Zersetzungskinetik von Kupfer(II)-oxid mit dem kinetischen Modell von *Avrami-Erofeev* 3.Ordnung modelliert werden. Dies hat sich als am besten passendes Modell, anhand der geringsten Fehleranpassung, herausgestellt. Für Kupfer(II)-oxid wurde nur eine TG-Messung bei einer Heizrate von 10 K/min in Luft durchgeführt. Das Kupfer(II)-oxid beginnt sich bei einer Temperatur von 1280 K zu zersetzen und den Sauerstoff abzuspalten. Bis zu einer Temperatur von 1340 K ist der erste Reaktionsschritt abgeschlossen. Die Zersetzung findet in zwei Stufen statt, denen sich folgende Reaktionsgleichungen zuordnen lassen:



Die zweite Stufe kann allerdings nicht mehr beobachtet werden, da der Temperaturbereich des Thermoanalysegeräts nicht ausreicht.

Bei der Auswertung der Daten wurden die Parameter Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor für die erste Zersetzungsstufe angepasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt und in Tabelle 11 zusammengestellt. Auch hier ist in Abbildung 24 ein Ausschnitt der Fehlerellipse mit dem 1-Sigma-Bereich dargestellt (blauer Bereich) und es zeigt sich, dass die ermittelten Werte (orange) in diesem Fehlerbereich liegen und eine gute Übereinstimmung zeigen.





**Abbildung 24:** Zersetzung von CuO bei konstanter Aufheizung mit einer Heizrate von 10 K/min in der Thermoanalyse angepasster mit einer Kinetik 3. Ordnung nach Avrami-Erofeev (links). Fehlerellipse mit eingetragenen Parametersatz für die Auswertung einer Heizrate.

Messparameter	Modell	Kinetische Parameter	Wert
Heizrate 10 K/min; in synthetische Luft	Avrami-Erofeev	Vorfaktor [ $s^{-1}$ ]	$10^{14,75}$
		Aktivierungsenergie $E_A$ [ $kJ mol^{-1}$ ]	428,539

**Tabelle 11:** Reaktionskinetische Parameter der Zersetzungsreaktion von Kupfer(II)-oxid CuO.

Neben der Oxidation von Kupfer zu Kupfer(II)-oxid, die schon intensiv untersucht wurde [3], wurde auch die Zersetzung von Kupfer(II)-oxid im Zusammenhang mit ersten Modellrechnungen vorgestellt [1]. Darin wird eine thermogravimetrische Messung an Kupferpartikeln zur Bestimmung der chemischen Reaktionskinetik gezeigt. Beide Untersuchungen, die Oxidation von Kupfer, deren mittlere Partikelgröße 20  $\mu m$  betrug, und die anschließende Zersetzung des entstandenen Kupfer(II)-oxids, wurden in einer Messung bestimmt. Die TG-Messung und die DSC-Messung wurden parallel mit einer Heizrate von 10 K/min in synthetischer Luft durchgeführt.

Für die erste Stufe der Reaktion wurden auch hier das Modell von Avrami-Erofeev 3. Ordnung an die Messung mit der geringsten Fehlerabweichung angepasst. Mit den gleichen kinetischen Parametern wie sie in Tabelle 11 aufgeführt sind.

## 5.3 Herstellung der Partikelmischungen

### 5.3.1 Herstellungsmethode und Probenpräparation

Zur Herstellung der Partikelmischungen werden die Anteile der ausgewählten Systeme gemäß der gewünschten Stöchiometrie in einer LDPE (Low Density Polyethylen)-Flasche mit Nennvolumen 500 ml eingewogen und in einem Taumelmischer (Inversina, Bioengineering AG, Schweiz) für 20 Minuten gemischt. Die Gesamteinwaage lag meist bei 100 g, so dass die LDPE-Flasche maximal zur Hälfte gefüllt war.

Anschließend wurden die Proben für die Charakterisierung und die Abbranduntersuchungen präpariert. Für die Charakterisierungsmethoden, für die gepresste Formkörper notwendig

waren, wurden Tabletten mit 6 mm Durchmesser, 5 mm Höhe und einer Porosität von ca. 0,3 in einer Exzenterpresse (Typ Korsch EK 0, Korsch AG, Deutschland) gepresst. Ein exemplarisches Foto eines Presslings und einer untersuchten Mischung ist in Abbildung 25 zu sehen.



**Abbildung 25: Beispiel einer hergestellten Probe Aluminium/Kupfer(II)-oxid (20:80) als Tablette (links) und als Schüttung (rechts).**

Für die Abbranduntersuchungen wurden die Proben als Schüttung vorbereitet, die dann in ein Mini-Reagenzglas eingefüllt wurden. Dabei wurde darauf geachtet, dass immer die gleiche Schüttdichte erreicht wurde mit einer Porosität von  $\phi = 0,4 \pm 0,05$ .

Bei den verschiedenen untersuchten Systemen wurde der Einfluss der Stöchiometrie auf die Abbrandgeschwindigkeit untersucht. Hierzu wurden von den Systemen verschiedene Stöchiometrien hergestellt. Diese sind für Aluminium/Kupfer(II)-oxid und Aluminium/Mangan(IV)-oxid in Tabelle 12, sowie für Titan/Kupfer(II)-oxid und Titan/Mangan(IV)-oxid in Tabelle 13 aufgelistet.

Material	Konzentration in Gew.-%										
Al	5	8	13	19	24	30	40	50	55	63	70
CuO	95	92	87	81	76	70	60	50	45	37	30
Massen- äquivalenz- verhältnis Ø	0.22	0.37	0.64	1	1.35	1.83	2.84	4.26	5.21	7.26	9.95
Stöchiometrie- verhältnis	überstöchiometrisch (Brennstoffarm)			stöc hio- metr isch	unterstöchiometrisch (Brennstoffreich)						
Al	10	15	20	25	27	29	32	35	40	50	60
MnO <sub>2</sub>	90	85	80	75	73	71	68	65	60	50	40
Massen- äquivalenz- verhältnis Ø	0,27	0,43	0,61	0,82	0,91	1	1,15	1,32	1,63	2,45	3,67
Stöchiometrie- verhältnis	überstöchiometrisch (Brennstoffarm)					stöc hio- metr isch	unterstöchiometrisch (Brennstoffreich)				

**Tabelle 12: Hergestellte Mischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen für die Abbranduntersuchungen von Al/CuO und Al/MnO<sub>2</sub>.**



Material	Konzentration in Gew.-%										
Ti	10	15	20	23	25	30	35	40	50	60	
CuO	90	85	80	77	75	70	65	60	50	40	
Massen- äquivalenz- verhältnis Ø	0,37	0,59	0,84	1	1,12	1,43	1,81	2,23	3,35	5,02	
Stöchio- metrie- verhältnis	überstöchiometrisch (Brennstoffarm)			stöchiometrisch	unterstöchiometrisch (Brennstoffreich)						
Ti	20	25	30	33	36	39	42	45	50	60	70
MnO <sub>2</sub>	80	75	70	67	64	61	58	55	50	40	30
Massen- äquivalenz- verhältnis Ø	0,51	0,68	0,87	1	1,1	1,25	1,47	1,66	2,03	3,05	4,74
Stöchio- metrie- verhältnis	überstöchiometrisch (Brennstoffarm)			stöchiometrisch	unterstöchiometrisch (Brennstoffreich)						

**Tabelle 13: Hergestellte Mischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen für die Abbranduntersuchungen von Ti/CuO und Ti/MnO<sub>2</sub>.**

### 5.3.2 Sicherheitstechnische Eigenschaften der Partikelmischungen

Um die Empfindlichkeit von Materialien zu beurteilen, haben sich bei der Untersuchung energetischer Materialien drei Messgrößen entwickelt und als äußerst hilfreich dargestellt. Dazu zählen:

- Schlagempfindlichkeit
- Reibempfindlichkeit
- Empfindlichkeit gegen elektrostatische Entladung

Die Schlagempfindlichkeit macht eine Aussage über die Schlagenergie  $E_{\text{impact}} \sim m \cdot h$  [N m], die notwendig ist, um bei der Hälfte der durchgeführten Versuche eine Reaktion des untersuchten Materials auszulösen [213]. Hierzu wird der BAM-Fallhammer verwendet in Übereinstimmung mit der UN Test Series 3 (a) (ii) [214].

Die Reibempfindlichkeit gibt Auskunft über die Reaktionsfähigkeit einer Probe gegenüber Reibbeanspruchung. Sie wird in Übereinstimmung mit der UN Test Series 3 (a) (i) mit der BAM-Reibapparatur gemessen und in [N] angegeben [213][214].

Die Empfindlichkeit gegen elektrostatische Entladung ist eine neuere Entwicklung [215]. Bei den pyrotechnischen Mischungen zeigen hauptsächlich nanoskalige Materialien eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung aufgrund der erhöhten Reaktivität [216]. In der Literatur wurde darauf hingewiesen, dass bei den hier verwendeten mikrometergroßen Partikeln keine Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung zu erwarten ist [217][218]. Deshalb wurde sie hier nicht gemessen, aber gerade bei den Metallpartikeln ist eine Empfindlichkeit nicht auszuschließen.

In der nachfolgenden Tabelle 14 sind die Empfindlichkeiten der untersuchten Thermitmischungen gegenüber Reib- und Schlagbeanspruchung aufgelistet. Aufgrund der Messergebnisse kann man sagen, dass keines der eingesetzten Systeme eine erhöhte Empfindlichkeit aufweist und sie als Reib- und Schlag-unempfindlich eingestuft werden können.

Material	Hammer- gewicht [kg]	Fallhöhe [m]	Schlag- empfind- lichkeit [Nm]	Ergebnis Positiv / Negativ	Reib- empfind- lichkeit [N]	Ergebnis Positiv / Negativ
Al/MnO <sub>2</sub>	10	0,5	50	0/6	360	0/6
Al/CuO	10	0,5	50	0/6	360	0/6
Ti/MnO <sub>2</sub>	10	0,5	50	0/6	360	0/6
Ti/CuO	10	0,5	50	0/6	360	0/6

**Tabelle 14: Reib-/Schlagempfindlichkeiten der stöchiometrischen Mischungen.**

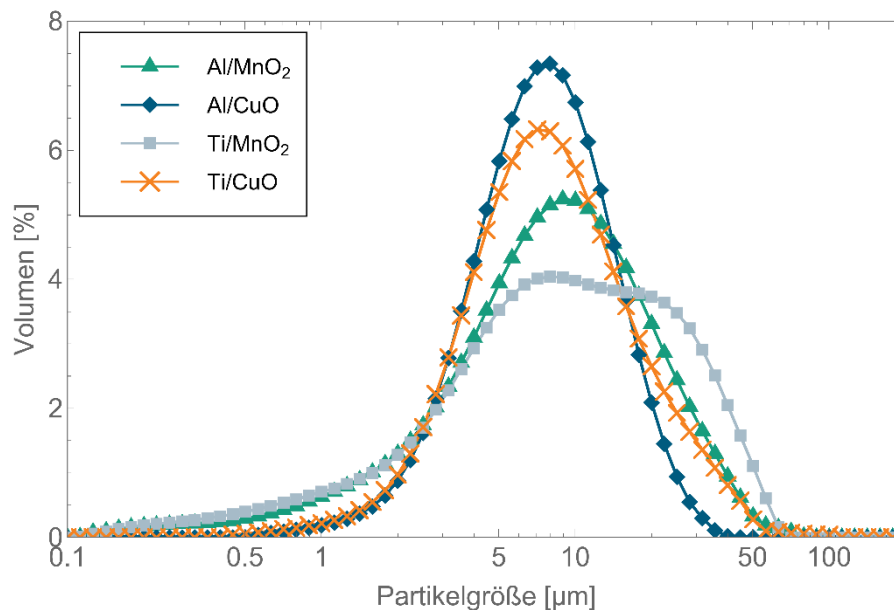
## 5.4 Charakterisierung der Partikelmischungen

### 5.4.1 Partikelgrößenverteilung

Neben den Ausgangsstoffen Aluminium, Titan, Kupfer(II)-oxid und Mangan(IV)-oxid wurden auch die Partikelgrößenverteilungen der hergestellten Mischungen mittels der in Kapitel 14.1 beschriebenen Methode bestimmt. Die Partikelverteilungen sind in Abbildung 26 dargestellt. Die Partikelgrößenverteilungen der hergestellten Mischungen sind eine Superposition der Partikelgrößenverteilungen der Einzelkomponenten deren Verteilungen in Abbildung 21 abgebildet sind. Nach DIN 13320 ist der ermittelte Partikeldurchmesser  $d_{(0,5)}$  als mittlere Partikelgröße definiert [208]. Die Werte sind für die stöchiometrischen Mischungen zusammen mit den Größenbereichen in Tabelle 15 zusammengefasst.

Material	Mittlere Partikelgröße $d_{(0,5)}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Partikelgrößenbereich [ $\mu\text{m}$ ]
Al/MnO <sub>2</sub>	8,708	0,126 – 89,337
Al/CuO	7,867	0,632 – 44,774
Ti/MnO <sub>2</sub>	9,519	0,126 – 70,963
Ti/CuO	8,222	0,399 – 112,468

**Tabelle 15: Zusammenfassung der wichtigsten Daten der Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Partikelmischungen.**



**Abbildung 26: Partikelgrößenverteilung der Ausgangsmaterialien und der hergestellten Mischungen.**

## 5.4.2 Mischgüte

Die Mischgüte hat im Vergleich zu der Partikelgrößenverteilung der verwendeten Komponenten nur einen untergeordneten Einfluss auf die Abbrandeigenschaften der Mischungen [219]. Des Weiteren wurde in Kapitel 14.2 gezeigt, dass schon kurze Mischzeiten eine gute Durchmischung liefern und die Werte der Mischgüte nur um wenige Prozent schwanken. Deshalb wurde auf die Bestimmung der Mischgüte aller Mischungen verzichtet.

## 5.4.3 Dichte

Die Dichte der eingesetzten Komponenten wurden experimentell mittels Gaspyknometrie bestimmt (siehe Kapitel 14.3). Die experimentell bestimmten Werte sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Komponente	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Masse [g]	Volumen [cm <sup>3</sup> ]	Literaturwert Dichte [g/ cm <sup>3</sup> ]
Al	2.715	11.0888	4.084	2,70 [157]
Ti	4,539	16,0902	3,545	4,50 [158]
MnO <sub>2</sub>	4.989	17.5898	3.526	5,08 [161]
CuO	5,617	18,0630	3,216	6,31 [161]

**Tabelle 16: Mittels Gaspyknometer bestimmte Dichte der eingesetzten Komponenten.**

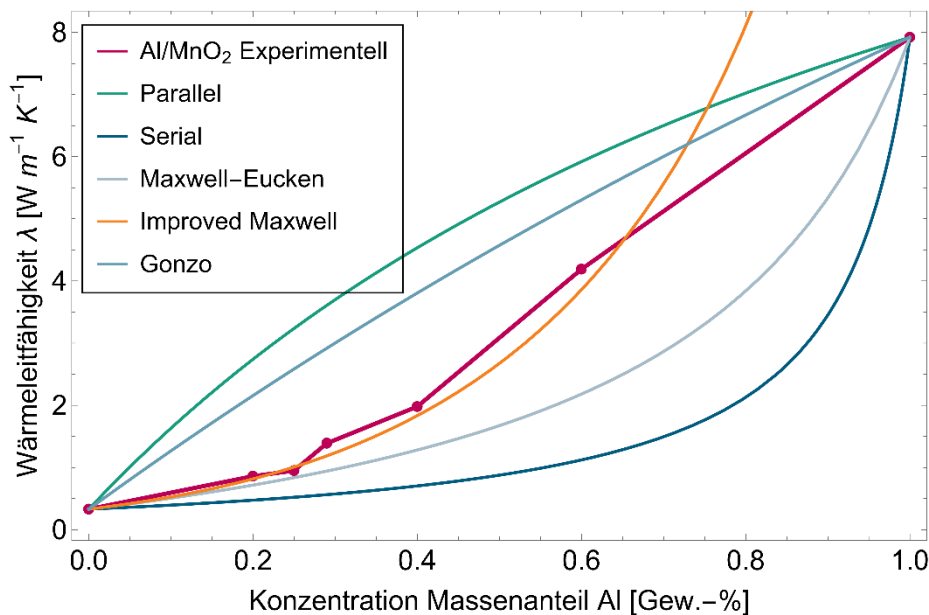
Die bestimmten Dichten stimmen mit geringen Abweichungen mit den gefundenen Literaturwerten (Tabelle 2) überein. Die Dichten der verschiedenen Zusammensetzungen wurden anhand der Masseanteile berechnet.

## 5.4.4 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wurde experimentell von dem Beispielsystem Aluminium/Mangan(IV)-oxid mit verschiedenen Zusammensetzungen (Massenanteile: 20/80, 25/75, 29/71, 40/60, 60/40 sowie 100/0 und 0/100 Gew.-%) mit dem in Kapitel 14.3

beschriebenen *transienten Hot-Bridge Verfahren* bestimmt. Dazu wurden aus den unterschiedlichen Mischungen jeweils zwei Tabletten mit einer Laborpresse gepresst zwischen denen der Sensor mit einem Anpressdruck von 1,2 Nm platziert wurde. Die Messwerte sind zusammen mit möglichen Modellen in Abbildung 27 aufgetragen. Wie man sieht, sind die gemessenen Werte für die Wärmeleitfähigkeit für die gepressten Partikelschüttungen um Größenordnungen geringer als die für das Grundmaterial. Bei dem reinen Mangan(IV)-oxid kann der Unterschied durch die Porosität oder die zu geringe Auflagefläche des Sensors erklärt werden. Im Fall des reinen Aluminiums kann die Passivierungsschicht der Partikel aus Aluminiumoxid mit wesentlich geringerer Wärmeleitfähigkeit eine Rolle spielen.

Der Vergleich zwischen den gemessenen Wärmeleitfähigkeiten der Partikelschüttungen und den in Kapitel 4.2.2 diskutierten Modellen zeigt die beste Übereinstimmung für das *Improved Maxwell Modell*.

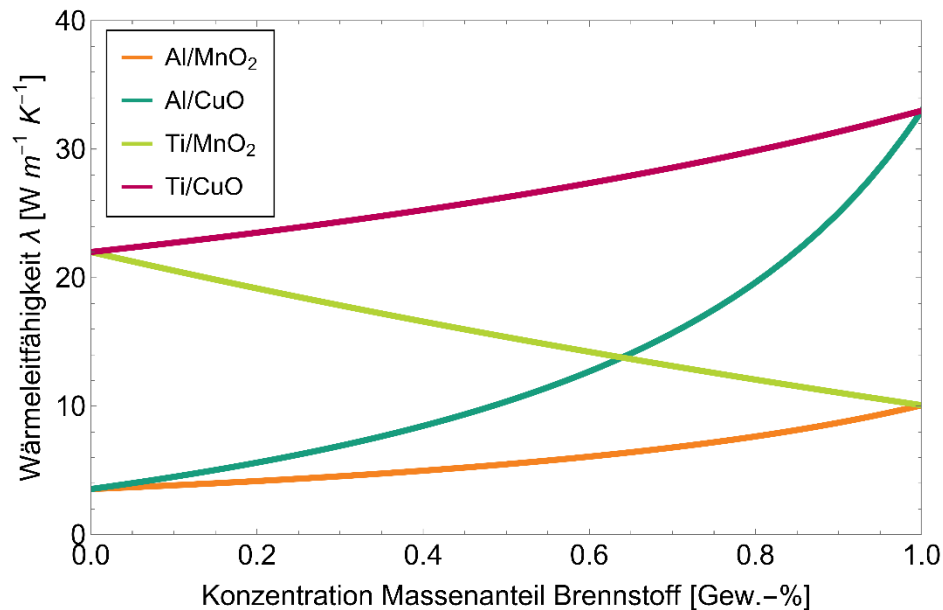


**Abbildung 27: Experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit von Aluminium/Mangan(IV)-oxid abhängig von der Brennstoffkonzentration im Vergleich zu verschiedenen Modellen.**

Dieses Modell soll auch als Grundlage für die anderen eingesetzten Partikelmischungen verwendet werden unter Verwendung experimentell gemessener Wärmeleitfähigkeiten der Partikelschüttungen der Reinstoffe. Diese sind in Tabelle 17 aufgeführt. Für Titan und Kupfer(II)-oxid konnten keine Presslinge hergestellt werden so dass hier die Literaturwerte für die Modellierung verwendet wurden. Die damit berechneten Wärmeleitfähigkeiten sind dann in Abbildung 28 für die verschiedenen Mischungen und Konzentrationsverhältnisse dargestellt.

Material	Wärmeleitfähigkeit [W/(m K)]	Literaturwert [W/(m K)]
Al	3,5515	235 [157]
Ti	-	22 [158]
MnO <sub>2</sub>	10,0768	21 [162]
CuO	-	33 [163]

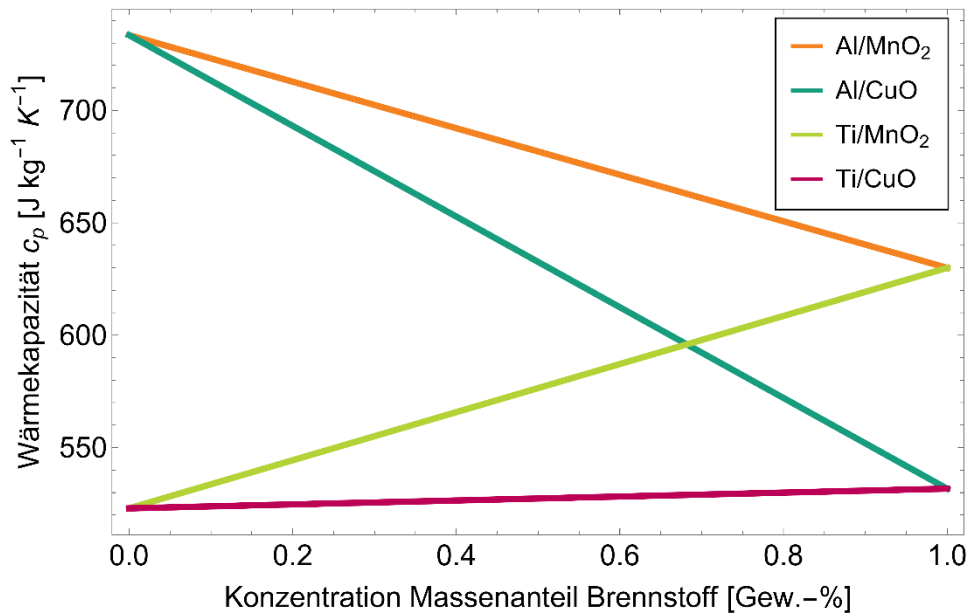
**Tabelle 17: Experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeiten von Partikelschüttungen der Reinstoffe im Vergleich zu den Literaturwerten.**



**Abbildung 28: Modellierte Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Thermitmischungen abhängig von der Brennstoffkonzentration.**

### 5.4.5 Wärmekapazität

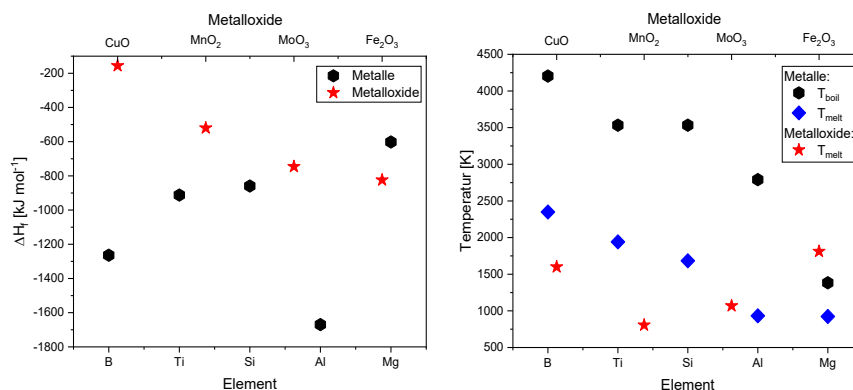
Die Bestimmung der Wärmekapazität kann über die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit mittels des *transienten Hot-Bridge Verfahrens* und der ermittelten Dichte berechnet werden. Dies wurde in Kapitel 14.3 erläutert. Jedoch erfordert der dafür verwendete Sensor sehr große Probenmengen, die mit den verwendeten Mischungen nicht realisierbar waren. Deshalb werden die Wärmekapazitäten nach dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Modell mit den Literaturwerten (Kapitel 4.2.1) für die Feststoffe berechnet. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Abbildung 29 für alle untersuchten Mischungen aufgetragen.



**Abbildung 29: Modellierte Wärmekapazität als Funktion der Brennstoffkonzentration für die untersuchten Thermitmischungen.**

#### 5.4.6 Weitere thermodynamische Parameter

In der nachfolgenden Abbildung 30 sind die thermodynamischen Parameter, die in dem Modell nicht berücksichtigt werden, gegenübergestellt. Das sind die Bildungswärme sowie die Schmelz- und Siedepunkte, auch weiterer ausgewählter Metalle und Metalloxide. Betrachtet man die Werte, erkennt man, wie zu erwarten, keine Systematik bei den verschiedenen Parametern, da diese von verschiedenen chemisch-physikalischen Elementeigenschaften abhängig sind. Diese Parameter sind durch die jeweils verwendete Komponente für die daraus hergestellte Partikelmischung fest vorgegeben. Damit lässt sich der Einfluss der Parameter auf die untersuchte Systemeigenschaft Abbrandgeschwindigkeit nur schwer quantifizieren, da sie nicht unabhängig voneinander veränderbar sind. Allerdings zeigen die späteren Modellrechnungen ohne Berücksichtigung dieser Parameter durch ihre gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, dass diese Parameter auf die Abbrandgeschwindigkeit keinen oder nur einen geringen Einfluss haben können.



**Abbildung 30: Bildungswärme verschiedener Metalloxide und Metalle zur Bildung deren Oxids im Vergleich (links). Schmelz- und Siedepunkte verschiedener Metalle und Metalloxide im Vergleich (rechts).**

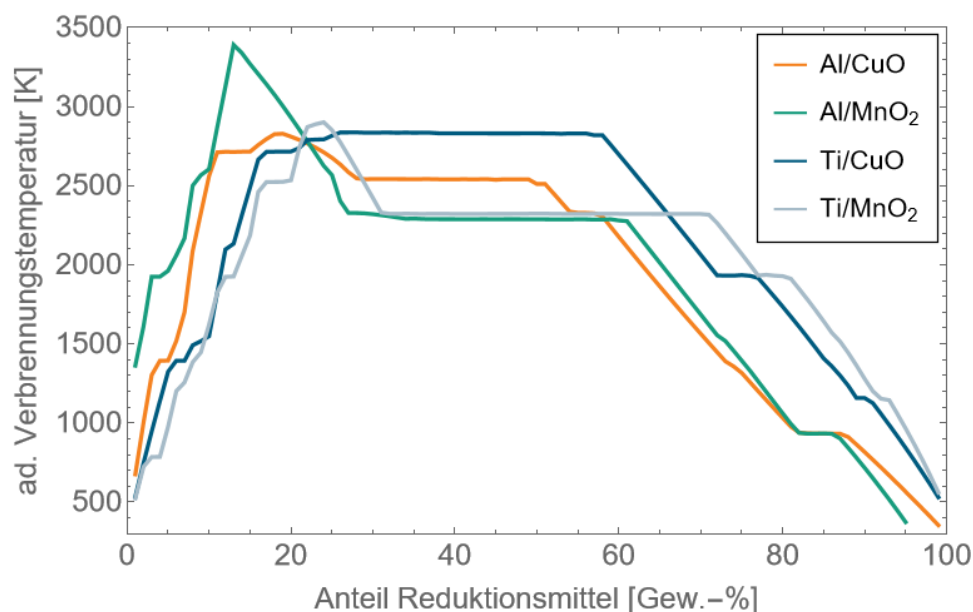
### 5.4.7 Reaktionswärme

Die Reaktionswärme kann experimentell durch Bestimmung der Explosionswärme in einem Bombenkalorimeter, wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, ermittelt werden. Hier wurden die Explosionswärmen der stöchiometrischen Mischungen in zwei zeitlich getrennten Messreihen bestimmt. Allerdings war es nicht möglich, für die über- und unterstöchiometrischen Mischungen verlässliche Messdaten zu erhalten. Für alle Proben, bei denen eine Messung möglich war, wurden jeweils drei Messungen vorgenommen und gemittelt. Die Ergebnisse für die verschiedenen Mischungen sind in der nachfolgenden Tabelle 18 zusammengestellt. Hier zeigt sich eine große Streuung zwischen den zwei Messreihen. Deshalb wurde für die Modellierung, die mittels *ICT-Thermodynamic Code* oder *EKVI-System* berechneten Werte, berechnet aus der adiabaten Verbrennungstemperatur, zurückgegriffen. Zudem konnten so auch die Reaktionswärmen der nicht-stöchiometrischen Mischungen berechnet werden. Die von den Thermodynamik-Codes angewendete Berechnungsmethoden sind in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

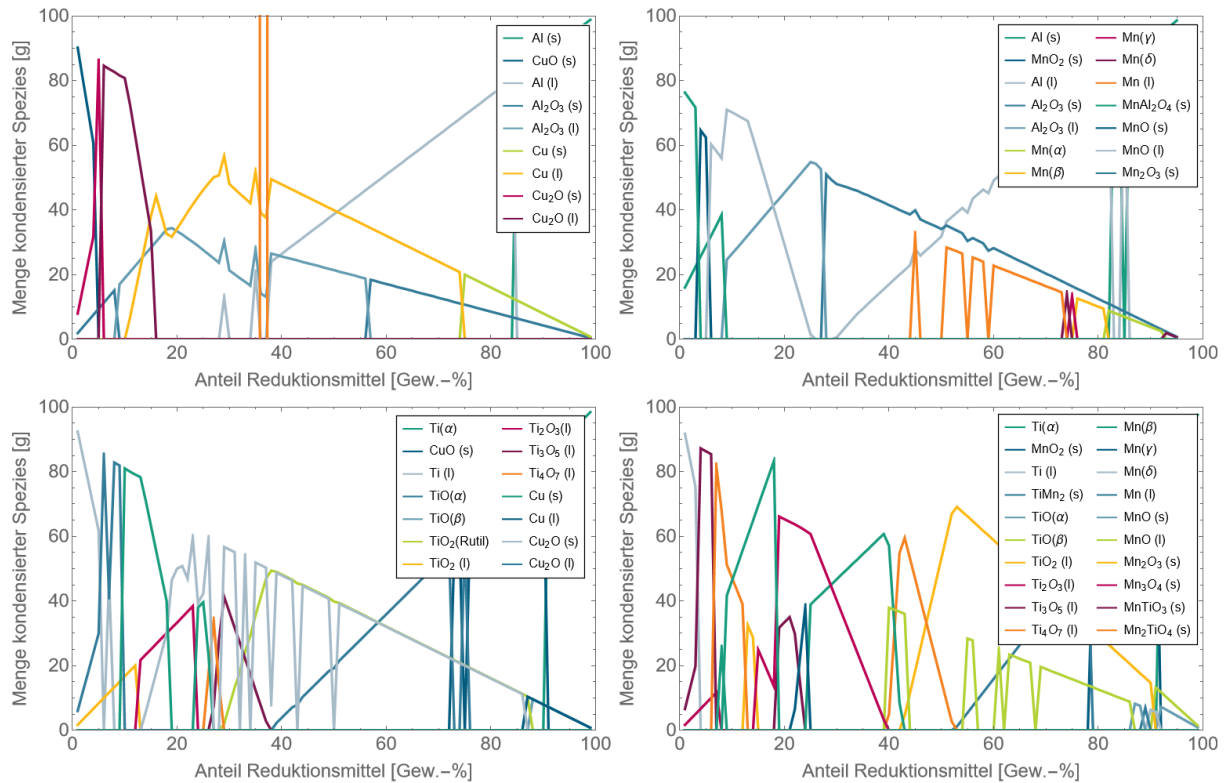
Mischung	Zusammensetzung [Gew.-%]	Explosionswärme [J/g]
Al/MnO <sub>2</sub> (Messreihe 1)	30:70	5523
Al/MnO <sub>2</sub> (Messreihe 2)	30:70	5161
Al/CuO (Messreihe 1)	19:81	3735
Al/CuO (Messreihe 2)	20:80	4206
Ti/MnO <sub>2</sub> (Messreihe 2)	35:65	3550
Ti/CuO (Messreihe 2)	25:75	3040

**Tabelle 18: Experimentell bestimmte Explosionswärmen der stöchiometrischen Thermit-Mischungen.**

Zur Bestimmung der Reaktionswärmen wurden Berechnungen der adiabate Verbrennungstemperatur bei konstantem Druck durchgeführt. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 31 dargestellt. Als zusätzliche Information liefern die Rechnungen die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte (Abbildung 32).



**Abbildung 31: Mittels EKVI-System berechnete adiabate Verbrennungstemperaturen abhängig von der Brennstoffkonzentration für die möglichen neuen Thermit-Partikelsysteme.**



**Abbildung 32: Zusammensetzungen der kondensierten Reaktionsprodukte der vier untersuchten Thermitmischungen (links oben: Al/CuO; links unten: Ti/CuO; rechts oben: Al/MnO<sub>2</sub>; rechts unten: Ti/MnO<sub>2</sub>)**



## 6 Experimentelle Untersuchungsmethode für reaktive Partikelsysteme

Um die Abbrandgeschwindigkeit der Thermitmischungen als Beispiel für reaktive Partikelsysteme experimentell zu untersuchen, wurden diese in Reagenzgläsern mit definierter Porosität von  $\phi = 0,4 \pm 0,05$  in einem Hochdruckautoklaven, der optischen Bombe des *Fraunhofer ICTs*, verbrannt und der Abbrand mittels Hochgeschwindigkeitskamera beobachtet. Die Auswertung der aufgezeichneten Videos liefert die gewünschte Abbrandgeschwindigkeit.

### 6.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau besteht aus einem Hochdruckautoklaven mit insgesamt vier Fenstern, jeweils zwei sich gegenüberliegende Rund- und Schlitzfenster. Die Rundfenster sind austauschbar und mit verschiedenen Gläsern bestückbar. An einem der Rundfenster ist eine Hochgeschwindigkeitsvideokamera mit Makroobjektiv aufgebaut, auf der gegenüberliegenden Seite eine optische Bank mit anschließendem UV/Vis-Emissionspektrometer und an den optischen Aufbau adaptierbaren Vis/NIR-Faserspektrometern [5]. Abbildung 33 zeigt den schematischen Aufbau und Abbildung 34 ein Bild des Versuchsaufbaus.

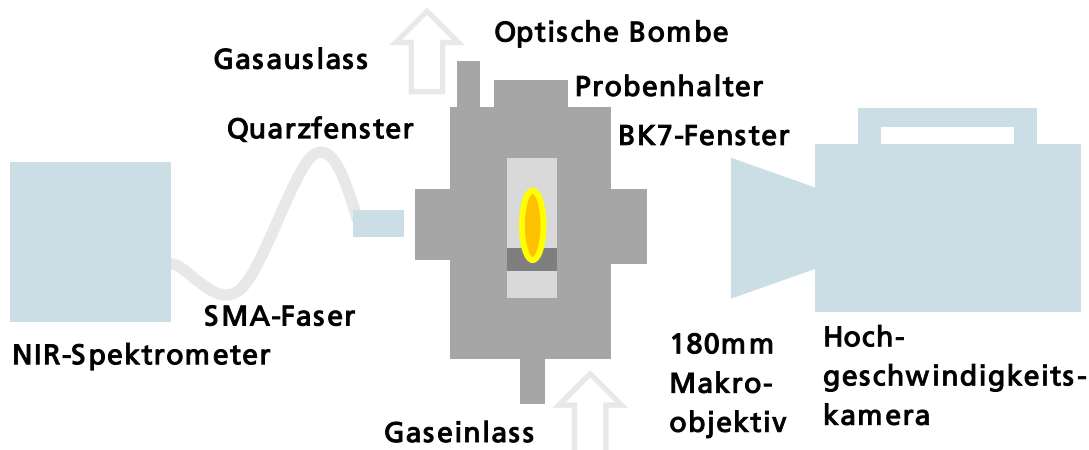


Abbildung 33: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus.



**Abbildung 34:** Der Versuchsaufbau mit optischer Bombe (links) und Hochgeschwindigkeitskamera (rechts).

Die Versuchskammer selbst (genannt „optischen Bombe“ des *Fraunhofer ICT*) besteht aus einem Metallzylinder mit einem Volumen von 1,2 l. Durch Einsetzen des Probenträgers wird der Autoklav luftdicht abgeschlossen, so dass innerhalb der Autoklave, durch die Gasanschlüsse (Ein- und Auslass) eine Strömung erzeugt werden kann mit Drücken bis zu 15 MPa (*chimney type Ausführung*). Als Atmosphäregase stehen Stickstoff, Argon, synthetische Luft oder Sauerstoff zur Verfügung.

## 6.2 Verwendete Messtechnik

Zur visuellen Beobachtung des Abbrands und zur Bestimmung der Abbrandgeschwindigkeit wurden die Hochgeschwindigkeitskamera *MotionPro X3* oder die *FASTCAM SA-Z* verwendet.

### 6.2.1 Digitale Hochgeschwindigkeitskamera MotionPro X3

Die *MotionPro X3* Hochgeschwindigkeitskamera von *Redlake* (heute *IDT – Innovation in Motion*, Pasadena, California, USA) besitzt einen 1280 x 1024 CMOS-Sensor. Ihre Aufzeichnungsfrequenz reicht von 25 Bildern pro Sekunde (engl. frames per second = fps) bis 64 000 fps. Bei Vollauflösung sind maximal 2 000 fps, bei reduzierter Auflösung von 1280 x 16 maximal 64 000 fps möglich. Die Bildausgabe erfolgt mit einer Farbtiefe von 24-bit. Das Kamerasystem verfügt über einen Ringspeicher mit 4 GB. Bei einer Aufnahmegeschwindigkeit von 2 000 fps kann so ein Zeitraum von 6,4 s aufgezeichnet werden. Die Kommunikation mit dem PC erfolgt über einen USB 2.0 Anschluss oder über eine Gigabit-Ethernet-Schnittstelle. Durch Ausgabe des Live-Bildes und einstellbaren, aktiven Bildausschnitt (engl. region of interest = ROI) können Sensorauflösung und Position des aktiven Sensorbereichs auf dem CMOS-Sensor individuell definiert werden. Die Kamera wird mit einem 105 mm Makroobjektiv von *Nikon* (Nikon Deutschland, Zweigniederlassung der Nikon Europe B.V., Düsseldorf, Deutschland) eingesetzt.

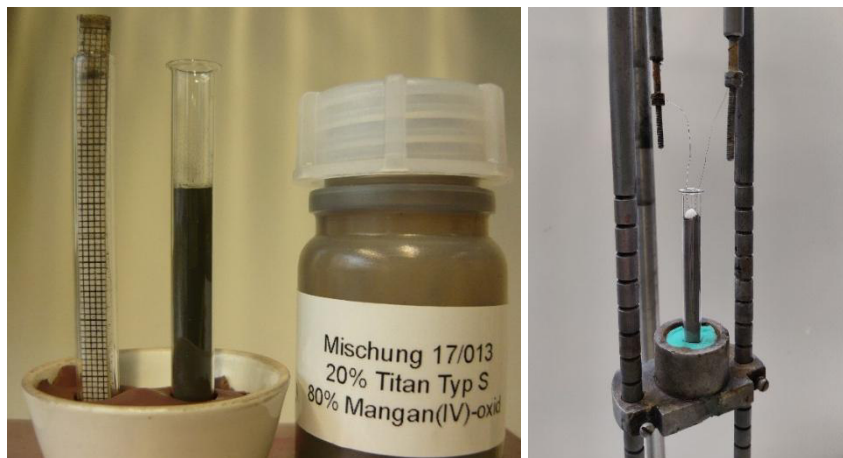
### 6.2.2 Digitale Hochgeschwindigkeitskamera FASTCAM SA-Z

Die Farbhochgeschwindigkeitsfarbkamera *Photron FASTCAM SA-Z* (Photron Limited, Tokyo, Japan) hat einen CMOS-Sensor mit einer Größe von 1024 x 1024 Pixel bei 20 x 20  $\mu\text{m}^2$

Pixelgröße ergibt sich eine Sensorgröße von  $20,48 \times 20,48 \text{ mm}^2$ . Bei Vollauflösung ist eine Aufzeichnungsfrequenz von 20 000 fps möglich und geht bis hin zu 2 100 000 fps bei einer Auflösung von  $128 \times 8$  Pixel. Durch einen eingebauten Shutter kann die Belichtungszeit unabhängig bis zur Aufzeichnungsfrequenz eingestellt werden. Die minimale Belichtungszeit beträgt 160 ns. Die Kamera verfügt über einen 64 GB Ringspeicher, so dass man bei Vollauflösung und 20 000 fps eine Aufnahmezeit von 2,18 s erreicht. Die Kommunikation mit dem Bedienrechner erfolgt über eine Ethernet-Schnittstelle. Mittels eines Live-Modus kann ebenfalls ein ROI in Vielfachen der minimalen Bildgröße von  $128 \times 8$  Pixel eingestellt werden. Die Kamera wird mit einem 180 mm Makroobjektiv ebenfalls von *Nikon* eingesetzt.

## 6.3 Verwendetes Material

Die Abbrandgeschwindigkeit wurde an den Mischungsreihen der Thermitmischungen (siehe Kapitel 5.3.1) untersucht. Es wurden immer ca. 2 g der Mischungen in Mini-Reagenzgläser aus Borsilicat-Glas (*Rotilabo® test tube*, beaded rim, borsilic glass 5.1, thin walled, 2 ml, Carl Roth GmbH & Co., KG, Karlsruhe, Deutschland) mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Länge von 70 mm bis zu einer Füllhöhe von max. 60 mm mit einer für alle untersuchten Proben konstanten Schüttdichte von ca.  $1 \text{ g/cm}^3$  gefüllt. Am oberen Ende der Schüttung wurde ein Anzündbooster (ca. 0.5 g) einer leichtentzündlichen Anzündermischung, mit einem Glühdraht für eine elektrische Anzündung aufgesetzt. Der Glühdraht wird mit den Anzünder Elektroden des Probenhalters verbunden, so dass die Probe dann durch einen elektrischen Impuls angezündet werden kann. Ein Beispiel für die auf dem Probenhalter der optischen Bombe präparierte Probe ist in Abbildung 35 zu sehen.



**Abbildung 35:** Beispiel einer präparierten Probe im Mini-Reagenzglas (links). Präparierte Probe auf dem Probenhalter der optischen Bombe (rechts).

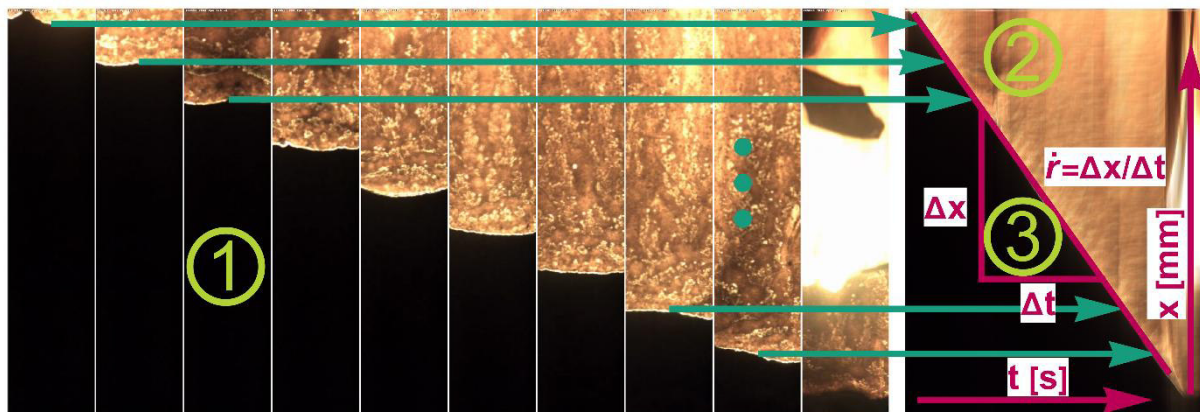
## 6.4 Durchführung

Für die Bestimmung der Abbrandgeschwindigkeit wurden je Mischung mindestens zwei Proben in der optischen Bombe abgebrannt. Dazu wurde die Probe in dem Mini-Reagenzglas auf dem Probenhalter mit der Anzündung, Glühdraht und Anzündhilfe (Anzündbooster), in die optische Bombe eingebracht. Vor der Anzündung wurde die Bombe mit Argon geflutet und ein Druck von 0,1 MPa eingestellt. Es wurden alle Versuche in Argon-Atmosphäre bei einem Druck von 0,1 MPa durchgeführt. Anschließend wurden die gewünschten Parameter an der

Messtechnik eingestellt und diese gleichzeitig mit der Anzündung der Probe ausgelöst. Nach dem Versuch wurden die Messdaten gespeichert und für die Auswertung vorbereitet.

## 6.5 Auswertung der Messdaten

Um die Abbrandgeschwindigkeit der untersuchten Partikelmischungen zu bestimmen, wurden die aufgenommenen Farbhochgeschwindigkeitsaufnahmen mit der am *Fraunhofer ICT* entwickelten Software „*Videoanalyzer v1.0 alpha*“ ausgewertet. In der Software wird jedes Bild eines Videos durch Summierung der Intensitäten in einer Zeile zu einer Spalte komprimiert und die einzelnen Spalten nebeneinander wieder zu einem Bild zusammengesetzt. Durch die Abbrandfront sind die Bereiche des brennenden und unverbrannten Materials sehr gut zu differenzieren. An diese Front kann in dem neu erzeugten Bild eine Regressionsgerade angelegt, über den bekannten Abbildungsmaßstab und die Aufzeichnungsfrequenz des Videos kalibriert und so die Abbrandgeschwindigkeit bestimmt werden. In Abbildung 36 ist die Analyse nochmals grafisch wiedergegeben.



**Abbildung 36:** Intensitäten einzelner Bilder eines Abbrands (1) werden zu einer Spalte komprimiert und zu einem neuen Bild nebeneinander zusammengesetzt (2). An das resultierende Ergebnisbild wird eine Regressionsgerade angelegt und die Steigung ermittelt (3).

## 7 Modellierung reaktiver Partikelsysteme

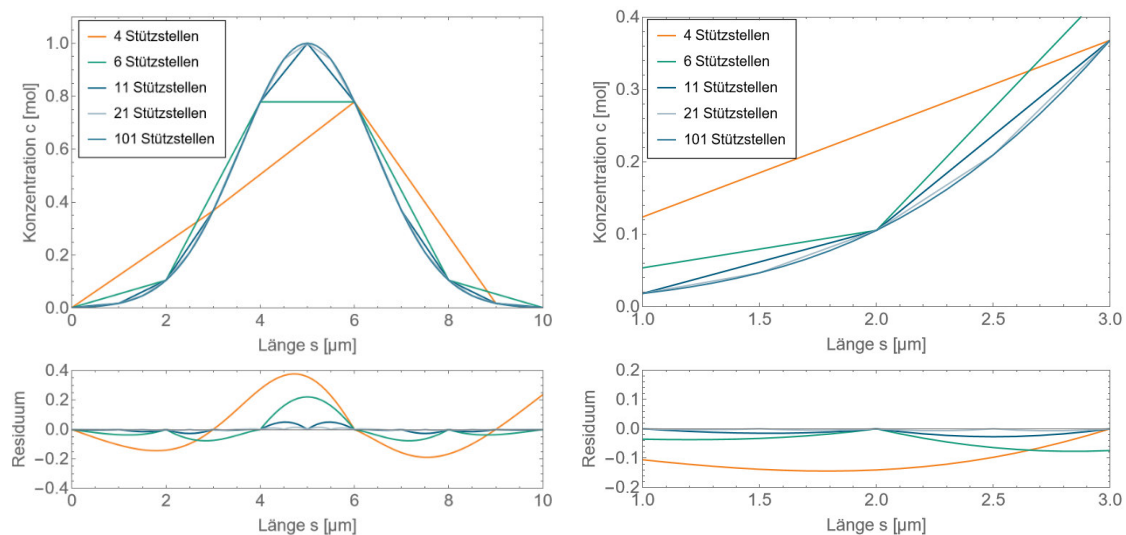
Für die Modellierung der Thermitmischungen sind die Systemparameter, das heißt die Parameter, die das reaktive Partikelsystem beschreiben, notwendig. Das sind die Partikel- und Mischungseigenschaften, die physikalischen oder materialspezifischen Eigenschaften und die thermodynamischen (bzw. prozessführungs-) und kinetischen Eigenschaften, sowie die Konfiguration des Modells. Die ermittelten Systemparameter sind in Kapitel 5 dargestellt. Die Modell-Konfigurationsparameter werden hier kurz zusammengestellt.

### 7.1 Das Modell-Setup

Die Modell-Konfigurationsparameter geben die Randbedingungen vor unter denen das Modell ausgeführt wird. Hierzu zählen neben den zeitlichen und geometrischen Abmessungen auch die letztendlich verwendeten Quellterme.

#### 7.1.1 Geometrische Parameter

Die Wahl der geometrischen Abmessungen des Modellraums für die Modellierung ist ein Kompromiss aus der Anzahl modellierter Partikel, Größe des diskretisierten Berechnungsfelds (Anzahl der Diskretisierungspunkte im Raum) und der zur Verfügung stehenden Rechenkapazität und Rechenzeit. Dabei sollte die Rechenzeit bei möglichst großem Berechnungsfeld und ausreichender Anzahl Partikel minimiert werden. Zudem sollten die mittels *Gaußfunktion* nachgebildeten Partikel genügend Stützstellen aufweisen. In Abbildung 37 ist eine *Gaußfunktion* mit verschiedener Anzahl Stützstellen abgebildet und in Tabelle 19 sind die integralen Abweichungen berechnet abhängig von der Anzahl Stützstellen der analytischen *Gaußfunktion*.



**Abbildung 37:** Vergleich des mittels Gaußfunktion modellierten Konzentrationsprofils eines Partikels in Abhängigkeit von der Anzahl gewählter Stützstellen und die berechnete Abweichung von der analytischen Funktion (links: die komplette Gaußfunktion; rechts: vergrößerter Ausschnitt).

Anzahl Stützstellen	Integrale Abweichung
4	1,9334
6	0,028
11	0,0074
21	0,0019
101	0,0008 (bei 10-facher Auflösung)

**Tabelle 19: Integrale Abweichung der modellierten Gaußfunktion von der analytischen Gaußfunktion in Abhängigkeit von der Anzahl der Stützstellen.**

Wie sich hier zeigt, ist mit einer maximalen Anzahl von 11 besser 21 Stützstellen für einen Partikel eine integrale Abweichung von 7,4 % bzw. 1,9 % zu erreichen. Bei einer mittleren Partikelgröße von 10 µm und einer auf 1000 Partikel durch die Rechenzeit limitierten, maximalen Partikelzahl, ergeben sich die in Tabelle 20 zusammengestellten geometrischen Parameter als Eingangsdaten für das Modell.

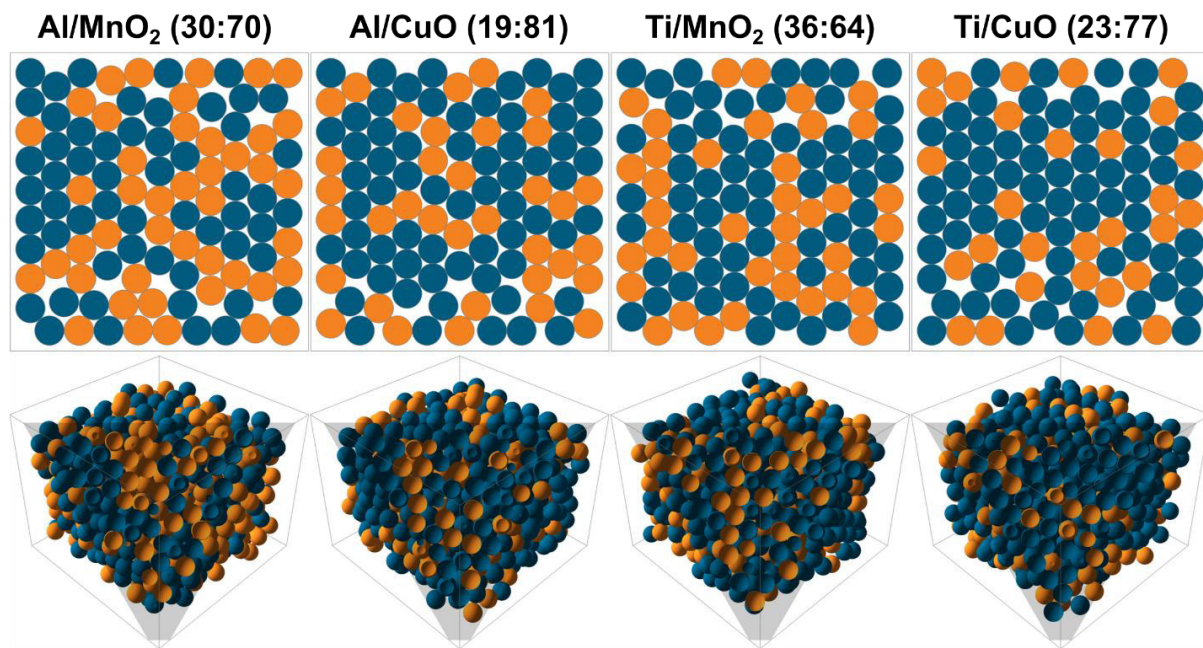
Parameter	Gewünschte Anzahl Partikel					
	100	1000	100	1000	100	1000
<b>Dimension</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
<b>Anzahl Stützstellen je Dimension</b>	1000	10000	100	310	50	100
<b>Anzahl Partikel je Dimension</b>	100	1000	10	31	5	10
<b>Tatsächliche Partikelanzahl</b>	100	1000	100	961	125	1000
<b>Längenskala je Dimension [mm]</b>	1	10	1	9,61	1,25	10

**Tabelle 20: Geometrische Parameter für das Modell abhängig von der Anzahl der Partikel.**

### 7.1.2 Berechnete Partikelverteilungen

Die Berechnung von 2- und 3-dimensionalen Partikelverteilungen wurde in Kapitel 4.1.5 vorgestellt. Für die vier, hier modellierten Mischungen wurden sowohl 2- als auch 3-dimensionale Verteilungen berechnet und anschließend als Eingangsdaten für die Modellierung verwendet. In der nachfolgenden Abbildung 38 sind die Verteilungen für die jeweils stöchiometrischen Mischungen abgebildet und in Abbildung 39 beispielhaft für verschiedene Stöchiometrien von Aluminium/Mangan(IV)-oxid.

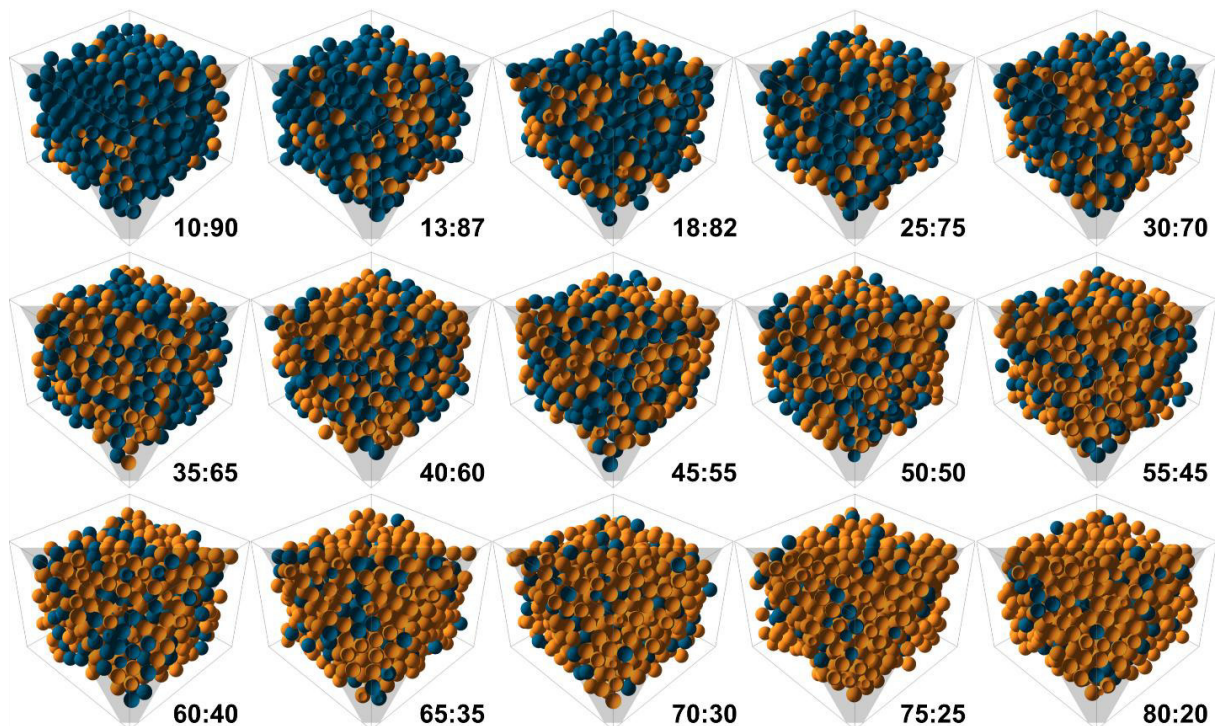




**Abbildung 38: Modellerte Partikelverteilungen für die stöchiometrischen Mischungen der vier untersuchten Partikelsysteme (Brennstoffpartikel grün, Oxidatorpartikel grau).**

In näherungsweise Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Partikelgrößenverteilungen und mittleren Partikelgrößen wurden alle Partikelverteilungen mit gleich großen Partikeln für Brennstoff und Oxidator berechnet. Da die Anzahl Partikel von der Stöchiometrie und den Dichten der verwendeten Materialien für die Partikel abhängig ist, erhält man für alle untersuchten Mischungen unterschiedliche Anzahlen von Brennstoff- und Oxidatorpartikeln. Dennoch scheint in den in Abbildung 38 gezeigten Fällen die Anzahl nahezu identisch, weil sich die Parameterunterschiede gegenseitig kompensieren.

Betrachtet man die Partikelverteilungen einer Mischung für verschiedene Stöchiometrien sieht man, wie die Anzahl der Brennstoffpartikel zu- und die der Oxidatorpartikel mit Vergrößerung des Brennstoffanteils (vgl. hierzu Abbildung 39) abnimmt.



**Abbildung 39: Berechnete 3d-Partikelverteilungen für verschiedene Stöchiometrien (Angabe rechts unterhalb jeder Grafik) von Aluminium-Mangan(IV)-oxid (Brennstoffpartikel blau, Oxidatorpartikel orange).**

### 7.1.3 Zeitliche Parameter

Gibt man die geometrischen Parameter für das Modell vor, ergeben sich die zeitlichen Parameter aus den Konvergenzbedingungen für das Modell durch die gewählte Zeitintegration. Während beim *impliziten Euler-Verfahren* eine Vorgabe zur Verringerung des Fehlers auf  $\tau \approx h^2$  gemacht wird, ist beim *expliziten Euler-Verfahren* die Bedingung von  $\tau \approx 0,5 \cdot h^2$  einzuhalten. Anhand dieses Kriteriums ergeben sich für die Zeitschrittweite die in Tabelle 21 folgenden Werte abhängig von den in Tabelle 20 gegebenen geometrischen Parametern.

Aus der Zeitschrittweite und der geometrischen Größe des Raums ergibt sich die Anzahl der zu berechneten Zeitschritte für eine Berechnung des kompletten Raums und daraus abgeleitet, abhängig von den zu erwartenden Abbrandgeschwindigkeiten die Anzahl notwendiger Durchläufe. Geht man von einer minimalen Abbrandgeschwindigkeit von 0,1 mm/s aus, ergeben sich die in Tabelle 21 eingetragenen Werte.



Geometrischer Parametersatz	Zeitschrittweite	Anzahl der Zeitschritte für einen Durchlauf	Anzahl der Durchläufe für $r=0,1\text{mm/s}$
1d 100	$5 \cdot 10^{-7}$	1 000	10
1d 1000	$5 \cdot 10^{-5}$	1 000	100
2d 100	$5 \cdot 10^{-7}$	10 000	10
2d 1000	$4,62 \cdot 10^{-5}$	96 051	96,1
3d 100	$7,8125 \cdot 10^{-7}$	125 000	12,5
3d 1000	$5 \cdot 10^{-5}$	1 000 000	100

**Tabelle 21:** Maximale Zeitschrittweite für das explizite Eulerverfahren, Anzahl der Zeitschritte für einen kompletten Durchlauf sowie die Anzahl der Durchläufe für eine Abbrandgeschwindigkeit  $r$  von  $0,1\text{ mm/s}$  abhängig von der Anzahl der Berechnungsdimensionen und der Anzahl der Partikel.

### 7.1.4 Auswahl der Quellterme

Durch die Auswahl der Quellterme werden verschiedene physikalische und chemische Effekte in den Modellrechnungen berücksichtigt. Für eine möglichst einfache Beschreibung der Systeme soll auch die Auswahl der Quellterme reduziert sein. In Tabelle 22 ist eine Aufstellung der für die Modellrechnungen berücksichtigten Quellterme.

Quellterm	Physikalisch-chemischer Effekt
<i>Hot-Spot</i>	Initiierung der chemischen Reaktionskinetik
Chemische Reaktionskinetik	Chemische Reaktion; Änderung der Substanzkonzentrationen

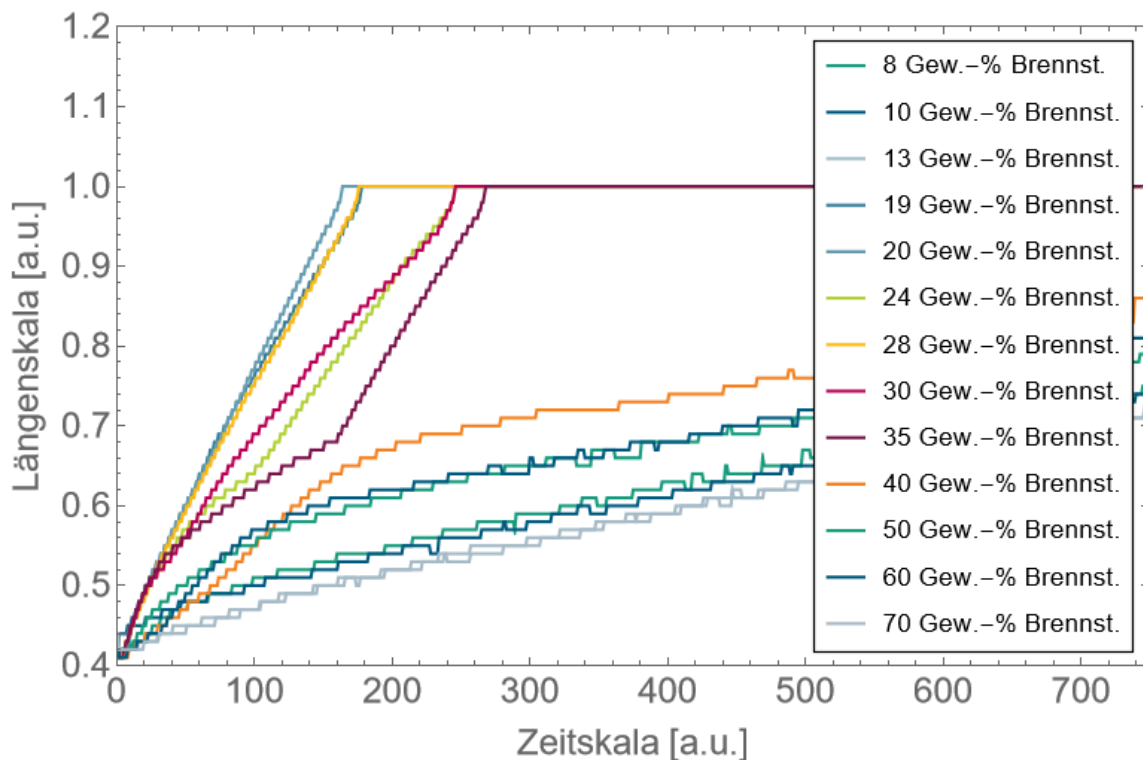
**Tabelle 22:** In den Modellrechnungen berücksichtigte Quellterme.

## 7.2 Durchführung der Modellierungsrechnungen

Für die hier vorliegende Arbeit wurden Modellrechnungen für die unter Kapitel 5 aufgeführten Mischungen mit den ermittelten Parametern durchgeführt. Hierzu wurden sowohl 2- als auch 3-dimensionale Geometrien mit 800-1000 Partikeln mit den berechneten Zeitschrittweiten und der Anzahl der Zeitschritte verwendet. Für die modellierten Systeme wurden 11 (für Ti/CuO 10) Rechnungen bei verschiedenen Brennstoffkonzentrationen durchgeführt. Für jede Konzentration wurden mindestens drei Rechnungen gemacht und aus den ermittelten Abbrandgeschwindigkeiten der Mittelwert gebildet. So wurden insgesamt zwischen 30 und 39 Rechnungen je untersuchtem System bei 2- und 3-dimensionaler Geometrie und Anordnung der Partikel durchgeführt.

### 7.3 Auswertung der Modellierungsergebnisse

Wie auch die experimentellen Ergebnisse zeigen die Modellierungsergebnisse nach ihrer Darstellung einen linearen Fortgang der Reaktionsfront in Zeit und Raum. Der Fortschritt der Reaktionsfront ist sowohl in der Entwicklung des Temperaturprofils als auch in der Änderung der Produktkonzentration zu sehen. Um die Daten einer Modellrechnung hinsichtlich ihrer Umsetzungsgeschwindigkeit, die dann als Abbrandgeschwindigkeit interpretiert wird, auszuwerten, wird im Temperaturprofil der höchste am weitesten fortgeschrittene Punkt oder im Produktkonzentrationsprofil der am weitesten fortgeschrittene Punkt mit maximaler Produktkonzentration gesucht und dessen Verlauf gegen die Zeit aufgetragen. Ein typisches Ergebnis der Modellierung einer kompletten Konzentrationsreihe für den Fortschritt der Reaktionsfront aufgetragen gegen die Zeit ist in Abbildung 40 zu sehen.



**Abbildung 40:** *Typisches Ergebnis der Modellierung einer kompletten Konzentrationsreihe (hier Al/CuO) für den Fortschritt der Reaktionsfront aufgetragen über der Zeit.*

Die Auswertung dieser Daten erfolgt dann durch Anpassen einer Geraden an den linearen Teil der Verläufe. Die Steigung entspricht dann der Reaktions- bzw. Abbrandgeschwindigkeit des modellierten Systems bei gegebener Brennstoff-Konzentration. Durch Multiplikation mit der Längen- und Zeitkalibrierung (Zeit- und Ortsschrittweite) erhält man die tatsächliche Geschwindigkeit.

## 8 Ergebnisse aus Experiment und Modell

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die experimentellen Methoden für die Abbrandcharakterisierung, die Charakterisierung der Ausgangssubstanzen und die Wahl der Parameter für die Modellrechnungen aufgezeigt wurden, werden in diesem Kapitel die erzielten experimentellen Ergebnisse der Abbrandcharakterisierung von den vier untersuchten Modellsystemen vorgestellt und mit den erzielten Modellierungsergebnissen verglichen. Es werden die experimentellen Ergebnisse diskutiert und die Modellierungsergebnisse vorgestellt, bevor der Vergleich von experimentellen und modellierten Ergebnissen erfolgt.

Sowohl bei den experimentellen Untersuchungen als auch bei den Modellrechnungen wurde die Abhängigkeit der Abbrandgeschwindigkeit abhängig vom Konzentrationsverhältnis von Brennstoff zu Oxidator untersucht. In den hier vorgestellten Ergebnissen der Modellsysteme kommen zwei verschiedene Reduktions- (Aluminium und Titan) und Oxidationsmittel (Kupfer(II)-oxid und Mangan(IV)-oxid) zum Einsatz. Die Untersuchungen sind nach dem Reduktionsmittel zusammengefasst.

### 8.1 Charakterisierung von Al/CuO und Al/MnO<sub>2</sub>

Betrachtet werden die Partikelsysteme mit Aluminium als Brennstoff, Aluminium und Kupfer(II)-oxid (Al/CuO) und Aluminium mit Mangan(IV)-oxid (Al/MnO<sub>2</sub>). Trotz unterschiedlicher Oxidatoren reagieren die beiden Partikelmischungen ähnlich. Auch wenn bei der Modellbildung die Zersetzung des Oxidators als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angenommen wurde, scheint der Brennstoff reaktionsbestimmend auf das Abbrandverhalten zu sein. Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede des Abbrands werden am Ende des Kapitels diskutiert.

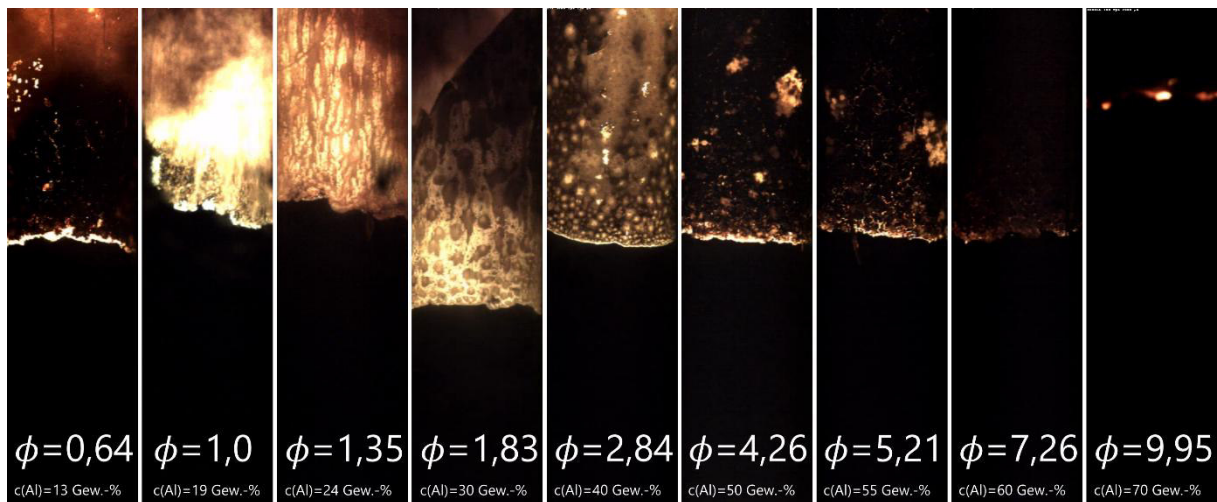
#### 8.1.1 Experimentelle Untersuchung Al/CuO

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der verschiedenen Partikelsysteme mit unterschiedlichem Brennstoff- zu Oxidatorverhältnissen liefern Hochgeschwindigkeitsvideos, die nach der Methode in Kapitel 6.5 ausgewertet werden. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse vor der Auswertung werden hier exemplarisch die Bildfolge der stöchiometrischen Mischung Aluminium/Kupfer(II)-oxid (19:81) (Abbildung 41) und Einzelbilder der verschiedenen Mischungen (Abbildung 42) diskutiert.



**Abbildung 41: Zeitlicher Verlauf des Abbrands der stöchiometrischen Mischung von Al/CuO (19:81).**

Die stöchiometrische Mischung zeigt einen schnellen Abbrand mit einer großen Gasphasenreaktionszone und einer offenbar starken Rauchentwicklung, die sich als Kupferdampf herausstellt. Hier zeigt sich schon, dass bei diesem Partikelsystem ein Verdampfungsprozess stattfindet und die chemischen Reaktionen dann in der Gasphase stattfinden können. Vergleicht man die Abbrände bei verschiedenen Brennstoff- zu Oxidatorverhältnissen zeigen die überstöchiometrischen ( $\phi < 1$ ) und stark unterstöchiometrischen Mischungen ( $\phi \geq 2$ ) eine Reaktionszone nur in der festen Phase. Während bei den stöchiometrischen ( $\phi = 1$ ) und den leicht unterstöchiometrischen Mischungen ( $1 < \phi < 2$ ) eindeutig eine Gasphasenreaktionszone auszumachen ist.



**Abbildung 42: Typische Momentaufnahmen des Abbrands von Aluminium/Kupfer(II)-oxid bei verschiedenen Mischungsverhältnissen Brennstoff zu Oxidator bzw. Massenäquivalenzverhältnissen  $\phi$ .**

### 8.1.2 Modellierungsergebnisse von Al/CuO

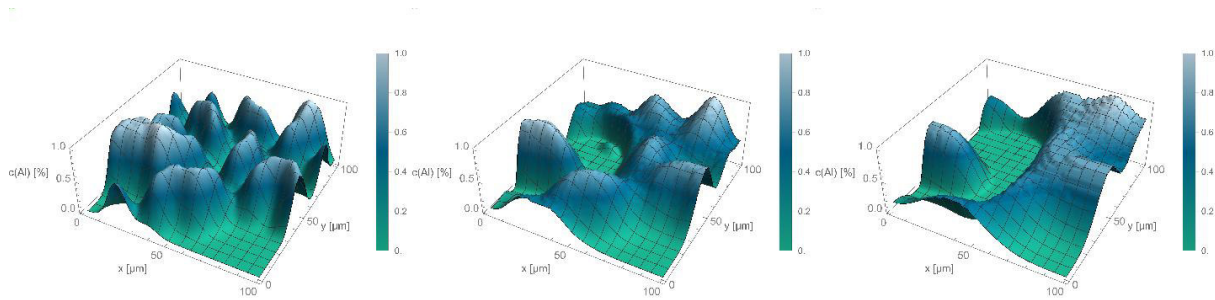
In den nachfolgenden Abbildung 43 bis Abbildung 46 sind die Ergebnisse der Modellierung, Konzentration des Brennstoffs und des Oxidators sowie die Produktkonzentration und das Temperaturprofil für drei gleiche Zeitpunkte der Reaktion der stöchiometrischen Mischung von Aluminium/Kupfer(II)-oxid dargestellt.

Durch die Anordnung der Partikel im Raum überlappen sich in den Konzentrationsprofilen für Brennstoff und Oxidator die *Gaußfunktionen*, wie das auch in Kapitel 4.1.2 diskutiert wurde. Die Produktkonzentration bildet eine homogene Phase und ist zum Zeitpunkt  $t = 0$  null. Der

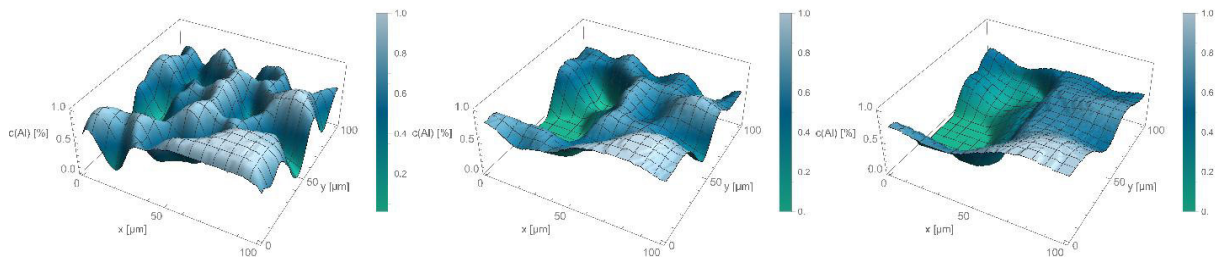
Temperaturverlauf zeigt bei  $t = 0$  den Anzündimpuls, der die Reaktion initiiert. Durch die exotherme Reaktion wird Wärme erzeugt, was zur Ausbildung einer Reaktionsfront in der kondensierten Materie aus Partikeln und Produkt führt.

Im Fall der gezeigten Ergebnisse der stöchiometrischen Mischung von Aluminium/Kupfer(II)-oxid zeigt sich, dass keine optimale Durchmischung von Brennstoff und Oxidator vorliegt. Erkennbar an den Restkonzentrationen von Brennstoff und Oxidator bzw. der Produktkonzentration in den abreagierten Zonen. Dennoch bildet sich eine schnell abreagierende, gradlinige Reaktionsfront aus.

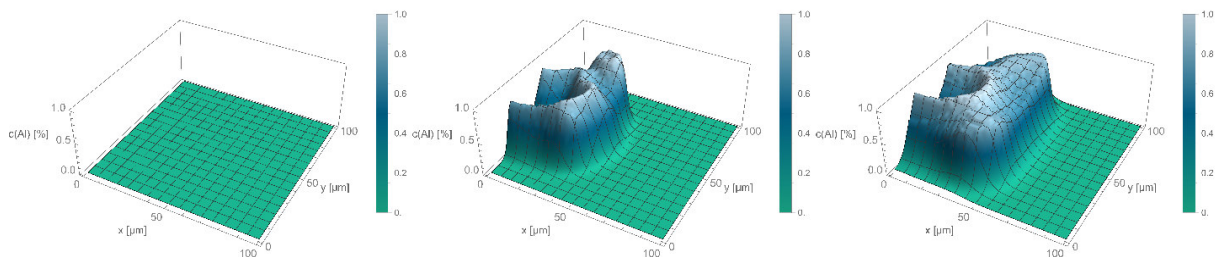
Die gezeigten Profile der untersuchten Partikelsysteme für Konzentration und Temperatur sind direkt miteinander vergleichbar und zeigen in einer Spalte immer den gleichen Zeitpunkt.



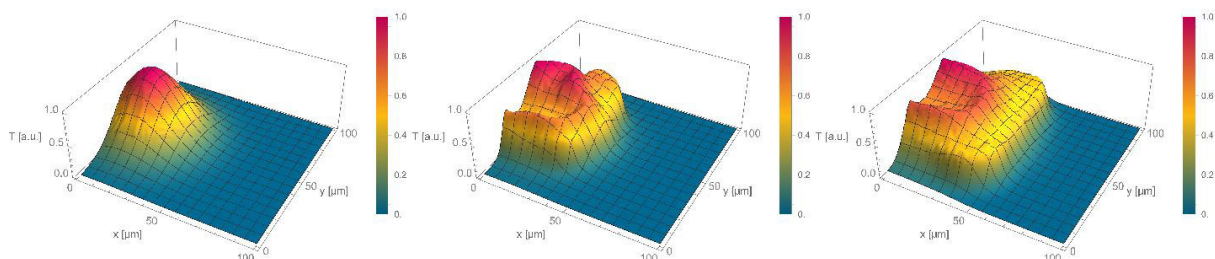
**Abbildung 43: Zeitliche Veränderung der Brennstoffkonzentration von Al/CuO (stöchiometrisch).**



**Abbildung 44: Zeitliche Veränderung der Oxidatorkonzentration von Al/CuO (stöchiometrisch).**



**Abbildung 45: Zeitliche Veränderung der Produktkonzentration von Al/CuO (stöchiometrisch).**



**Abbildung 46: Zeitliche Veränderung der Temperaturverteilung von Al/CuO (stöchiometrisch).**

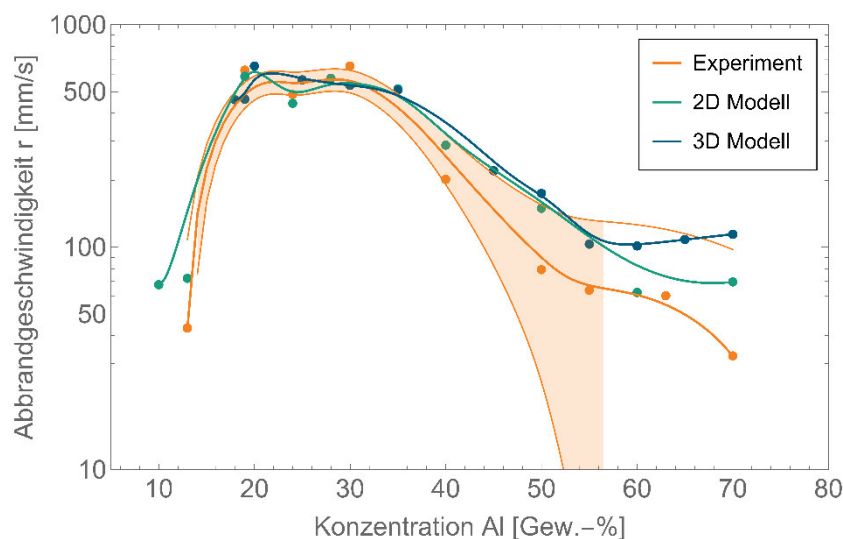
### 8.1.3 Vergleich von experimenteller und modellierter Abbrandgeschwindigkeit von Al/CuO

Die Auswertung aller Experimente und Modellierungsergebnisse liefert die Abbrandgeschwindigkeit als Funktion der Brennstoffkonzentration oder des Massenäquivalenzverhältnisses. Ein Vergleich von experimentellen und mit modellierten



Abbrandgeschwindigkeiten für Aluminium/Kupfer(II)-oxid ist in Abbildung 47 halblogarithmisch aufgetragen.

Betrachtet man zunächst die experimentellen Ergebnisse, sieht man, dass sich ab dem stöchiometrischen Verhältnis, bei Al/CuO liegt es bei 19 Gew.-% Al-Anteil, ein Plateau der maximalen Abbrandgeschwindigkeit ausbildet, dass sich in den unterstöchiometrischen Bereich bis 35 Gew.-% Al-Anteil zieht. Danach fällt die Abbrandgeschwindigkeit mit zunehmendem Aluminiumanteil sanft ab. Hingegen steigt die Abbrandgeschwindigkeit im überstöchiometrischen Bereich mit zunehmender Aluminiumkonzentration bis zum Maximum der Abbrandgeschwindigkeit um den stöchiometrischen Punkt steil an. Bei weiteren Untersuchungen mit nanometer-großen Partikeln hat sich gezeigt, dass sich das breite Plateau beim Maximum immer stärker einengt und auf einen Punkt am stöchiometrischen Punkt zuläuft.

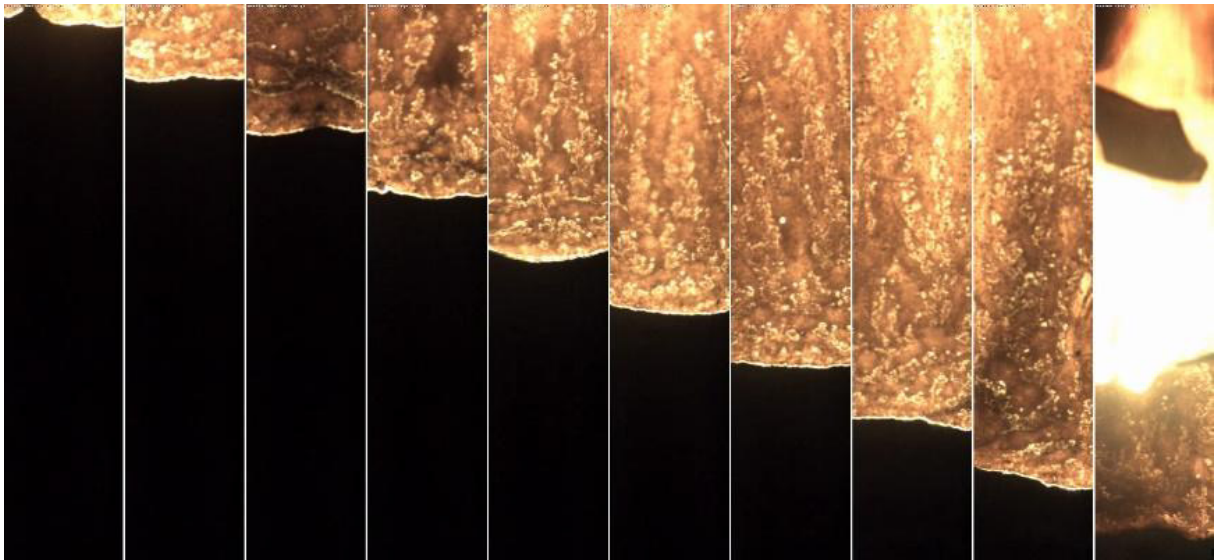


**Abbildung 47: Vergleich der gemessenen und modellierten Abbrandgeschwindigkeiten abhängig vom Konzentrationsverhältnis Brennstoff zu Oxidator für Al/CuO.**

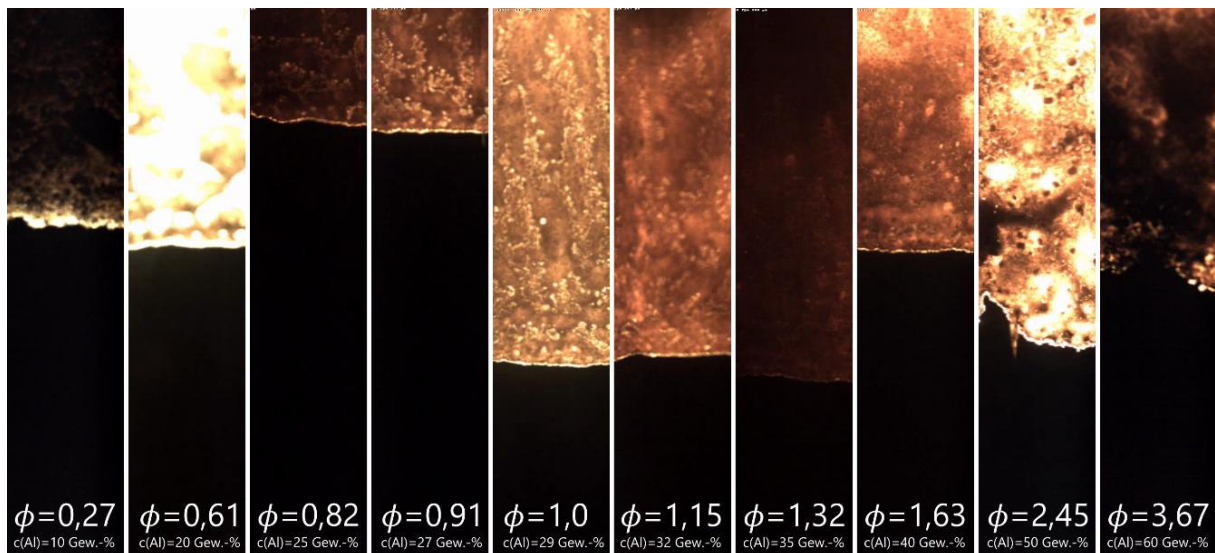
Die Abbrandgeschwindigkeiten der Modellrechnungen zeigen für beide Rechenmethoden, in der Ebene (2D) und im Volumen (3D), den gleichen Verlauf der Abbrandgeschwindigkeiten abhängig vom Aluminiumanteil. Die berechneten Ergebnisse liegen nahezu alle im 1-Sigma-Konfidenzintervall der experimentellen Daten, so dass man sagen kann, dass eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modellrechnungen und Experiment erzielt wurde.

#### 8.1.4 Experimentelle Untersuchung Al/MnO<sub>2</sub>

Der Abbrand der stöchiometrischen Mischung von Aluminium/Mangan(IV)-oxid zeigt ebenfalls eine ausgeprägte Gasphasenreaktionszone mit geringer Rauchentwicklung und eindeutig zu identifizierenden brennenden Partikeln, die zu einer ausgedehnten Flammenerscheinung führen wie in Abbildung 48 zu sehen. Betrachtet man die Momentaufnahmen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Brennstoff zu Oxidator zeigen auch hier die überstöchiometrischen Mischungen ( $\phi < 1$ ) nur eine geringe Gasphasenreaktionszone, die hin zur stöchiometrischen Mischung ( $\phi = 1$ ) immer stärker ausgeprägt ist. Sobald man allerdings in den unterstöchiometrischen Bereich des Mischungsverhältnisses ( $\phi > 1$ ) kommt, zeigt sich schon eine verstärkte Rauchentwicklung und die Zunahme an großen leuchtenden Partikeln. Je größer das Massenäquivalenzverhältnis wird, desto ausgeprägter wird eine Reaktion heißer Partikel mit Rauchentwicklung. Es scheint, dass sich Brennstoff-Oxidator-Agglomerate bilden die aufgewirbelt werden und dann über der Oberfläche reagieren.



**Abbildung 48:** Zeitlicher Verlauf des Abbrands der stöchiometrischen Mischung von  $\text{Al/MnO}_2$  (30:70).

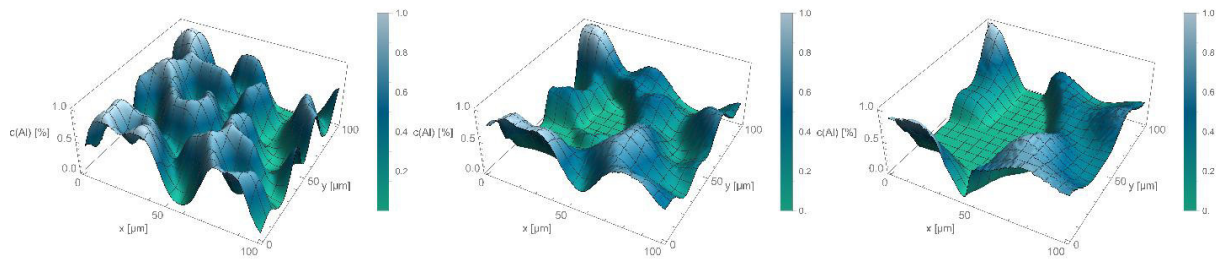


**Abbildung 49:** Typische Momentaufnahmen des Abbrands von  $\text{Al/MnO}_2$  bei verschiedenen Mischungsverhältnissen Brennstoff zu Oxidator bzw. Massenäquivalenzverhältnissen  $\phi$ .

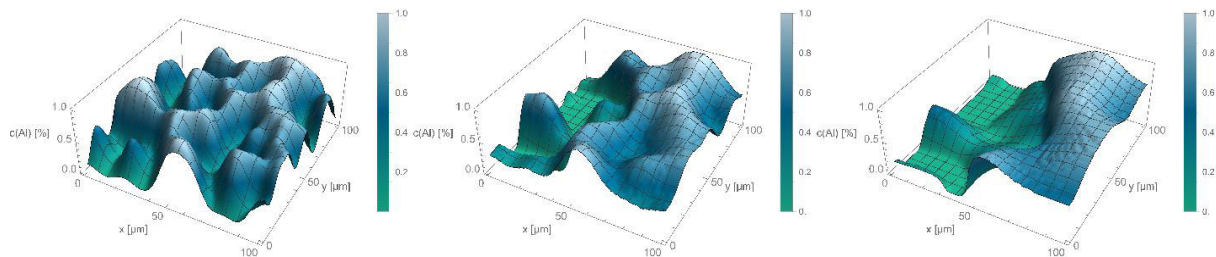
### 8.1.5 Modellierungsergebnisse von $\text{Al/MnO}_2$

Die Modellierungsergebnisse der stöchiometrischen Mischung von Aluminium/Mangan(IV)-oxid zeigt ein ähnliches Bild. Gerade im Bereich der Anzündung der Reaktion bleiben in den abreagierten Zonen Rückstände von Brennstoff und Oxidator erkennbar, aufgrund der nicht optimalen Durchmischung oder der punktuellen Anzündung. Dennoch zeigt sich im Temperaturprofil, dass sich eine einheitliche Reaktionsfront ausbildet.

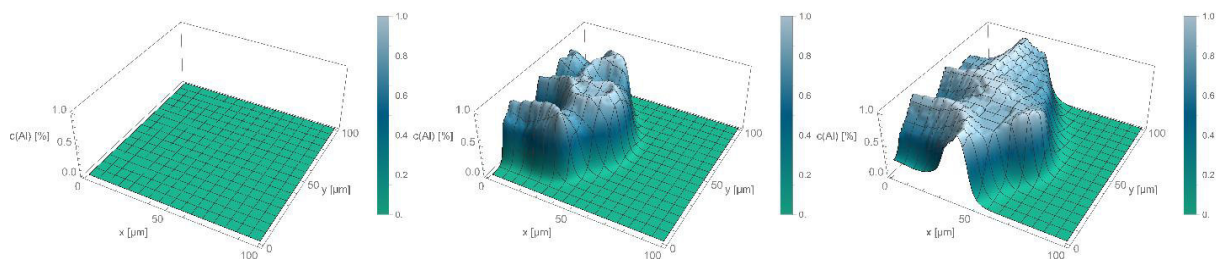




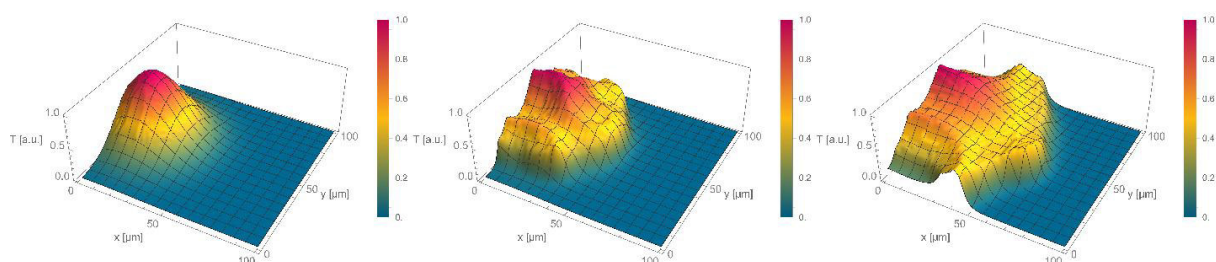
**Abbildung 50: Zeitliche Veränderung der Brennstoffkonzentration von Al/MnO<sub>2</sub> (stöchiometrisch).**



**Abbildung 51: Zeitliche Veränderung der Oxidatorkonzentration von Al/MnO<sub>2</sub> (stöchiometrisch).**



**Abbildung 52: Zeitliche Veränderung der Produktkonzentration von Al/MnO<sub>2</sub> (stöchiometrisch).**



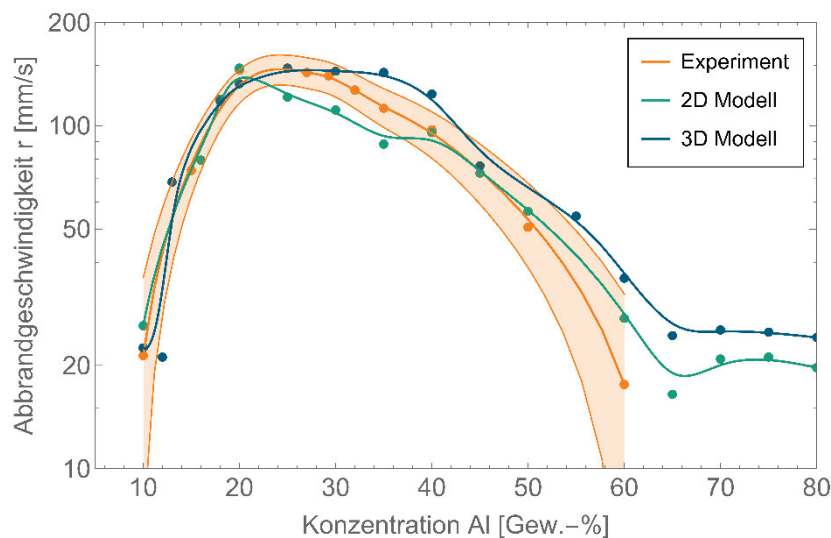
**Abbildung 53: Zeitliche Veränderung der Temperaturverteilung von Al/MnO<sub>2</sub> (stöchiometrisch).**

### 8.1.6 Vergleich von experimenteller und modellierter Abbrandgeschwindigkeit von Al/MnO<sub>2</sub>

Das zweite Modellsystem mit Aluminium als Reduktionsmittel ist die Aluminium/Mangan(IV)-oxid-Mischung. Auch hier zeigt sich in den experimentellen Daten, wie beim Aluminium/Kupfer(II)-oxid, ein steiler Anstieg der Abbrandgeschwindigkeit im

überstöchiometrischen Bereich bis hin zum Maximum, das bei einem Al-Anteil von 23 Gew.-% liegt, also weit im überstöchiometrischen Bereich. Der stöchiometrische Punkt dieser Mischung liegt bei 30 Gew.-% Aluminiumanteil. Nach dem Maximum sinkt die Abbrandgeschwindigkeit erst leicht dann immer stärker ab bis zu 60 Gew.-% Al-Anteil. Mischungen mit höherem Al-Anteil konnten nicht mehr zur Reaktion gebracht werden.

Im Vergleich zu den experimentellen Daten zeigen die Ergebnisse der Modellrechnungen auch hier eine sehr gute Übereinstimmung und nahezu alle berechneten Werte liegen im 1-Sigma-Konfidenzintervall der experimentellen Daten. Auffällig ist hier jedoch, dass die 2-dimensionalen Rechnungen nach dem Maximum unter und die Ergebnisse der 3-dimensionalen Rechnungen über den experimentellen Ergebnissen liegen. Die Rechnungen für Mischungen mit einem Aluminiumanteil größer 60 Gew.-% zeigen auch ein Plateau bei sehr geringen Abbrandgeschwindigkeiten. Experimentell findet bei so hohen Brennstoffkonzentrationen keine Reaktion mehr statt. Deshalb gilt es zu bedenken, dass der im Modell verwendete Ansatz für die Kinetik mit einer *Arrhenius-Funktion* immer eine Reaktion zulässt, wenn das System genügend Zeit hat. Hier sind die Grenzen des Modells zu berücksichtigen und die Ergebnisse auf Plausibilität zu prüfen.

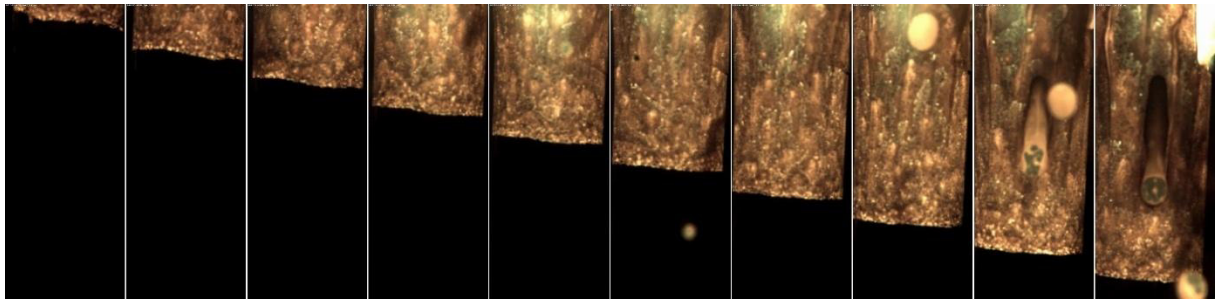


**Abbildung 54:** Vergleich der gemessenen und modellierten Abbrandgeschwindigkeiten abhängig von dem Konzentrationsverhältnis Brennstoff zu Oxidator für Al/MnO<sub>2</sub>.

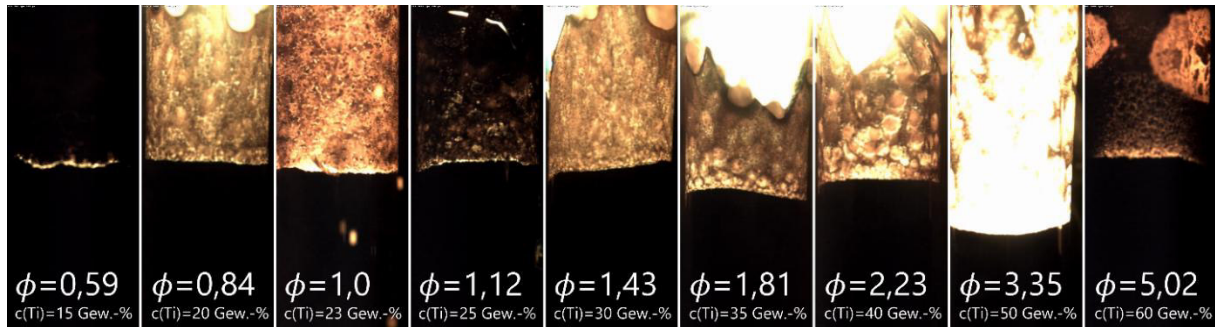
## 8.2 Ti/CuO und Ti/MnO<sub>2</sub> Thermite

### 8.2.1 Experimentelle Untersuchung Ti/CuO

Der Abbrand der stöchiometrischen Mischung von Titan/Kupfer(II)-oxid zeigt neben der Gasphase, die hauptsächlich aus Kupferdampf besteht, eine Vielzahl fliegender, großer, brennender Partikel, die wie in Abbildung 55 zu sehen, einen Glitter Vorhang bilden. Betrachtet man die Momentaufnahmen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Brennstoff zu Oxidator in Abbildung 56, zeigen die überstöchiometrischen Mischungen ( $\phi < 1$ ) hin zur stöchiometrischen Mischung ( $\phi = 1$ ) eine Zunahme der fliegenden Partikel, die dann hin zum unterstöchiometrischen Bereich des Mischungsverhältnisses ( $\phi > 1$ ) in eine helle Leuchterscheinung übergehen. Je größer also das Massenäquivalenzverhältnis wird, desto ausgeprägter wird eine helle Leuchterscheinung des Abbrands bis hin zu einem Maximum. Bei noch größeren Massenäquivalenzverhältnissen scheint die Mischung nur noch zu glimmen ( $\phi > 5$ ).



**Abbildung 55:** Zeitlicher Verlauf des Abbrands der stöchiometrischen Mischung von Ti/CuO (23:77).

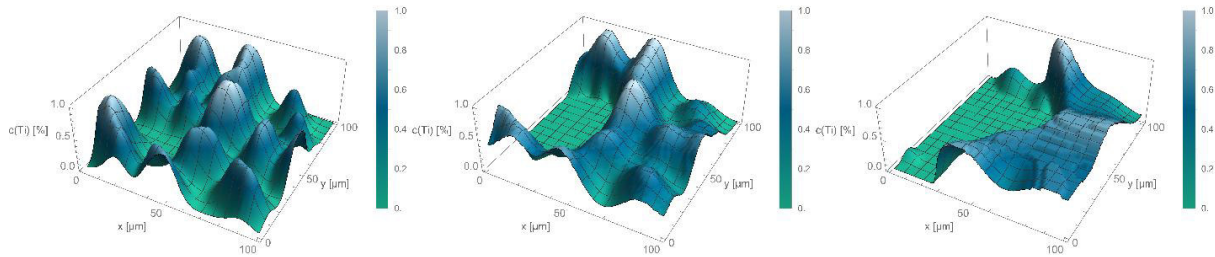


**Abbildung 56:** Typische Momentaufnahmen des Abbrands von Ti/CuO bei verschiedenen Mischungsverhältnissen Brennstoff zu Oxidator bzw. Massenäquivalenzverhältnissen  $\phi$ .

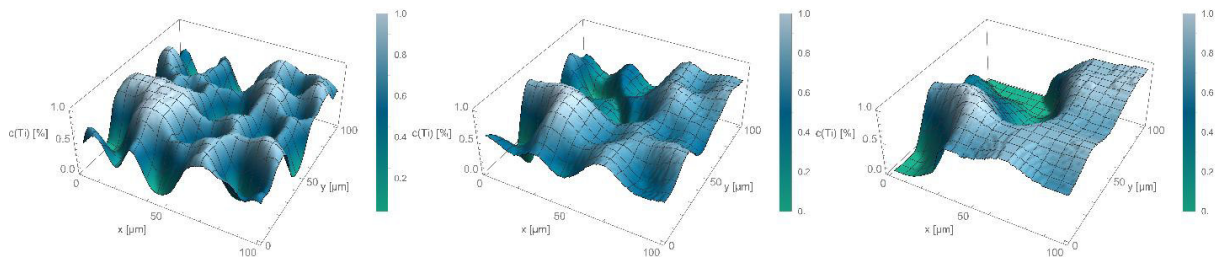
## 8.2.2 Modellierungsergebnisse von Ti/CuO

Die Modellierungsergebnisse der stöchiometrischen Mischung von Titan/Kupfer(II)-oxid sind in Abbildung 57 bis Abbildung 60 gezeigt. Gerade im Bereich der Anzündung der Reaktion bleiben in den abreagierten Zonen Rückstände von Brennstoff und Oxidator erkennbar, aufgrund der nicht optimalen Durchmischung oder der punktuellen Anzündung. Im Temperatur- und Produktkonzentrationsprofil zeigt sich, dass sich zwei Reaktionszentren gebildet haben, die nach einiger Zeit wieder zusammenkommen. Die Reaktionsfront schreitet recht schnell voran.

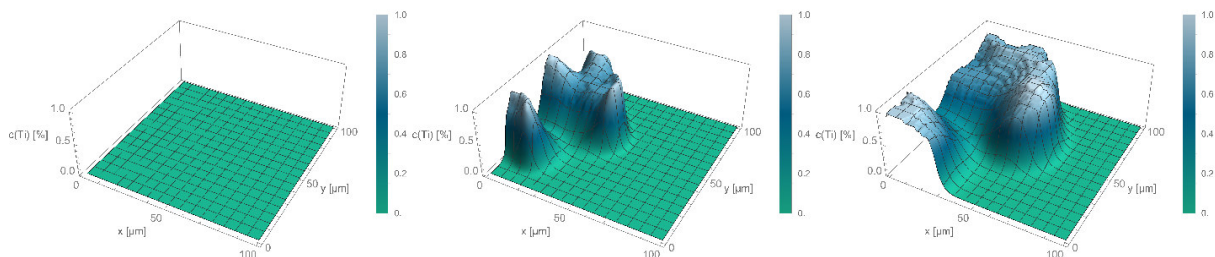




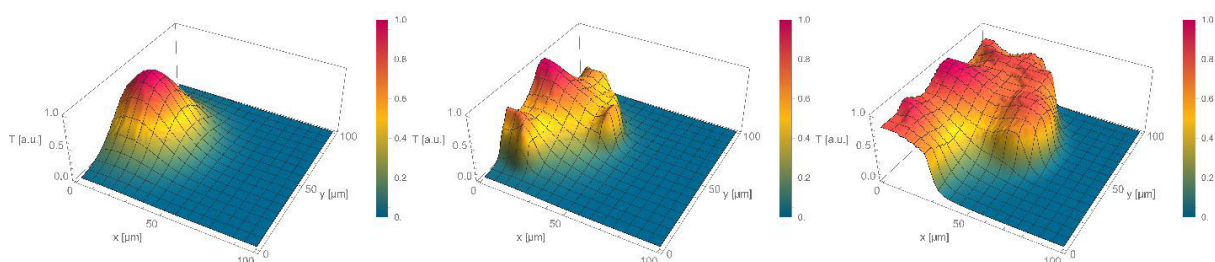
**Abbildung 57: Zeitliche Veränderung der Brennstoffkonzentration von Ti/CuO (stöchiometrisch).**



**Abbildung 58: Zeitliche Veränderung der Oxidatorkonzentration von Ti/CuO (stöchiometrisch).**



**Abbildung 59: Zeitliche Veränderung der Produktkonzentration von Ti/CuO (stöchiometrisch).**



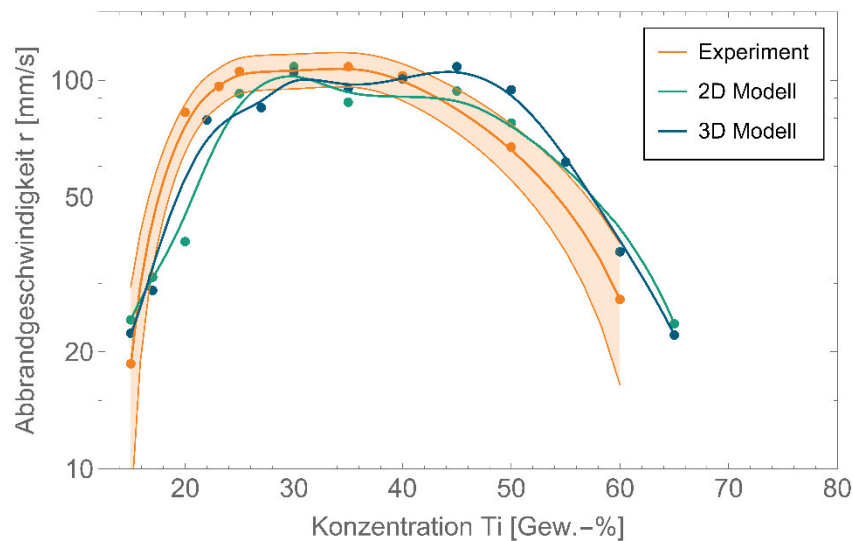
**Abbildung 60: Zeitliche Veränderung der Temperaturverteilung von Ti/CuO (stöchiometrisch).**

### 8.2.3 Vergleich von experimenteller und modellierter Abbrandgeschwindigkeit von Ti/CuO

Das erste Modellsystem mit Titan als Reduktionsmittel ist das Titan/Kupfer(II)-oxid. Abbildung 61 zeigt den Vergleich aus experimentellen Ergebnissen und Modellierungsergebnissen. Die experimentellen Daten zeigen, einen steilen Anstieg der

Abbrandgeschwindigkeit im überstöchiometrischen Bereich bis hin zu einem Plateau konstanter Abbrandgeschwindigkeit in einem kleinen Bereich zwischen 22 Gew.-% und 34 Gew.-% Brennstoffkonzentration. Danach fällt die Kurve im unterstöchiometrischen Bereich steil ab. Der stöchiometrische Punkt dieser Partikelmischung liegt 30 Gew.-% Titananteil. Mischungen mit höherem Titananteil als 60 Gew.-% konnten im Experiment nicht mehr zur Reaktion gebracht werden.

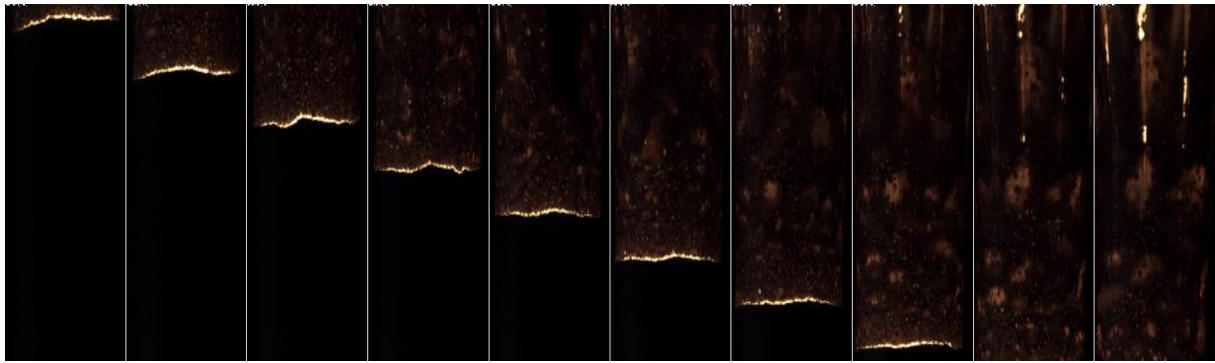
Im Vergleich zu den experimentellen Daten zeigen die Ergebnisse der Modellrechnungen zunächst eine weniger gute Übereinstimmung. Die gesamte berechnete Kurve der Modellrechnungen ist hin zu höheren Brennstoffkonzentrationen verschoben. Damit liegen die berechneten Werte zwar außerhalb des 1-Sigma-Konfidenzintervalls der experimentellen Daten aber mit ähnlicher Kurvenform. Dies gilt sowohl für die zwei als auch dreidimensionalen Ergebnisse, so dass eine ungleiche Verteilung der Partikel als Ursache nahezu ausgeschlossen werden kann.



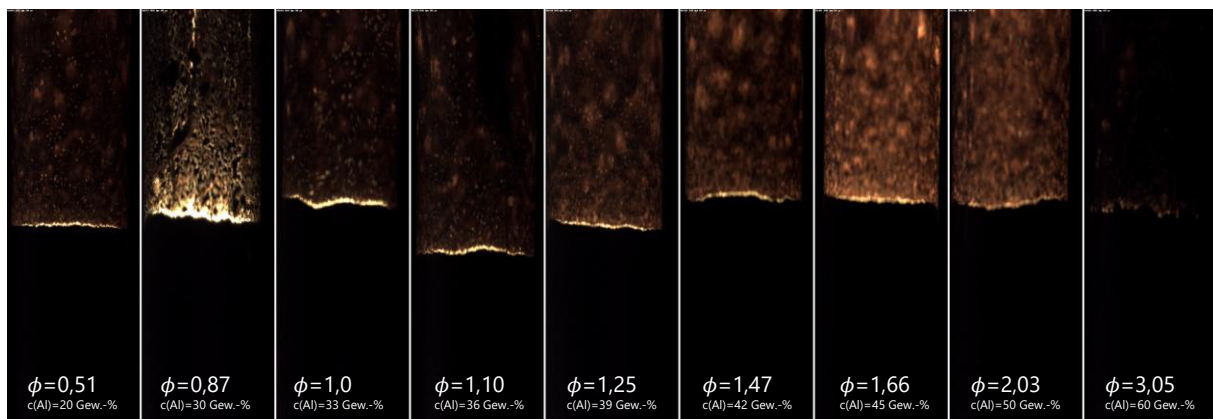
**Abbildung 61:** Vergleich der gemessenen und modellierten Abbrandgeschwindigkeiten abhängig von dem Konzentrationsverhältnis Brennstoff zu Oxidator für Ti/CuO.

#### 8.2.4 Experimentelle Untersuchung Ti/MnO<sub>2</sub>

Der Abbrand der stöchiometrischen Mischung von Titan/Mangan(IV)-oxid zeigt überhaupt keine Gasphasenreaktionszone und nur eine geringe Anzahl agglomerierter Partikel, die sich von der Abbrandoberfläche lösen und abströmen. Die Reaktionsfront wird durch eine dünne, leuchtende Schicht gebildet, die sich von oben nach unten bewegt. Der Reaktionsfortschritt ist in Abbildung 62 abgebildet. Betrachtet man die Momentaufnahmen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Brennstoff zu Oxidator in Abbildung 63, zeigen die überstöchiometrischen Mischungen ( $\phi < 1$ ) eine etwas stärkere Partikelbildung in der Reaktionsphase, die aber hin zur stöchiometrischen Mischung ( $\phi = 1$ ) abnimmt. Im unterstöchiometrischen Bereich des Mischungsverhältnisses ( $\phi > 1$ ) bleibt es bei einer leuchtenden Reaktionsfront an der Abbrandoberfläche, deren Farbe sich vom gelben hin zum rötlichen verschiebt. Im Experiment konnten nur Mischungen mit Massenäquivalenzverhältnisse bis zu einem Wert von  $\phi \approx 3$  zur Reaktion gebracht werden.



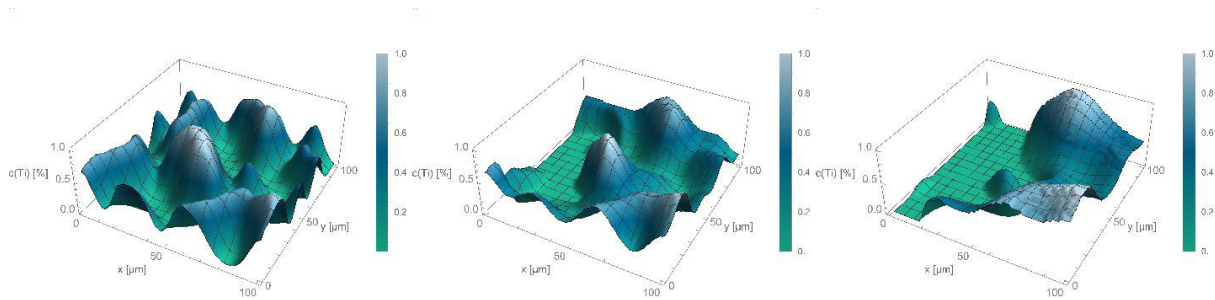
**Abbildung 62:** Zeitlicher Verlauf des Abbrands der stöchiometrischen Mischung von  $\text{Ti/MnO}_2$  (36:64).



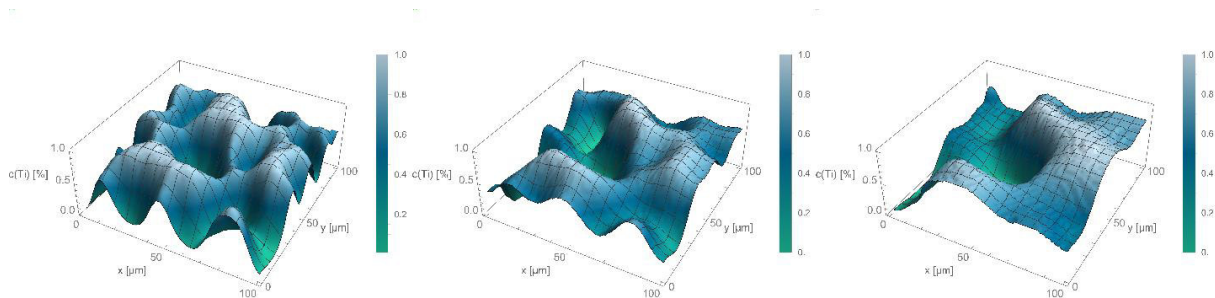
**Abbildung 63:** Typische Momentaufnahmen des Abbrands von  $\text{Ti/MnO}_2$  bei verschiedenen Mischungsverhältnissen Brennstoff zu Oxidator bzw. Massenäquivalenzverhältnissen  $\phi$ .

### 8.2.5 Modellierungsergebnisse von $\text{Ti/MnO}_2$

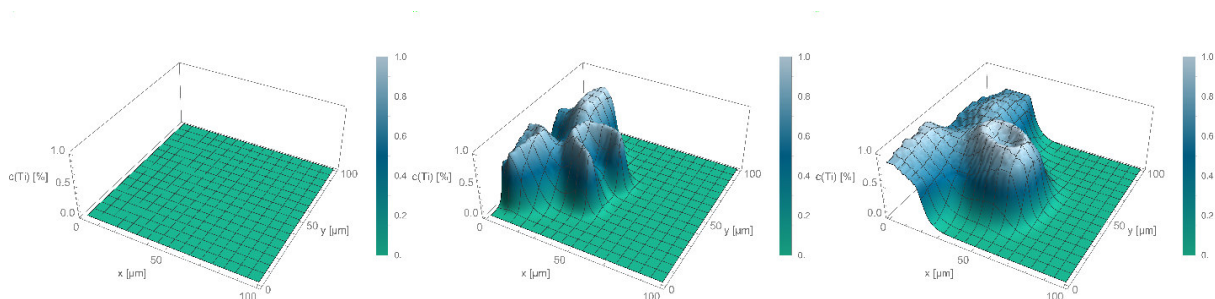
Die Modellierungsergebnisse der stöchiometrischen Mischung von Titan/Mangan(IV)-oxid sind in Abbildung 64 bis Abbildung 67 dargestellt. Hier zeigt sich ebenfalls, dass gerade im Bereich der Anzündung der Reaktion ein nicht reagierter Teil zurückbleibt, der erst zu einem späteren Zeitpunkt beginnt sich umzusetzen. Das Temperaturprofil zeigt jedoch, dass sich eine einheitliche Reaktionsfront ausbildet, die schnell voranschreitet.



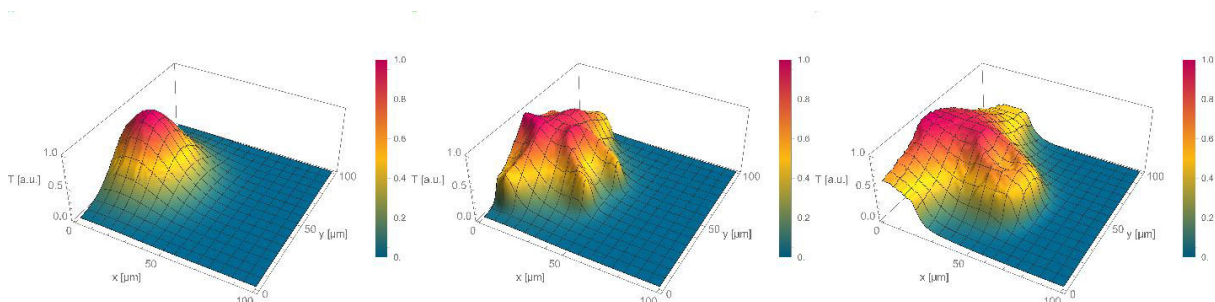
**Abbildung 64: Zeitliche Veränderung der Brennstoffkonzentration von  $\text{Ti/MnO}_2$  (stöchiometrisch).**



**Abbildung 65: Zeitliche Veränderung der Oxidatorkonzentration von  $\text{Ti/MnO}_2$  (stöchiometrisch).**



**Abbildung 66: Zeitliche Veränderung der Produktkonzentration von  $\text{Ti/MnO}_2$  (stöchiometrisch).**



**Abbildung 67: Zeitliche Veränderung der Temperaturverteilung von  $\text{Ti/MnO}_2$  (stöchiometrisch).**

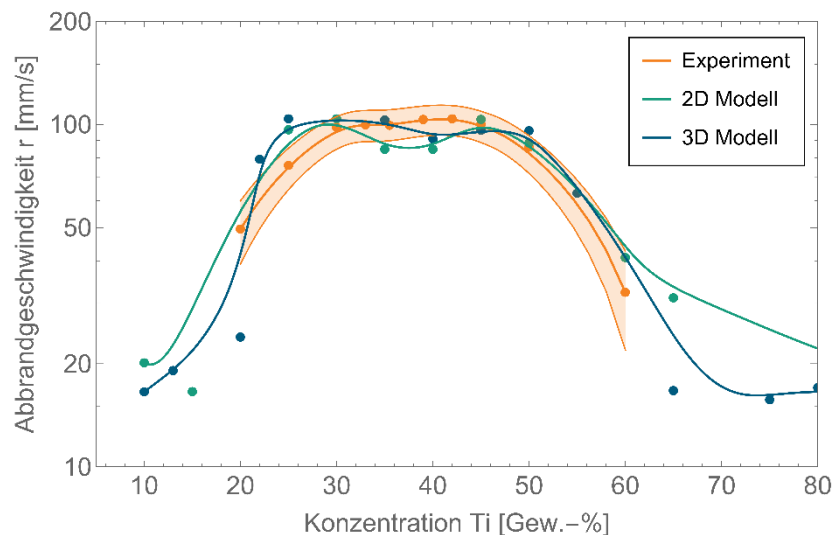
## 8.2.6 Vergleich von experimenteller und modellierter Abbrandgeschwindigkeit von $\text{Ti/MnO}_2$

Das zweite Modellsystem mit Titan als Reduktionsmittel ist das Titan/Mangan(IV)-oxid, deren Ergebnisvergleich aus experimentellen und Modellierungsdaten in Abbildung 68 dargestellt ist. Hier zeigen die experimentellen Daten, eine fast symmetrische Kurve mit moderatem Anstieg



der Abbrandgeschwindigkeit im überstöchiometrischen Bereich hin zu einem breiten Plateau konstanter Abbrandgeschwindigkeit bei Brennstoffkonzentrationen zwischen 28 Gew.-% und 46 Gew.-% Titananteil. Danach fällt die Kurve im unterstöchiometrischen Bereich wieder moderat ab. Der stöchiometrische Punkt dieser Partikelmischung liegt bei 30 Gew.-% Titananteil. Mischungen mit Titananteil kleiner als 20 Gew.-% und höher als 60 Gew.-% konnten nicht zur Reaktion gebracht werden.

Im Vergleich zu den experimentellen Daten zeigen die Ergebnisse der Modellrechnungen eine sehr gute Übereinstimmung. Nahezu alle berechneten Werte liegen im 1-Sigma-Konfidenzintervall der experimentellen Daten.



**Abbildung 68:** Vergleich der gemessenen und modellierten Abbrandgeschwindigkeiten abhängig vom Konzentrationsverhältnis Brennstoff zu Oxidator für Ti/MnO<sub>2</sub>.

### 8.3 Diskussion der Ergebnisse

Im Vergleich zu den experimentell ermittelten Abbrandgeschwindigkeiten stimmen die Kurvenverläufe der modellierten Abbrandgeschwindigkeiten für alle experimentell untersuchten Systeme im 1-Sigma-Konfidenzintervall sehr gut überein. Die Modellierungsergebnisse zeigen ebenso wie die experimentellen Daten, dass das Geschwindigkeitsmaximum für die Brennstoff/Oxidatorkombinationen Al/CuO und Ti/MnO<sub>2</sub> im unterstöchiometrischen Bereich, also bei Brennstoffüberschuss liegen, für Al/MnO<sub>2</sub> im überstöchiometrischen Bereich und für Ti/CuO beim stöchiometrischen Punkt liegen.

Die Berechnungen mit Aluminium als Reduktionsmittel zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit eindeutigem Maximum der Abbrandgeschwindigkeit um die stöchiometrische Mischung, einem steilen Anstieg im überstöchiometrischen Bereich und einem flachen Abfall im unterstöchiometrischen Bereich. Dabei liegen die berechneten Werte im 1-Sigma-Konfidenzintervall der experimentellen Daten. Allerdings zeigen sie im unterstöchiometrischen Bereich immer eine Überschätzung der Abbrandgeschwindigkeiten.

Die Experimente mit Titan als Reduktionsmittel zeigen ein Plateau über einen weiten Bereich von mittleren Brennstoffkonzentrationen, die auch mit den Modellierungsrechnungen gut nachgebildet werden. Allerdings zeigt sich eine Verschiebung der Modellrechnungen hin zum unterstöchiometrischen Bereich, also höheren Brennstoffkonzentrationen, der gesamten Kurve für Titan/Kupfer(II)-oxid. Außerdem reagieren die Mischungen nur in einem eingeschränkten Bereich von Brennstoffkonzentrationen von 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% Titananteil. Dadurch wird eine eindeutige Interpretation der Kurve über das Plateau hinaus erschwert.



## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein mathematisch-physikalisches Modell entwickelt, das neben den thermophysikalischen und reaktiven Eigenschaften auch die Partikel- und Mischungseigenschaften für die Beschreibung des Reaktionsverhaltens reaktiver Partikelsysteme berücksichtigt. Mit dem Modell wurde der Einfluss der Stöchiometrie auf das Abbrandverhalten, insbesondere die Abbrandgeschwindigkeit, untersucht. Als Beispielsysteme für die Modellierung und den dazu notwendigen Vergleich mit experimentell ermittelten Daten wurden vier verschiedene Thermitssysteme aus zwei verschiedenen Brennstoffen und Oxidatoren ausgewählt. Die eingesetzten Partikel und Partikelmischungen wurden zuvor hinsichtlich der für das Modell notwendigen Parameter charakterisiert. Die dazu notwendigen Grundlagen, experimentellen Methoden und Modelle für die Auswertung der experimentellen Daten wurden vorgestellt und im Rahmen dieser Arbeit zum Teil das erste Mal auf diese Thermitmischungen angewendet. Die ermittelten Parameter wurden als Eingangsdaten für das Modell verwendet. Auf experimenteller Seite wurden aus den vier möglichen Thermitmischungen vier Konzentrationsreihen mit 10 bzw. 11 verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt und experimentell hinsichtlich ihrer Abbrandgeschwindigkeit untersucht. Abschließend wurden die experimentellen Ergebnisse mit den Modellrechnungen verglichen. Dabei wurde eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse erreicht, so dass man sagen kann, dass mit dem Modell das Abbrandverhalten der untersuchten Thermitssysteme beschrieben werden kann.

Zur Abgrenzung der Arbeit von bisherigen Veröffentlichungen wurde zunächst der aktuelle Stand der Forschung zusammengefasst und die bekannten Modelle für die Berechnung der Abbrandgeschwindigkeit pyrotechnischer Mischungen, ihre Herleitung und Annahmen analysiert. Dabei fällt auf, dass der partikuläre Charakter pyrotechnischer Mischungen und die Partikeleigenschaften entweder in irgendeiner Weise in der Reaktionskinetik abgebildet oder vernachlässigt werden oder versucht wird das Problem durch einfache Schichten-Modelle zu lösen. Mit fortwährender Entwicklung nimmt auch die Komplexität der Modelle zu, sodass eine Reaktionskinetik mitberücksichtigt wird, Phasenübergänge oder weitere Quellterme wie Wärmeverluste. Erst spätere Arbeiten berücksichtigen auch die Partikelkonfiguration, mit der Reduktion der Abbrandgeschwindigkeit auf eine Anzündtemperatur als Parameter. Der Stofftransport wird in den wenigsten Modellen mitberücksichtigt, und wenn dann nur unter Annahme einer kontinuierlichen reaktiven Phase.

In dem entwickelten Hot-Spot-Modell werden Energie- und Stofftransport durch eine chemische Reaktionskinetik verknüpft und unter Berücksichtigung des partikulären Charakters der reagierenden Edukte gelöst. Der das modellierte System initiiierende Energieeintrag wird als Hot-Spot bezeichnet, woher der Name des Modells rührt. Beide Transportgleichungen sind parabolische, partielle Differentialgleichungen mit der gleichen Struktur, die mittels ihrer Fundamentallösung und unter Randbedingungen durch ihre *Greensche Funktion*, auch als *Propagator* bezeichnet, gelöst werden. Konkret wird die Lösung durch Faltung der *Greenschen Funktion* mit der Summe der Quellterme berechnet, was einer Integrallösung entspricht.

Die für das Hot-Spot-Modell notwendigen Eingangsparameter zur Berechnung realer reaktiver Partikelsysteme werden durch Modellbildung aus der experimentellen Charakterisierung realer Partikel und Partikelmischungen, durch Anpassung geeigneter Modelle, abgeleitet. Dazu zählt die Nachbildung der Partikel- und Mischungseigenschaften durch *Gaußfunktionen* und die Berechnung von zwei- und dreidimensionalen räumlichen Partikelverteilungen. Hierfür wurde ein Algorithmus implementiert, der beliebige Partikelgrößenverteilungen und Schüttdichten in zwei- und drei Dimensionen realisieren kann. Die thermophysikalischen Transporteigenschaften wurden durch Modelle zur Berechnung von Effektivwerten genähert

und damit als ortsunabhängig und zusätzlich als temperaturunabhängig betrachtet. Die reaktionskinetischen Parameter, präexponentieller Faktor und Aktivierungsenergie, werden durch Modellanpassung an thermoanalytische Messergebnisse ermittelt.

Die experimentelle Charakterisierung wurde auf die beispielhaft untersuchten Thermitmischungen mit Aluminium und Titan als Reduktionsmittel und Mangan(IV)-oxid und Kupfer(II)-oxid als Oxidationsmittel angewendet und anhand der vorgestellten Modelle die Modellparameter ermittelt.

Die experimentelle Bestimmung der Abbrandgeschwindigkeiten der vier Beispielsysteme wurde in der optischen Bombe des *Fraunhofer ICTs* durchgeführt. Anhand von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen des Abbrands wurden mit einer Bildauswertung die Abbrandgeschwindigkeiten der Thermitmischungen abhängig von der Brennstoffkonzentration ermittelt. Ebenso wurden die experimentell untersuchten Mischungen mit dem Modell und den ermittelten Eingangsparametern berechnet und aus den Modellierungsergebnissen die Abbrandgeschwindigkeiten ermittelt.

Abschließend wurden die Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen und den Modellrechnungen aller vier untersuchten Thermitmischungen diskutiert und die ermittelten Abbrandgeschwindigkeiten verglichen. Hier zeigte sich für alle vier Thermitmischungen, Aluminium/Mangan(IV)-oxid, Aluminium/Kupfer(II)-oxid, Titan/ Mangan(IV)-oxid und Titan/ Kupfer(II)-oxid eine sehr gute Übereinstimmung der Abbrandgeschwindigkeiten aus den Modellrechnungen mit den experimentellen Daten.

Zusammenfassend konnte damit gezeigt werden, dass das Hot-Spot-Modell die Abhängigkeit der Abbrandgeschwindigkeit von der Brennstoffkonzentration für verschiedene reaktive Partikelsysteme berechnen kann. Dies deutet darauf hin, dass Energie- und Stoffübertragung die wichtigsten physikalischen Prozesse bei partikulären Reaktionen, wie den hier untersuchten pyrotechnischen Mischungen, sind. Dabei beschreibt die Zersetzung des Oxidators, als eingesetzte Reaktionskinetik, hinreichend den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion. Die thermophysikalischen Transporteigenschaften haben auf die Abbrandgeschwindigkeit von Thermitmischungen eher einen untergeordneten Einfluss, sind allerdings umso entscheidender bei der Initiierung der Reaktion. Dies lässt sich auch darauf zurückführen, dass bei der hier angewendeten exothermen Reaktion hohe Temperaturen und große Energiemengen freigesetzt werden, die zu einer Ausbreitung der exothermen Reaktion führen und nicht in dem Maß an die Umgebung abgeleitet werden können. Umso einflussreicher ist der partikuläre Charakter solcher Mischungen. Partikelgröße und Durchmischung haben auf das Abbrandverhalten wesentlichen Einfluss.

## 10 Ausblick

Das entwickelte *Hot-Spot-Modell* kann zur Modellierung reaktiver Partikelsysteme, insbesondere von pyrotechnischen Mischungen, eingesetzt werden. Durch die Flexibilität bei der Auswahl möglicher Quellterme, der Konfiguration des Modellraums und letztendlich der einfachen Erweiterbarkeit um neue Quellterme machen das Modell universell einsetzbar für reaktive Partikelsysteme oder allgemein für die Modellierung von Feststoffreaktionen, bei denen die Gasphase keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt. Für Anwendungen, bei denen die Gasdynamik wichtig ist, sind CFD-Codes sicher besser geeignet. Jedoch spricht für das *Hot-Spot-Modell* dessen Einfachheit und die kurze Laufzeit einzelner Modellrechnungen, wodurch es für die schnelle Vorausberechnung des Reaktionsverhaltens, Parameterstudien und die Analyse von Einflussgrößen und physikalischen und chemischen Zusammenhängen bei der Untersuchung von reaktiven Partikelsystemen prädestiniert ist.

So kann in weiteren Modellrechnungen mit den hier schon untersuchten Thermitmischungen und deren Parametern der Einfluss des Füllfaktors bzw. der Porosität, der Einfluss der Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung, die auch den Füllfaktor vergrößern kann, sowie der Einfluss der Durchmischung von Brennstoff und Oxidator untersucht werden. Auch die Bedingungen für die Anzündung des Systems, die dafür notwendige Energie und die Abhängigkeiten zu den verwendeten Parametern wäre interessant. Durch Ersteres kommt man näher an die realen Systeme, wie sie in Applikationen zum Einsatz kommen, heran und kann diese optimieren. Das Zweite kann helfen, die Anzündbarkeit solcher Systeme zu verbessern, die Bedingungen zu optimieren und die Ursachen für hohe benötigte Anzündenergien zu verstehen, sei es aufgrund der Reaktionskinetik, schlechter Durchmischung am Anzündort oder den Einfluss der Wärmeleitfähigkeit durch Abfluss der Anzündenergie. Zudem könnte die Vorhersage der Abbrandtemperatur detaillierter ausgewertet werden, um den Einfluss des Konzentrationsverhältnisses zu untersuchen.

In zukünftigen Modellrechnungen könnte zunächst durch eine Parametervariation eine Ergebnismatrix aufgestellt werden, um abhängig von den systemcharakterisierenden Eigenschaften eine schnelle Vorhersage des Abbrandverhaltens machen zu können. Eine Erweiterung auf 3- oder 4-Komponentensysteme, wie sie in der Pyrotechnik häufig eingesetzt werden, wäre dann der nächste Schritt. Auch hier könnte der Einfluss der Parameter, hier besonders Reaktionskinetik und Sauerstoff-Diffusion in dem System genauer untersucht werden, um solche Systeme besser zu verstehen und sie dadurch besser und schneller an vorhandene oder neue Applikationen zu adaptieren.

Auch das Modell selbst kann weiter verbessert werden. Neben der Verbesserung und Optimierung des Quellcodes können neue Quellterme berücksichtigt werden. Auch die Berechnung einer orts aufgelösten Abbildung der emittierten Strahlung in Verbindung mit den reagierenden Spezies und der daraus möglichen Leuchterscheinung würde sicherlich das Anwendungsspektrum auf Leuchtsätze oder Feuerwerk weiter ausdehnen.

# 11 Literatur

- [1] S. Knapp, V. I. Weiser, S. Kelzenberg, N. Eisenreich, *Modeling Ignition and Thermal Wave Progression in Binary Granular Pyrotechnic Compositions*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2014**, 39, 423–433, <https://doi.org/10.1002/prep.201400023>.
- [2] S. Kelzenberg, N. Eisenreich, S. Knapp, A. Koleczko, H. Schuppler, H. Fietzek, *Chemical Kinetics of the Oxidation of Manganese and of the Decomposition of MnO<sub>2</sub> by XRD and TG Measurements*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2019**, 44, 714–724, <https://doi.org/10.1002/prep.201800378>.
- [3] N. Eisenreich, O. Schulz, A. Koleczko, S. Knapp, *Comparison of Kinetics, Oxide Crystal Growth and Diffusivities of Nano- and Micrometer-Sized Copper Particles on Oxidation in Air*, *Thermochimica Acta* **2017**, 654, 93–100, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.05.012>.
- [4] S. Knapp, N. Eisenreich, S. Kelzenberg, E. Roth, V. I. Weiser, *Modelling of Al/MnO<sub>2</sub> and Ti/MnO<sub>2</sub> Thermite Mixtures*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2019**, 44, 706–713, <https://doi.org/10.1002/prep.201800347>.
- [5] S. Knapp, S. Kelzenberg, A. Raab, E. Roth, V. I. Weiser, *Emission Spectroscopy of the Combustion Flame of Aluminium / Copper Oxide Thermite*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2019**, 44, 9–17, <https://doi.org/10.1002/prep.201800235>.
- [6] C. Günthner, S. Knapp, V. I. Weiser, *Multi-Modal Dense Sphere Packing Algorithm for the Simulation of Thermites*, in: *46th International Annual Conference of ICT: Energetic Materials - Performance, Safety and System Applications* (Ed.: Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT), Pfinztal, Germany **2015**, 122/1.
- [7] S. Knapp, A. Koleczko, H. Kröber, *Characterization of Particle Mixtures by Nano Computer Tomography*, in: *49th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT: Energetic Materials - Synthesis, Processing, Performance* (Ed.: Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT), Pfinztal, Germany **2018**, 116/1–116/9.
- [8] S. Knapp, V. I. Weiser, S. Kelzenberg, E. Roth, W. Eckl, *Hot-Spot Modelling of Thermite Mixtures*, in: *EUROPYRO 2015, 11th International GTPS Seminar, 41st International Pyrotechnics Seminar* (Ed.: D. Dilhan), Toulouse, Frankreich **2015**.
- [9] S. Knapp, W. Eckl, N. Eisenreich, C. Günthner, S. Kelzenberg, V. I. Weiser, *Use of Green's Function of One Dimensional Reaction Propagation in Energetic Materials*, *High Energy Materials: Demilitarization, Antiterrorism and Civil Application (HEMs-2013)*, Sagamihara Kanagawa, Japan **2013**.
- [10] S. Knapp, S. Kelzenberg, E. Roth, V. I. Weiser, *Modelling of Thermite Mixtures*, in: *The 43rd International Pyrotechnics Society Seminar* (Ed.: IPSUSA), Fort Collins, USA **2018**, pp. 285–298.
- [11] S. Kenjereš, *On Recent Progress in Modelling and Simulations of Multi-scale Transfer of Mass, Momentum and Particles in Bio-medical Applications, Flow, Turbulence and Combustion* **2016**, 96, 837–860, <https://doi.org/10.1007/s10494-015-9669-2>.
- [12] K. Ostrowski, Ł. Sadowski, D. Stefaniuk, D. Wałach, T. Gawenda, K. Oleksik, I. Usydus, *The Effect of the Morphology of Coarse Aggregate on the Properties of Self-Compacting High-Performance Fibre-Reinforced Concrete*, *Materials* **2018**, 11, 1372, <https://doi.org/10.3390/ma11081372>.
- [13] I. W. Smith, *The combustion rates of coal chars: A review*, *Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute* **1982**, 19, 1045–1065, [https://doi.org/10.1016/s0082-0784\(82\)80281-6](https://doi.org/10.1016/s0082-0784(82)80281-6).
- [14] T. Nonnen, S. Beckert, K. Gleichmann, A. Brandt, B. Unger, H. Kerskes, B. Mette, S. Bonk, T. Badenhop, F. Salg, R. Gläser, *Erprobung eines thermochemischen*

- Langzeitwärmespeichers auf Basis eines Zeolith/Salz-Komposits*, *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, 88, 363–371, <https://doi.org/10.1002/cite.201500136>.
- [15] *Energetic materials: Particle processing and characterization* (Ed: U. Teipel), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2005**, ISBN 9783527603923.
- [16] T. T. Griffiths, U. Krone, R. Lancaster, *Pyrotechnics*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Eds.: M. Bohnet, F. Ullmann), 6th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2003**, pp. 1–21, [https://doi.org/10.1002/14356007.a22\\_437.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a22_437.pub2).
- [17] J. A. Conkling, *Chemistry of Pyrotechnics: Basic Principles and Theory*. 2nd Edition, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA **2011**, ISBN 9781574447408.
- [18] K. Menke, *Die Chemie der Feuerwerkskörper*, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, 12, 12–22, <https://doi.org/10.1002/ciuz.19780120103>.
- [19] H. Schmid, N. Eisenreich, A. Baier, J. Neutz, D. Schröter, V. I. Weiser, *Gas Generator Development for Fire Protection Purpose, Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1999**, 24, 144–148, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4087\(199906\)24:03<144:AID-PREP144>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4087(199906)24:03<144:AID-PREP144>3.0.CO;2-O).
- [20] E.-C. Koch, *Review on Pyrotechnic Aerial Infrared Decoys, Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2001**, 26, 3–11, [https://doi.org/10.1002/1521-4087\(200101\)26:1<3:AID-PREP3>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200101)26:1<3:AID-PREP3>3.0.CO;2-8).
- [21] D. Swanepoel, O. Del Fabbro, W. W. Focke, C. Conradie, *Manganese as Fuel in Slow-Burning Pyrotechnic Time Delay Compositions, Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2010**, 35, 105–113, <https://doi.org/10.1002/prop.200900005>.
- [22] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102nd ed., De Gruyter Oldenbourg, Berlin **2007**, ISBN 9783110206845.
- [23] H. Goldschmidt, *Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden oder Legierungen derselben*. Deutsches Reichspatent, 96317, **1895**, [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=DE&NR=96317C&KC=C&FT=D&ND=4&DB=&locale=en\\_EP#](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=DE&NR=96317C&KC=C&FT=D&ND=4&DB=&locale=en_EP#).
- [24] C. P. Lonsdale, *Thermite Rail Welding: History, Process Developments, Current Practices and Outlook for the 21st Century*: Conrail Technical Services Laboratory Altoona, in: *Proceedings of the AREMA 1999 Annual Conference*, Chicago, IL, USA **1999**.
- [25] L. L. Wang, Z. A. Munir, Y. M. Maximov, *Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials*, *Journal of Materials Science* **1993**, 28, 3693–3708, <https://doi.org/10.1007/BF00353167>.
- [26] H. J. T. Ellingham, *Reducibility of Oxides and Sulphides in Metallurgical Processes*, *Journal of the Society of Chemical Industry* **1944**, 63, 125–133, <https://doi.org/10.1002/jctb.5000630501>.
- [27] DerSilberspiegel, *The Ellingham diagram is giving the free energy of formation of metal oxides and the corresponding oxygen partial pressure at equilibrium. Labels in English*. **2016**, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ellingham\\_Richardson-diagram\\_english.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ellingham_Richardson-diagram_english.svg), zuletzt geprüft am 01.10.24.
- [28] V. I. Weiser, E. Roth, A. Raab, M. d. M. Juez-Lorenzo, S. Kelzenberg, N. Eisenreich, *Thermite Type Reactions of Different Metals with Iron-Oxide and the Influence of Pressure, Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2010**, 35, 240–247, <https://doi.org/10.1002/prop.201000024>.
- [29] S. Knapp, R. Wester, W. Eckl, V. I. Weiser, S. Kelzenberg, *Temperaturbestimmung an Flammen brennender Metalle mittels Emissionsspektroskopie zweiatomiger Moleküle*, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V., Hannover, Germany* **2010**.

- [30] E.-C. Koch, V. I. Weiser, E. Roth, S. Knapp, J. N. J. van Lingen, J. Moorhoff, *Metal-Fluorocarbon Pyrolants. XV: Combustion of two Ytterbium-Halocarbon Formulations*, *Journal of Pyrotechnics* **2012**, 31, 3–9.
- [31] S. H. Fischer, M. C. Grubelich, *Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals*, in: *24th International Pyrotechnics Seminar*, Monterey, CA, USA **1998**, <https://doi.org/10.2172/658208>.
- [32] A. P. G. Shaw, *Thermitic thermodynamics: A computational survey and comprehensive interpretation of over 800 combinations of metals, metalloids, and oxides*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA **2020**, ISBN 135105662X.
- [33] K. W. Watson, M. L. Pantoya, V. I. Levitas, *Fast reactions with nano- and micrometer aluminum: A study on oxidation versus fluorination*, *Combustion and Flame* **2008**, 155, 619–634, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.06.003>.
- [34] B. P. Berger, *Parameters Influencing the Pyrotechnic Reaction, Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2005**, 30, 27–35, <https://doi.org/10.1002/prop.200400082>.
- [35] K. L. Kosanke, B. J. Kosanke, *Selected pyrotechnic publications of K.L. and B.J. Kosanke. Part 1 (1981 through 1989): Control of Pyrotechnic Burn Rate*, Journal of Pyrotechnics Inc, Whitewater, CO, USA **1996**, ISBN 1889526053.
- [36] V. I. Weiser, M. Mosinzny, S. Knapp, E. Roth, S. Kelzenberg, *Influence of Composition and Pressure on the Reaction Behaviour of Ternary Thermite Mixtures Containing Al/MoO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>*, in: *51st International Annual Conference of the Fraunhofer ICT: Energetic Materials - Exploring and Understanding* (Ed.: Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT), Pfinztal, Germany **2022**, 58/1–58/6.
- [37] E. Kircher, R. Girwidz, P. Häußler, *Modellbegriff und Modellbildung in der Physikdidaktik*, in: *Physikdidaktik: Theorie und Praxis* (Eds.: E. Kircher, R. Girwidz, P. Häußler), 2nd ed., Springer Nature, Berlin, Heidelberg **2009**, pp. 735–762, [https://doi.org/10.1007/978-3-642-01602-8\\_24](https://doi.org/10.1007/978-3-642-01602-8_24).
- [38] D. M. Imboden, S. Koch, *Systemanalyse: Einführung in die mathematische Modellierung natürlicher Systeme*, 1st ed., Springer Nature, Berlin, Heidelberg **2008**, ISBN 9783540439356.
- [39] F. Mattern, *Modellbildung und Simulation*, in: *Informatik: Grundlagen - Anwendungen - Perspektiven {Forum "Perspektiven der Informatik", Dagstuhl, November 1993}* (Ed.: R. Wilhelm), Verlag C. H. Beck, München **1996**, pp. 56–64.
- [40] Y. C. Montgomery, *Measuring and modelling of pyrotechnic time delay element burn rates*, *PhD Thesis*, University of Pretoria, Pretoria, South Africa **2018**.
- [41] H. Wang, Y. Jiang, Y. Wang, D. J. Kline, X. Zheng, M. R. Zachariah, *Do we need perfect mixing between fuel and oxidizer to maximize the energy release rate of energetic nanocomposites?*, *Applied Physics Letters* **2023**, 122, 1–5, <https://doi.org/10.1063/5.0133995>.
- [42] S. Knapp, S. Kelzenberg, A. Koleczko, A. Imiolek, V. I. Weiser, *Modelling of Particle-Matrix-Systems – A Parameter Study*, in: *XVth International Workshop High Energetic Materials (HEMs-2019)*, Principality of Monaco **2019**.
- [43] M. L. Pantoya, J. Granier, *Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2005**, 30, 53–62, <https://doi.org/10.1002/prop.200400085>.
- [44] S. Knapp, W. Eckl, N. Eisenreich, C. Günthner, A. Koleczko, V. I. Weiser, *Modelling the Influence of Particle Size on the Combustion of Composite Mixtures*, *High Energy Materials: Demilitarization, Antiterrorism and Civil Application (HEMs-2015)*, Ajaccio, France **2015**.
- [45] S. Knapp, E. Roth, V. I. Weiser, *Influence of Preparation Methods on Burning Rate of Pyrotechnic Mixtures*, in: *7th International Symposium on Energetic Materials and their Application (ISEM2021)*, Tokyo, Japan **2021**.

- [46] H. S. Carslaw, *Introduction to the Mathematical Theory of the Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed., Macmillan and Co., London, United Kingdom **1921**, ISBN 0198533683.
- [47] G. Langer, N. Eisenreich, *Hot Spots in Energetic Materials, Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1999**, 24, 113–118, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4087\(199906\)24:03<113:AID-PREP113>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4087(199906)24:03<113:AID-PREP113>3.0.CO;2-3).
- [48] N. Eisenreich, T. S. Fischer, G. Langer, S. Kelzenberg, V. I. Weiser, *Burn Rate Models for Gun Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2002**, 27, 142, [https://doi.org/10.1002/1521-4087\(200206\)27:3<142:AID-PREP142>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200206)27:3<142:AID-PREP142>3.0.CO;2-8).
- [49] L. C. Evans, *Partial Differential Equations*, American Mathematical Society, Providence, RI, USA **2010**, ISBN 9781470469429.
- [50] E. W. Weisstein, *Green's Function* **2014**, <https://mathworld.wolfram.com/GreensFunction.html>, zuletzt geprüft am 27.11.23.
- [51] S. Kelzenberg, N. Eisenreich, S. Knapp, V. I. Weiser, *Shrinking Core Model to Describe Metal Particle Oxidation from Thermal Analysis Data, International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion* **2016**, 15, 35–48, <https://doi.org/10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.2015011379>.
- [52] T. Urbanski, *Chemie und Technologie der Explosivstoffe*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1961**.
- [53] T. M. Klapötke, *Chemie der hochenergetischen Materialien*, Walter de Gruyter, Berlin, New York **2009**, ISBN 978-3-11-020745-3.
- [54] J. Köhler, *Explosivstoffe: Zehnte, Vollständig Überarbeitete Auflage*, 10th ed., John Wiley & Sons Incorporated, Weinheim **2008**, ISBN 9783527623419.
- [55] J. P. Agrawal, *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2010**, ISBN 9783527326105.
- [56] *Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe (Sprengstoffgesetz - SprengG)*, in: *Bundesgesetzblatt Nr. 119*, Bundesanzeiger Verlag, Köln **1976**, p. 2737.
- [57] H. Ellern, *Military and Civilian Pyrotechnics*, Chemical Publishing Company, Incorporated, New York, NY, USA **1968**, ISBN 9780820603643.
- [58] H. Schmid, N. Eisenreich, *Investigation of a Two-Stage Airbag Module with Azide-Free Gas Generators, Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2000**, 25, 230–235, [https://doi.org/10.1002/1521-4087\(200011\)25:5<230:AID-PREP230>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200011)25:5<230:AID-PREP230>3.0.CO;2-#).
- [59] T. Gyulai, S. Knapp, S. Mock, D. Pacner, S. Scharner, *New Initiation Methods for Thermal Propagation Tests of Traction Li-Storages*, in: *Proceedings from the Seventh International Conference on Fires in Vehicles* (Ed.: Willstrand, Ola, Gehandler, Jonatan, Andersson), Stavanger, Norway **2023**, pp. 235–239.
- [60] V. I. Weiser, E. Roth, A. Raab, S. Knapp, S. Kelzenberg, W. Eckl, *Pyro-Organic Flares - State of the Art and Progress*, EUROPYRO 2015, 11th International GTPS Seminar, 41st International Pyrotechnics Seminar, Toulouse, France **2015**.
- [61] E.-C. Koch, *High Explosives, Propellants, Pyrotechnics*, De Gruyter Oldenbourg, Berlin, Boston **2021**, ISBN 9783110660562.
- [62] G. Tammann, F. Westerhold, B. Garre, E. Kordes, H. Kalsing, *Chemische Reaktionen in pulverförmigen Gemengen zweier Kristallarten, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1925**, 149, 21–98, <https://doi.org/10.1002/zaac.19251490104>.
- [63] J. E. Spice, L. A. K. Staveley, *The propagation of exothermic reactions in solid systems, part II. Heats of reaction and rates of burning, Journal of the Society of Chemical Industry* **1949**, 68, 348–355, <https://doi.org/10.1002/jctb.5000681205>.
- [64] E. Mallard, H. L. Le Chatelier, *Recherches Expérimentales et Théoretiques sur la Combustion de Mélanges Gaseux Explosifs, Les Annales des Mines* **1882**, 272–572.

- [65] R. A. W. Hill, L. E. Sutton, R. B. Temple, A. White, *A Study of Slow Self-propagating Reactions in Solids, Research A Journal of Science and its Applications* **1950**, 3, 569–576.
- [66] B. Lewis, G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, 2nd ed., Academic Press; Elsevier BV, New York, NY, USA **1961**, ISBN 0124467504.
- [67] F. Booth, *The Theory of Self-Propagating Exothermic Reactions in Solid Systems, Transactions of the Faraday Society* **1953**, 49, 272, <https://doi.org/10.1039/TF9534900272>.
- [68] R. A. W. Hill, L. E. Sutton, *The Physics and Chemistry of a Self-Sustained Reaction between Iron and Potassium Permanganate, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1954**, 226, 455–471, <https://doi.org/10.1098/rspa.1954.0268>.
- [69] B. I. Khaikin, A. G. Merzhanov, *Theory of Thermal Propagation of a Chemical Reaction Front, Combustion, Explosion, and Shock Waves* **1969**, 2, 22–27, <https://doi.org/10.1007/BF00749022>.
- [70] J. B. Zeldowitsch, D. A. Frank-Kamenetskii, *A theory of thermal propagation of flames, Zhurnal Fizicheskoi Khimii (Russian Journal of Physical Chemistry A)* **1938**, 100–105.
- [71] Y. B. Zeldovich, N. Semenov, *Kinetics of Chemical Reactions in Flames, Journal of Experimental and Theoretical Physics USSR* **1946**, 10, 1–15.
- [72] US Army Materiel Command, *Engineering Design Handbook Military Pyrotechnics Series Part one - Theory and Application*, Defense Technical Information Center, Fort Belvoir, VA, USA **1967**.
- [73] C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, *Comprehensive Chemical Kinetics: The Theory of Solid Phase Kinetics*, Elsevier BV, Amsterdam **1969**.
- [74] A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, *Self-spreading high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds, Doklady Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya (Proceedings of the USSR Academy of Sciences, Chemical Series)* **1972**, 204, 366–369.
- [75] E. I. Maksimov, A. G. Merzhanov, V. M. Shkiro, *Gasless compositions as a simple model for the combustion of nonvolatile condensed systems, Combustion, Explosion, and Shock Waves* **1967**, 1, 15–18, <https://doi.org/10.1007/BF00748806>.
- [76] A. G. Merzhanov, *The theory of stable homogeneous combustion of condensed substances, Combustion and Flame* **1969**, 13, 143–156, [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(69\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(69)90045-5).
- [77] A. M. Osterkamp, H. D. Peckham, *Pyrotechnic deflagration model*, in: *The 7th Symposium on Explosives and Pyrotechnics*, Franklin Institute Research Labs, Philadelphia, PA, USA **1971**.
- [78] A. P. Hardt, P. V. Phung, *Propagation of Gasless Reactions in Solids—I. Analytical Study of Exothermic Intermetallic Reaction Rates, Combustion and Flame* **1973**, 21, 77–89, [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(73\)90009-6](https://doi.org/10.1016/0010-2180(73)90009-6).
- [79] A. P. Hardt, R. W. Holsinger, *Propagation of Gasless Reactions in Solids—II. Experimental Study of Exothermic Intermetallic Reaction Rates, Combustion and Flame* **1973**, 21, 91–97, [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(73\)90010-2](https://doi.org/10.1016/0010-2180(73)90010-2).
- [80] J. Crank, P. Nicolson, *A Practical Method for Numerical Evaluation of Solutions of Partial Differential Equations of the Heat-Conduction Type, Advances in Computational Mathematics* **1996**, 6, 207–226, <https://doi.org/10.1007/BF02127704>.
- [81] K. G. Shkadinskii, B. I. Khaikin, A. G. Merzhanov, *Propagation of a pulsating exothermic reaction front in the condensed phase, Combustion, Explosion, and Shock Waves* **1973**, 7, 15–22, <https://doi.org/10.1007/BF00748907>.
- [82] A. P. Aldushin, B. I. Khaikin, *Combustion of Mixtures Forming Condensed Reaction Products, Combustion, Explosion, and Shock Waves* **1974**, 10, 273–280, <https://doi.org/10.1007/BF01463752>.



- [83] B. V. Novozhilov, *Propagation rate of the front of an exothermic reaction in condensed phase*, *Doklady Akademii Nauk SSSR (Proceedings of the USSR Academy of Sciences)* **1961**, *1*, 151–153.
- [84] N. Ouchiyaama, T. Tanaka, *Estimation of the Average Number of Contacts between Randomly Mixed Solid Particles*, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1980**, *19*, 338–340, <https://doi.org/10.1021/i160076a002>.
- [85] Y.-J. Hao, T. Tanaka, *Role of the Contact Points between Particles on the Reactivity of Solids*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1988**, *66*, 761–766, <https://doi.org/10.1002/cjce.5450660509>.
- [86] A. Shimizu, J. Saitou, Y.-J. Hao, *Effect of contact points between particles on the reaction rate in the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system*, *Solid State Ionics* **1990**, *38*, 261–269, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90431-P](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90431-P).
- [87] A. Shimizu, Y.-J. Hao, T. Tanaka, *Comparison of Two Models for the Powder Reaction Rate*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1998**, *205*, 241–251, [https://doi.org/10.1524/zpch.1998.205.Part\\_2.241](https://doi.org/10.1524/zpch.1998.205.Part_2.241).
- [88] A. Shimizu, Y.-J. Hao, T. Tanaka, *Representation of the concentric spherical powder reaction model in the form of linear regression analysis*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1998**, *76*, 69–75, <https://doi.org/10.1002/cjce.5450760109>.
- [89] M. E. Brown, S. J. Taylor, M. J. Tribelhorn, *Fuel-Oxidant Particle Contact in Binary Pyrotechnic Reactions*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1998**, *23*, 320–327, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4087\(199812\)23:6%3C320:AID-PREP320%3E3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4087(199812)23:6%3C320:AID-PREP320%3E3.0.CO;2-C).
- [90] T. Boddington, A. Cottrell, P. G. Laye, *A Numerical Model of Combustion in Gasless Pyrotechnic Systems*, *Combustion and Flame* **1989**, *76*, 63–69, [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(89\)90078-3](https://doi.org/10.1016/0010-2180(89)90078-3).
- [91] T. Boddington, P. G. Laye, J. Pude, J. Tipping, *Temperature Profile Analysis of Pyrotechnic Systems*, *Combustion and Flame* **1982**, *47*, 235–254, [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(82\)90104-3](https://doi.org/10.1016/0010-2180(82)90104-3).
- [92] C. F. Curtiss, J. O. Hirschfelder, *Integration of Stiff Equations*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1952**, *38*, 235–243, <https://doi.org/10.1073/pnas.38.3.235>.
- [93] A. G. Merzhanov, A. S. Rogachev, *Structural Macrokinetics of SHS Processes*, *Pure and Applied Chemistry* **1992**, *64*, 941–953, <https://doi.org/10.1351/pac199264070941>.
- [94] A. G. Merzhanov, *History and recent developments in SHS*, *Ceramics International* **1995**, *21*, 371–379, [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)96211-7](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)96211-7).
- [95] R. Armstrong, *Models for Gasless Combustion in Layered Materials and Random Media*, *Combustion Science and Technology* **1990**, *71*, 155–174, <https://doi.org/10.1080/00102209008951630>.
- [96] E. A. Nekrasov, A. M. Timokhin, A. T. Pak, *Theory of gasless combustion with phase transformations*, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **1991**, *26*, 568–573, <https://doi.org/10.1007/BF00843131>.
- [97] A. P. Aldushin, A. G. Merzhanov, *Gasless Combustion with Phase Transformations*, *Doklady Akademii Nauk SSSR (Proceedings of the USSR Academy of Sciences)* **1977**, *236*, 973–977.
- [98] A. M. Kanury, A. Hernandez-Guerrero, *Ignition of the Gasless SHS Reaction Producing Titanium Carbide*, *Combustion Science and Technology* **1995**, *104*, 181–191, <https://doi.org/10.1080/00102209508907716>.
- [99] O. B. Kovalev, V. M. Fomin, *The problem of propagation of a gasless combustion wave over a mixture of reacting metal powders*, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **1997**, *33*, 183–188, <https://doi.org/10.1007/BF02671913>.

- [100] A. M. Kanury, *A Kinetic Model for Metal + Nonmetal Reactions*, *Metallurgical Transactions A* **1992**, 23, 2349–2356, <https://doi.org/10.1007/BF02658036>.
- [101] G. Langer, N. Eisenreich, *Hot Spots in Energetic Materials, Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1999**, 24, 113–118, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4087\(199906\)24:03%3C113:AID-PREP113%3E3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4087(199906)24:03%3C113:AID-PREP113%3E3.0.CO;2-3).
- [102] V. G. Prokofev, V. K. Smolyakov, *Unsteady Combustion Regimes of Gasless Systems with a Low-Melting Inert Component*, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **2002**, 38, 143–147, <https://doi.org/10.1023/A:1014990529587>.
- [103] V. G. Prokofev, V. K. Smolyakov, *Unsteady combustion of a binary gasless mixture ignited by a hot wall*, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **2005**, 41, 158–163, <https://doi.org/10.1007/s10573-005-0018-y>.
- [104] V. G. Prokofev, A. V. Pisklov, V. K. Smolyakov, *Effect of a heat-conducting element on the gasless combustion of cylindrical samples under nonadiabatic conditions*, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **2007**, 43, 56–61, <https://doi.org/10.1007/s10573-007-0009-2>.
- [105] V. G. Prokofev, V. K. Smolyakov, *Impact of Structural Factors on Unsteady Combustion Modes of Gasless Systems*, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **2003**, 39, 167–176, <https://doi.org/10.1023/A:1022961016702>.
- [106] P. S. Grinchuk, O. S. Rabinovich, *Effect of Random Internal Structure on Combustion of Binary Powder Mixtures*, *Physical Review. E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **2005**, 71, 26116, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.026116>.
- [107] S. A. Rashkovskii, *Hot-spot combustion of heterogeneous condensed mixtures. Thermal percolation*, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **2005**, 41, 35–46, <https://doi.org/10.1007/s10573-005-0004-4>.
- [108] N. T. Bharat, D. P. Mishra, M. K. Gundawar, *Effect of Heat Loss on Propagation Limits of Combustion Fronts in Heterogeneous Mixtures*, *Combustion Science and Technology* **2020**, 192, 391–415, <https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1565534>.
- [109] A. Trebs, T. J. Foley, *Semi-Empirical Model for Reaction Progress in Nanothermite*, *Journal of Propulsion and Power* **2010**, 26, 772–775, <https://doi.org/10.2514/1.46607>.
- [110] K. Kim, *Computational Modeling of Combustion Wave in Nanoscale Thermite Reaction*, *International Journal of Energy and Power Engineering* **2014**, 8, 679–682, <https://doi.org/10.5281/zenodo.1093924>.
- [111] C. E. Aumann, G. L. Skofronick, J. A. Martin, *Oxidation Behavior of Aluminum Nanopowders*, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **1995**, 13, 1178–1183, <https://doi.org/10.1116/1.588232>.
- [112] L. Durães, P. Brito, J. Campos, A. Portugal, *Modelling and Simulation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Aluminum Thermite Combustion: Experimental Validation*, in: *16th European Symposium on Computer-Aided Process Engineering and 9th International Symposium on Process System Engineering* (Eds.: W. Marquardt, C. Pantelides), Elsevier BV, Amsterdam **2006**, pp. 365–370.
- [113] E. G. Ivanov, *Thermodynamic analysis of phase transformations during aluminizing*, *Metal Science and Heat Treatment* **1979**, 21, 449–452, <https://doi.org/10.1007/BF00780482>.
- [114] V. Baijot, D.-R. Mehdi, C. Rossi, A. Estève, *A Multi-Phase Micro-Kinetic Model for Simulating Aluminum Based Thermite Reactions*, *Combustion and Flame* **2017**, 180, 10–19, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.02.031>.
- [115] V. Baijot, L. Glavier, J.-M. Ducéré, M. Djafari Rouhani, C. Rossi, A. Estève, *Modeling the Pressure Generation in Aluminum-Based Thermites*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2015**, 40, 402–412, <https://doi.org/10.1002/prep.201400297>.

- [116] Y. C. Montgomery, W. W. Focke, C. Kelly, *Measurement and Modelling of Pyrotechnic Time Delay Burning Rates: Method and Model Development*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2017**, 42, 1161–1167, <https://doi.org/10.1002/prep.201700107>.
- [117] COMSOL Multiphysics®, [www.comsol.com](http://www.comsol.com), COMSOL AB, Stockholm, Sweden.
- [118] B. Noläng, *EKVI-Code*, BeN-Systems, Uppsalla, Sweden **2016**.
- [119] S. A. Rashkovskiy, A. Y. Dolgoborodov, *Structure and Behavior of Gasless Combustion Waves in Powders*, *Combustion Science and Technology* **2017**, 189, 2220–2241, <https://doi.org/10.1080/00102202.2017.1369054>.
- [120] J. M. Epps, J.-P. Hickey, J. Z. Wen, *Modelling Reaction Propagation for Al/CuO Nanothermite Pellet Combustion*, *Combustion and Flame* **2021**, 229, 111374, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.02.020>.
- [121] K. M. de Souza, M. J. S. de Lemos, *Detailed Numerical Modeling and Simulation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al Thermite Reaction*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2021**, 46, 806–824, <https://doi.org/10.1002/prep.202000290>.
- [122] M. Martinez Pacheco, R. Bouma, L. Katgerman, *Experiments and numerical modeling of gasless combustion processes*, in: *36th International Annual Conference of ICT: Performance and Safety* (Ed.: Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT), Pfinztal, Germany **2005**, 29-1-29-10.
- [123] K. H. Bode, G.-P. Ostermeyer, *Wechselwirkung bewegter Temperaturfelder mit Zellulären Automaten*, *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics* **2008**, 8, 10365–10366, <https://doi.org/10.1002/pamm.200810365>.
- [124] Y. Peng, Y. Wang, B. Palpant, X. He, X. Zheng, Y. Yang, *Modeling Heat-Induced Chemical Reaction in Nanothermites Excited by Pulse Laser: A Hot Spot Model*, *International Journal of Modern Physics B* **2010**, 24, 381–395, <https://doi.org/10.1142/S0217979210055135>.
- [125] A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, *Discrete reaction waves: Gasless combustion of solid powder mixtures*, *Progress in Energy and Combustion Science* **2008**, 34, 377–416, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.09.002>.
- [126] F. Lam, X. Mi, A. J. Higgins, *Front Roughening of Flames in Discrete Media*, *Physical Review E* **2017**, 96, 18, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.013107>.
- [127] H. D. Baehr, K. Stephan, *Heat and Mass Transfer*, 1st ed., Springer Nature, Berlin, Heidelberg **1998**, ISBN 978-3-662-03661-7.
- [128] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2013**, ISBN 9783527833191.
- [129] L. Wang, X. Zhou, X. Wei, *Heat Conduction: Mathematical Models and Analytical Solutions*, Springer Nature, Berlin, Heidelberg **2007**, ISBN 978-3-540-74028-5.
- [130] S. Arrhenius, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, 4U, 226–248, <https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0416>.
- [131] A. Khawam, D. R. Flanagan, *Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals*, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 17315–17328, <https://doi.org/10.1021/jp062746a>.
- [132] A. Öchsner, G. E. Murch, *Heat Transfer in Multi-Phase Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg **2011**, ISBN 978-3-642-04402-1.
- [133] L. Hörmander, *The Analysis of Linear Partial Differential Operators I: Distribution Theory and Fourier Analysis*, Springer Nature, Berlin, New York **2003**, ISBN 9783642614972.
- [134] W. Appel, *Mathematics for physics and physicists*, Princeton University Press, Princeton, NJ, USA **2007**, ISBN 0691131023.

- [135] S. Knapp, N. Eisenreich, S. Kelzenberg, A. Koleczko, A. Raab, E. Roth, V. I. Weiser, *Spectroscopic Temperature Measurement in Propellant Flames*, in: *Phenomena in Combustion of Propellants and Explosives* (Eds.: A. Koleczko, N. Eisenreich, A. B. Vorozhtsov), Fraunhofer Verlag, Stuttgart, Germany **2017**, pp. 99–119.
- [136] S. Knapp, V. I. Weiser, S. Kelzenberg, N. Eisenreich, *Modeling the Influence of Concentration on the Burning Behavior of Granular Pyrotechnic Compositions*, in: *38th International Pyrotechnics Seminar*, Denver, CO, USA **2012**.
- [137] S. Knapp, E. Roth, W. Becker, S. Kelzenberg, V. I. Weiser, *Influence of Mixture Properties and Preparation Methods on Burning Rate of Pyrotechnic Mixtures*, in: *45th International Pyrotechnics Society Seminar* (Ed.: Dr. Zachary Doorenbos, Mr. Christopher Csernica), Colorado Springs, CO, USA **2022**, pp. 160–167.
- [138] J. Leitner, P. Voňka, D. Sedmidubský, P. Svoboda, *Application of Neumann–Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides*, *Thermochimica Acta* **2010**, 497, 7–13, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>.
- [139] T. R. Marrero, E. A. Mason, *Gaseous Diffusion Coefficients*, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1972**, 1, 3–118, <https://doi.org/10.1063/1.3253094>.
- [140] E. L. Cussler, *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom **2005**, ISBN 9780521564779.
- [141] H. Mehrer, *Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, Springer Nature, Berlin, Heidelberg **2007**, ISBN 978-3-540-71486-6.
- [142] P. Bastian, *Grundlagen der Modellbildung und Simulation*, Skript, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany **2008**.
- [143] C. L. Dym, *Principles of Mathematical Modeling*. 2nd Edition, Elsevier BV, Burlington, MA, USA **2004**, ISBN 0-12-226551-3.
- [144] S. W. Smith, *The scientist and engineer's guide to digital signal processing*, 1st ed., California Technical Publishing, San Diego, CA, USA **1997**, ISBN 9780966017632.
- [145] *Numerical recipes: The Art of Scientific Computing* (Ed: Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T, Flannery, B. P), 3rd ed., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom **2007**, ISBN 9780521880688.
- [146] M. Stiess, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1: Mit 299 Abbildungen und CD-ROM*, 3rd ed., Springer Nature, Berlin, Heidelberg **2009**, ISBN 978-3-540-32551-2.
- [147] J. Tomas, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie*, Skript, Universität Magdeburg, Magdeburg **2014**.
- [148] A. Kolmogorov, *On the Empirical Determination of a Distribution Function*, in: *Breakthroughs in Statistics. Springer Series in Statistics*. (Ed.: Kotz, S., Johnson, N.L.), Springer, New York, NY, USA **1992**, pp. 106–113, [https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4380-9\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4380-9_10).
- [149] P. A. Vesilind, *The Rosin-Rammler particle size distribution*, *Resource Recovery and Conservation* **1980**, 5, 275–277, [https://doi.org/10.1016/0304-3967\(80\)90007-4](https://doi.org/10.1016/0304-3967(80)90007-4).
- [150] H. Wadell, *Volume, Shape, and Roundness of Quartz Particles*, *The Journal of Geology* **1935**, 43, 250–280, <https://doi.org/10.1086/624298>.
- [151] A. Y. Sasov, V. N. Sokolov, *Numerical Processing of REM Images*, *Izvestiya Akademii Nauk SSR Seriya Fizicheskaya (Proceedings of the USSR Academy of Sciences, Serie Physics)* **1984**, 2389–2396.
- [152] M. Besterci, H. Käerdi, P. Kulu, V. Mikli, *Characterization of Powder Particle Morphology*, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Engineering* **2001**, 7, 22–34, <https://doi.org/10.3176/eng.2001.1.03>.
- [153] K. Stange, *Die Mischgüte einer Zufallsmischung als Grundlage zur Beurteilung von Mischversuchen*, *Chemie Ingenieur Technik* **1954**, 26, 331–337, <https://doi.org/10.1002/cite.330260607>.

- [154] P. M. C. Lacey, *Developments in the theory of particle mixing*, *Journal of Applied Chemistry* **1954**, 4, 257–268, <https://doi.org/10.1002/jctb.5010040504>.
- [155] M. J. Rhodes, *Introduction to particle technology*, 2nd ed., Wiley, Weinheim **2008**, ISBN 9780470014271.
- [156] B. D. Lubachevsky, F. H. Stillinger, *Geometric properties of random disk packings*, *Journal of Statistical Physics* **1990**, 60, 561–583, <https://doi.org/10.1007/BF01025983>.
- [157] H. Sicius, *Erdmetalle: Eine Reise durch das Periodensystem*, Springer Nature, Wiesbaden **2016**, ISBN 978-3-658-11443-5.
- [158] H. Sicius, *Titangruppe: Elemente der vierten Nebengruppe: Eine Reise durch das Periodensystem*, Springer Nature, Wiesbaden **2016**, ISBN 978-3-658-12639-1.
- [159] K. T. Jacob, A. Kumar, G. Rajitha, Y. Waseda, *Thermodynamic Data for Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub>, High Temperature Materials and Processes* **2011**, 30, 459–472, <https://doi.org/10.1515/htmp.2011.069>.
- [160] M. Liu, M. C. Lin, C. Wang, *Enhancements of thermal conductivities with Cu, CuO, and carbon nanotube nanofluids and application of MWNT/water nanofluid on a water chiller system*, *Nanoscale Research Letters* **2011**, 6, 297, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-297>.
- [161] J. R. Rumble, T. J. Brunno, M. J. Doa, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 104th ed., CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York **2023**, ISBN 9781032425207.
- [162] M. Hedden, N. Francis, J. T. Haraldsen, T. Ahmed, C. Constantin, *Thermoelectric Properties of Nano-Meso-Micro  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> Powders as a Function of Electrical Resistance*, *Nanoscale Research Letters* **2015**, 10, 1000, <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1000-6>.
- [163] M.-S. Liu, M. C.-C. Lin, I.-T. Huang, C.-C. Wang, *Enhancement of Thermal Conductivity with CuO for Nanofluids*, *Chemical Engineering & Technology* **2006**, 29, 72–77, <https://doi.org/10.1002/ceat.200500184>.
- [164] J. Leitner, D. Sedmidubský, B. Doušová, A. Strejc, M. Nevřiva, *Heat capacity of CuO in the temperature range of 298.15–1300 K*, *Thermochimica Acta* **2000**, 348, 49–51, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00352-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00352-X).
- [165] S. Parzinger, *Analytische Modellierung der temperatur- und gasdruckabhängigen effektiven Wärmeleitfähigkeit von Pulvern*, Dissertation, Technische Universität München, München **2014**.
- [166] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, USA **2002**, ISBN 0-471-41077-2.
- [167] M. Bahrami, J. R. Culham, M. M. Yovanovich, G. E. Schneider, *Thermal Contact Resistance of Nonconforming Rough Surfaces, Part 2: Thermal Model*, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* **2004**, 18, 218–227, <https://doi.org/10.2514/1.2664>.
- [168] R. Holm, *Electric Contacts: Theory and Applications*, 1967th ed., Springer Nature, Berlin, Heidelberg **2000**, ISBN 9783540038757.
- [169] M. G. Kaganer, *Thermal insulation in cryogenic engineering*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Israel **1969**, ISBN 9780706506075.
- [170] M. von Smoluchowski, *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*, *Annalen der Physik* **1906**, 326, 756–780, <https://doi.org/10.1002/andp.19063261405>.
- [171] E. Tsotsas, H. Martin, *Thermal conductivity of packed beds: A review*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **1987**, 22, 19–37, [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(87\)80025-9](https://doi.org/10.1016/0255-2701(87)80025-9).
- [172] J. C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*, Clarendon Press, Oxford, United Kingdom **1881**.

- [173] R. J. Strutt 3rd Baron Rayleigh, *LVI. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1892**, 34, 481–502, <https://doi.org/10.1080/14786449208620364>.
- [174] A. Eucken, *Allgemeine Gesetzmäßigkeiten für das Wärmeleitvermögen verschiedener Stoffarten und Aggregatzustände*, *Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens* **1940**, 11, 6–20, <https://doi.org/10.1007/BF02584103>.
- [175] J. Wang, J. K. Carson, M. F. North, D. J. Cleland, *A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials*, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2006**, 49, 3075–3083, <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.02.007>.
- [176] E. E. Gonzo, *Estimating Correlations for the Effective Thermal Conductivity of Granular Materials*, *Chemical Engineering Journal* **2002**, 90, 299–302, [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00121-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00121-3).
- [177] P. Zehner, E. U. Schlünder, *Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen*, *Chemie Ingenieur Technik* **1970**, 42, 933–941, <https://doi.org/10.1002/CITE.330421408>.
- [178] H. W. Russell, *PRINCIPLES OF HEAT FLOW IN POROUS INSULATORS*, *Journal of the American Ceramic Society* **1935**, 18, 1–5, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1935.tb19340.x>.
- [179] E. Litovsky, M. Shapiro, A. Shavit, *Gas Pressure and Temperature Dependences of Thermal Conductivity of Porous Ceramic Materials: Part 2, Refractories and Ceramics with Porosity Exceeding 30%*, *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, 79, 1366–1376, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08598.x>.
- [180] X. H. Yang, J. X. Bai, H. B. Yan, J. J. Kuang, T. J. Lu, T. Kim, *An Analytical Unit Cell Model for the Effective Thermal Conductivity of High Porosity Open-Cell Metal Foams*, *Transport in Porous Media* **2014**, 102, 403–426, <https://doi.org/10.1007/s11242-014-0281-z>.
- [181] J. Webb, *Thermal Conductivity of Soil*, *Nature* **1956**, 177, 989, <https://doi.org/10.1038/177989a0>.
- [182] *VDI-Wärmeatlas: Mit 320 Tabellen* (Ed: VDI e. V.), 11th ed., Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg **2013**, ISBN 978-3-642-19980-6.
- [183] M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Downey, Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, and A.N. Syverud, *NIST-JANAF Thermochemical Tables: Standard Reference Database SRD 13*, Gaithersburg, MD, USA **2013**.
- [184] N. Eisenreich, *Direct Least Squares Fit of Chemical Reaction Curves and its Relation to the Kinetic Compensation Effect*, *Journal of Thermal Analysis* **1980**, 19, 289–296, <https://doi.org/10.1007/BF01915804>.
- [185] M. A. Bohn, N. Eisenreich, *Kinetic Modelling of the Stabilizer Consumption and of the Consecutive Products of the Stabilizer in a Gun Propellant*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1997**, 22, 125–136, <https://doi.org/10.1002/prep.19970220306>.
- [186] A. Deimling, W. Engel, N. Eisenreich, *Phase Transitions of Ammonium Nitrate Doped with Alkali Nitrates Studied with Fast X-Ray Diffraction*, *Journal of Thermal Analysis* **1992**, 38, 843–853, <https://doi.org/10.1007/bf01979416>.
- [187] N. Eisenreich, A. Keßler, A. Koleczko, V. I. Weiser, *On the Kinetics of  $AlH_3$  Decomposition and the Subsequent Al Oxidation*, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39, 6286–6294, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.167>.
- [188] H. H. Krause, N. Eisenreich, A. Pfeil, *High Rate Decomposition of Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX)*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1992**, 17, 179–181, <https://doi.org/10.1002/prep.19920170406>.

- [189] W. Engel, N. Eisenreich, M. Herrmann, V. Kolarik, *Temperature Resolved X-Ray Diffraction as a Tool of Thermal Analysis*, *Journal of Thermal Analysis* **1997**, 49, 1025–1037, <https://doi.org/10.1007/BF01996790>.
- [190] T. Ozawa, *A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1965**, 38, 1881–1886, <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>.
- [191] O. M. Friedman, E. Boger, V. Grubliauskas, H. Sommer, *Synthesis of N-Phosphorylated Derivatives of Nitrogen Mustards with Latent Cytotoxicity*, *Journal of Medicinal Chemistry* **1963**, 6, 50–58, <https://doi.org/10.1021/jm00337a012>.
- [192] J. H. Flynn, L. A. Wall, *A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1966**, 4, 323–328, <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>.
- [193] J. D. Sewry, M. E. Brown, “Model-free” kinetic analysis?, *Thermochimica Acta* **2002**, 390, 217–225, [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(02\)00083-7](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(02)00083-7).
- [194] N. Eisenreich, *Beitrag zur Kinetik thermischer Zersetzungsreaktionen (Thermoanalytische Auswertung der Zersetzung von Nitrocellulose)*, Dissertation, Technische Universität, München **1978**.
- [195] M. Avrami, *Kinetics of Phase Change. I General Theory*, *The Journal of Chemical Physics* **1939**, 7, 1103–1112, <https://doi.org/10.1063/1.1750380>.
- [196] Y. P. Khanna, T. J. Taylor, *Comments and Recommendations on the Use of the Avrami Equation for Physico-Chemical Kinetics*, *Polymer Engineering & Science* **1988**, 28, 1042–1045, <https://doi.org/10.1002/pen.760281605>.
- [197] W. Jander, *Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. II. Mitteilung. Reaktionsgeschwindigkeiten exotherm verlaufender Umsetzungen.*, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1927**, 166, 31–52, <https://doi.org/10.1002/zaac.19271660105>.
- [198] J. Šesták, G. Berggren, *Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures*, *Thermochimica Acta* **1971**, 3, 1–12, [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(71\)85051-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(71)85051-7).
- [199] K. Heide, *Dynamische thermische Analysemethoden*, 2nd ed., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1982**.
- [200] J. Fox Jr., *Applied Regression Analysis and Generalized Linear Models*, 3rd ed., SAGE Publications, Incorporated, Thousand Oaks, CA, USA **2015**, ISBN 9781483321318.
- [201] J. G. Lauth, *Satz von HESS und Thermochemie - Wie viel Wärme wird bei chemischen Reaktionen frei?* **2013**, <https://av.tib.eu/media/15661>, zuletzt geprüft am 01.10.24.
- [202] M. Binnewies, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2002**, ISBN 3527618341.
- [203] S. W. Benson, J. H. Buss, *Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties*, *The Journal of Chemical Physics* **1958**, 29, 546–572, <https://doi.org/10.1063/1.1744539>.
- [204] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed., Wiley, New York, NY, USA **1985**, ISBN 9780471862567.
- [205] F. Volk, H. Bathelt, *User's Manual for the ICT Thermodynamic Code: Vol. 1, ICT-Bericht 14/88*, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT, Pfingsttal, Germany **1988**.
- [206] S. Gordon, B. J. McBride, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications.: Part 1: Analysis*, No. NAS 1.61, 1311, Cleveland, OH, USA **1994**.
- [207] B. J. McBride, S. Heibel, J. G. Ehlers, S. Gordon, *Thermodynamic Properties to 6000°K for 210 Substances Involving the First 18 Elements*, NASA-SP-3001, Washington D.C., USA **1963**.

- [208] Deutsches Institut für Normung DIN, *Akustik; Spektren und Übertragungskurven, Begriffe, Darstellung*, 01.040.17, 17.140.01 (13320:1979-06), Beuth Verlag GmbH, Berlin **1979**, <https://doi.org/10.31030/1149588>, <https://www.beuth.de/de/norm/din-13320/515781>.
- [209] N. Eisenreich, H. Fietzek, M. d. M. Juez-Lorenzo, V. Kolarik, A. Koleczko, V. I. Weiser, *On the Mechanism of Low Temperature Oxidation for Aluminum Particles down to the Nano-Scale, Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2004**, 29, 137–145, <https://doi.org/10.1002/prop.200400045>.
- [210] J. Stringer, *The oxidation of titanium in oxygen at high temperatures, Acta Metallurgica* **1960**, 8, 758–766, [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(60\)90170-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(60)90170-X).
- [211] O. Schulz, N. Eisenreich, S. Kelzenberg, H. Schuppler, J. Neutz, E. Kondratenko, *Non-isothermal and isothermal kinetics of high temperature oxidation of micrometer-sized titanium particles in air, Thermochimica Acta* **2011**, 517, 98–104, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.038>.
- [212] S. Kelzenberg, N. Eisenreich, S. Knapp, A. Koleczko, H. Schuppler, *Oxidation of Manganese and Decomposition of MnO<sub>2</sub>*, in: *49th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT: Energetic Materials - Synthesis, Processing, Performance* (Ed.: Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT), Pfinztal, Germany **2018**, 114/1–114/11.
- [213] E.-C. Koch, *Sprengstoffe, Treibmittel, Pyrotechnika*, 2nd ed., De Gruyter Oldenbourg, Berlin, Boston **2019**, ISBN 9783110559651.
- [214] United Nations, *Manual of Tests and Criteria*, United Nations, New York, NY, USA **2019**, ISBN 978-92-1-130394-0.
- [215] E. Koch, *Non-isothermal reaction analysis*, Academic Press, London, United Kingdom **1977**, ISBN 0124173500.
- [216] V. Goetz, P. Gibot, D. Spitzer, *Spark Sensitivity and Light Signature Mitigation of an Al/SnO<sub>2</sub> Nanothermite by the Controlled Addition of a Conductive Polymer, Chemical Engineering Journal* **2022**, 427, 131611, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131611>.
- [217] E. L. Dreizin, E. Beloni, *Mechanism of Electro-Static Discharge (ESD) Sensitivity of Reactive Powders and Its Mitigation*, Newark, NJ, USA **2011**.
- [218] F. Maggi, S. M. Cervelli, A. Finazzi, A. Murgia, S. Dossi, T. Lips, K. Bodjona, G. Smet, *ESD Sensitivity Analysis of Thermites for Satellite Demise*, in: *Proceedings of the Aerospace Europe Conference - EUCASS*, Bruxelles, Belgium **2023**, 1–12, <https://doi.org/10.13009/EUCASS2023-997>, <https://doi.org/10.13009/EUCASS2023-997>.
- [219] S. Knapp, S. Kelzenberg, W. Becker, A. Lity, E. Roth, K. Wacker, V. I. Weiser, *Effects on Progression Rate of Thermite Pellets*, in: *50th International Annual Conference of ICT: Energetic Materials: Past, Present and Future* (Ed.: Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT), Pfinztal, Germany **2019**, 106/1–106/3.
- [220] F. Storti, F. Balsamo, *Particle size distributions by laser diffraction, Solid Earth* **2010**, 1, 25–48, <https://doi.org/10.5194/se-1-25-2010>.
- [221] ISO, *Particle Size Analysis - Laser Diffraction Methods*, 1st ed. (ISO 13320), ISO copyright office, Geneva, Switzerland **2009**, <https://www.iso.org/standard/69111.html>.
- [222] A. H. de Boer, D. Gjaltema, P. Hagedoorn, H. W. Frijlink, *Characterization of Inhalation Aerosols: A Critical Evaluation of Cascade Impactor Analysis and Laser Diffraction Technique, International Journal of Pharmaceutics* **2002**, 249, 219–231, [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00526-4](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00526-4).
- [223] T. Allen, *Particle Size Measurement: Vol. 2 Powder Sampling and Particle Size Measurement*, 5th ed., T.J. Press Padstow Ltd; Chapman & Hall, Padstow, Great Britain **1997**, ISBN 0 412 72950 4.



- [224] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, *Annalen der Physik* **1908**, 330, 377–445, <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>.
- [225] W. Becker, V. Guschin, I. Mikonsaari, U. Teipel, S. Kölle, P. Weiss, *Turbidimetric Method for the Determination of Particle Sizes in Polypropylene/Clay-Composites during Extrusion*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2017**, 409, 741–751, <https://doi.org/10.1007/s00216-016-0038-3>.
- [226] Malvern Instruments Ltd. 2007, *Manual: Mastersizer 2000 User Manual (MAN0384-1.0) +addendum (ADD0070-2.0)*, Worcestershire, United Kingdom **2007**.
- [227] ISO, *Particle Size Analysis - Image Analysis Methods: Part 1: Static Image Analysis Methods*, 1st ed. (ISO 13322-1), ISO copyright office, Geneva, Switzerland **2014**, <https://www.iso.org/standard/51257.html>.
- [228] G. van Dalen, M. W. Koster, *2D & 3D Particle Size Analysis of Micro-CT Images*, in: *Proceedings, Bruker micro-CT User Meeting* (Ed.: Bruker Corporation), Bruxelles, Belgium **2012**, pp. 157–171.
- [229] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen - Methoden - Anwendungen*, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford **1995**, ISBN 3860253417.
- [230] C. Coilleux, H. Kohl, *Elektronenmikroskopie: Eine anwendungsbezogene Einführung*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart **2007**, ISBN 9783804723993.
- [231] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*, Springer Nature, Heidelberg **2010**, ISBN 978-3-642-08372-3.
- [232] L. Wojnar, *Image analysis: Applications in materials engineering*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA **2019**, ISBN 9781420049909.
- [233] Wolfram Research, Inc., *Mathematica*, Wolfram Research, Inc., Champaign, IL, USA **2024**.
- [234] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*, *Nature Methods* **2012**, 9, 676–682, <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>.
- [235] S. D. Wicksell, *THE CORPUSCLE PROBLEM. A MATHEMATICAL STUDY OF A BIOMETRIC PROBLEM*, *Biometrika* **1925**, 17, 84–99, <https://doi.org/10.1093/biomet/17.1-2.84>.
- [236] D. Zhao, X. Qian, X. Gu, S. A. Jajja, R. Yang, *Measurement Techniques for Thermal Conductivity and Interfacial Thermal Conductance of Bulk and Thin Film Materials*, *Journal of Electronic Packaging* **2016**, 138, 1–19, <https://doi.org/10.1115/1.4034605>.
- [237] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzi, D. Ruch, *Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory*, *Progress in Polymer Science* **2016**, 61, 1–28, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.05.001>.
- [238] S. E. Gustafsson, E. Karawacki, M. N. Khan, *Transient Hot-Strip Method for Simultaneously Measuring Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Solids and Fluids*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **1979**, 12, 1411–1421, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/12/9/003>.
- [239] U. Hammerschmidt, V. Meier, *New Transient Hot-Bridge Sensor to Measure Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Volumetric Specific Heat*, *International Journal of Thermophysics* **2006**, 27, 840–865, <https://doi.org/10.1007/s10765-006-0061-2>.
- [240] *Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases: Experimental Thermodynamics Series Vol. VI* (Eds: A.R.H. Goodwin, K.N. Marsh, W.A. Wakeham), Elsevier BV, Amsterdam, London **2007**, ISBN 9780444509314.

- [241] S. Tamari, *Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles*, *Measurement Science and Technology* **2004**, 15, 549–558, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/15/3/007>.
- [242] Deutsches Institut für Normung DIN, *Thermische Analyse (TA) - Begriff; Text Deutsch und Englisch*, 01.040.71, 71.040.99 (51005:2022-03), Beuth Verlag GmbH, Berlin **2022**, <https://doi.org/10.31030/3326010>.
- [243] C. Röhr, *Vorlesung: Festkörperchemie: Thermische Analyse*, [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk\\_chemie\\_2\\_3.xhtml](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk_chemie_2_3.xhtml), zuletzt geprüft am 12.03.24.
- [244] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse: Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis*, Springer Nature, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo **1989**, ISBN 3540150498.
- [245] Netzsch, *Simultane Thermische Analyse STA449F3 Jupiter: Methoden, Technik, Applikationen*, [https://analyzing-testing.netzsch.com/\\_Resources/Persistent/4/c/b/e/4cbe0375352415b080dab9d281329c613a551c10/STA\\_449\\_F3\\_Jupiter\\_de\\_web.pdf](https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/4/c/b/e/4cbe0375352415b080dab9d281329c613a551c10/STA_449_F3_Jupiter_de_web.pdf), zuletzt geprüft am 23.03.25.
- [246] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: 2nd revised and enlarged Edition*, 2nd ed., Springer Nature, Berlin, Heidelberg, New York, Hong Kong, London, Milan, Paris, Tokyo **2003**, ISBN 978-3-642-05593-5.
- [247] IKA-Werke GmbH & CO. KG, *IKA Calorimeter System: C 2000 basic C 2000 control*, Staufen, Germany.
- [248] Deutsches Institut für Normung DIN, *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bombenkalorimeter und Berechnung des Heizwertes*, 75.160.10, 75.160.20 (51900:2023-12), Beuth Verlag GmbH, Berlin **2023**, <https://doi.org/10.31030/3495511>.
- [249] Vereinte Nationen, *Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS)*, United Nations, New York, Geneva **2021**, ISBN 978-92-1-117252-2.

## 12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Elektrochemische Spannungsreihe von Elementen mit sich ändernder Oxidationsstufe eines Redox-Paares (links). Das Ellingham-Richardson Diagramm (rechts) [27].	26
Abbildung 2: Einteilung der energetischen Materialien nach ihrer Verwendung und ihren Eigenschaften.	34
Abbildung 3: Graphische Darstellung des vereinfachten Reaktionsablaufs. Zunächst wird durch einen Wärmeeintrag (1) der Oxidator zersetzt (2), der freiwerdende Sauerstoff diffundiert im freien Raum (3) und reagiert bei Kontakt mit dem Reduktionsmittel exotherm (4).	60
Abbildung 4: Ablauf für die parallele Berechnung der Lösung von Wärmeleitungs- und Stofftransportgleichungen.	62
Abbildung 5: Untergliederung der Eingangsparameter für das Hot-Spot Modell.	67
Abbildung 6: Unterteilung der verfahrenstechnischen Parameter.	68
Abbildung 7: Partikelgrößenverteilung, Histogramm und Partikelgrößenverteilungsdichte einer Gaußverteilung mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 7,5 $\mu\text{m}$ (Standardabweichung 2 $\mu\text{m}$ ).	72
Abbildung 8: Darstellung zur Berechnung der häufig verwendeten 2d Formfaktoren, Rundheit $RN$ (links) und Irregularitäts-Parameter $IP$ (rechts).	73
Abbildung 9: Graphische Darstellung des Sensitivitätsvergleichs der vorgestellten Formfaktoren.	74
Abbildung 10: Logarithmische Auftragung des Kehrwerts der Standardabweichung und der mit dem Kugeldurchmesser normierten Standardabweichung über dem Partikeldurchmesser.	75
Abbildung 11: Vergleich der Lösung des Volumenintegrals in zwei und drei Dimensionen mit dem Kugelvolumen (links: 2d, rechts: 3d).	76
Abbildung 12: Numerisch berechnete Standardabweichung abhängig von der Partikelgröße für das Volumenintegral der Gaußfunktion im begrenzten Raumgebiet.	76
Abbildung 13: Kontur-Plot der Gauß-Funktion mit Standardabweichung (orange) und Partikeldurchmesser (rot) (links). Darstellung der 2- und 3-dimensionalen Gaußfunktion (Mitte und rechts)	77
Abbildung 14: Anzahl von Brennstoff- und Oxidatorpartikeln bei fester Partikelanzahl abhängig von der Brennstoffkonzentration und dem Partikelgrößenverhältnis für Aluminium/Mangan(IV)-oxid ( $\text{Al/MnO}_2$ ).	81
Abbildung 15: Fortschritt der Berechnung beim Erzeugen einer dichten Packung in einer sechseckigen Geometrie. Zur besseren Unterscheidung der Partikel wurden verschiedene Farben gewählt.	82
Abbildung 16: Beispiele für eine zweidimensionale und eine dreidimensionale Kugelpackung mit Kugeln unterschiedlicher Größe.	83
Abbildung 17: Einordnung der thermophysikalischen Materialparameter.	84
Abbildung 18: Mögliche Wärmeleitungsmechanismen in Partikelschüttungen: (1) Gasleitung, (2) Festkörper-Gas-Kopplung, (3) Festkörperkontaktleitung und (4) Strahlung.	86
Abbildung 19: Vergleich der vorgestellten Modelle am Beispiel eines Zweistoffsystems aus Feststoffpartikeln (Mangan(IV)-oxid) und einem Fluid (Aluminium) mit einer Porosität von $\phi = 0,4$ berechnet als Funktion des Volumenanteils (links) und des Massenanteils (rechts).	89
Abbildung 20: Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten abhängig von der Aktivierungsenergie bei konstanter Temperatur (links). Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten abhängig von der Temperatur bei konstanter Aktivierungsenergie (rechts).	93

Abbildung 21: Partikelgrößenverteilungen der eingesetzten Partikel.	100
Abbildung 22: REM-Aufnahmen der eingesetzten Brennstoff- und Oxidator-Partikel.	101
Abbildung 23: Zersetzung von $\text{MnO}_2$ bei konstanter Aufheizung mit drei verschiedenen Heizraten (5, 10 und 20 K/min) in der Thermoanalyse mit gleichzeitig angepasster zweistufiger Kinetik 1. Ordnung (links). Fehlerellipse mit eingetragenen Parametersatz für die 1. Stufe bei Auswertung der Heizraten 5, 10 und 20 K/min.	104
Abbildung 24: Zersetzung von $\text{CuO}$ bei konstanter Aufheizung mit einer Heizrate von 10 K/min in der Thermoanalyse angepasster mit einer Kinetik 3. Ordnung nach Avrami-Erofeev (links). Fehlerellipse mit eingetragenen Parametersatz für die Auswertung einer Heizrate.	106
Abbildung 25: Beispiel einer hergestellten Probe Aluminium/Kupfer(II)-oxid (20:80) als Tablette (links) und als Schüttung (rechts).	107
Abbildung 26: Partikelgrößenverteilung der Ausgangsmaterialien und der hergestellten Mischungen.	111
Abbildung 27: Experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit von Aluminium/Mangan(IV)-oxid abhängig von der Brennstoffkonzentration im Vergleich zu verschiedenen Modellen.	112
Abbildung 28: Modellierte Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Thermitmischungen abhängig von der Brennstoffkonzentration.	113
Abbildung 29: Modellierte Wärmekapazität als Funktion der Brennstoffkonzentration für die untersuchten Thermitmischungen.	114
Abbildung 30: Bildungswärme verschiedener Metalloxide und Metalle zur Bildung deren Oxids im Vergleich (links). Schmelz- und Siedepunkte verschiedener Metalle und Metalloxide im Vergleich (rechts).	114
Abbildung 31: Mittels EKVI-System berechnete adiabate Verbrennungstemperaturen abhängig von der Brennstoffkonzentration für die möglichen neuen Thermit-Partikelsysteme.	116
Abbildung 32: Zusammensetzungen der kondensierten Reaktionsprodukte der vier untersuchten Thermitmischungen (links oben: $\text{Al/CuO}$ ; links unten: $\text{Ti/CuO}$ ; rechts oben: $\text{Al/MnO}_2$ ; rechts unten: $\text{Ti/MnO}_2$ )	116
Abbildung 33: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus.	117
Abbildung 34: Der Versuchsaufbau mit optischer Bombe (links) und Hochgeschwindigkeitskamera (rechts).	118
Abbildung 35: Beispiel einer präparierten Probe im Mini-Reagenzglas (links). Präparierte Probe auf dem Probenhalter der optischen Bombe (rechts).	119
Abbildung 36: Intensitäten einzelner Bilder eines Abbrands (1) werden zu einer Spalte komprimiert und zu einem neuen Bild nebeneinander zusammengesetzt (2). An das resultierende Ergebnisbild wird eine Regressionsgerade angelegt und die Steigung ermittelt (3).	120
Abbildung 37: Vergleich des mittels Gaußfunktion modellierten Konzentrationsprofils eines Partikels in Abhängigkeit von der Anzahl gewählter Stützstellen und die berechnete Abweichung von der analytischen Funktion (links: die komplette Gaußfunktion; rechts: vergrößerter Ausschnitt).	121
Abbildung 38: Modellierte Partikelverteilungen für die stöchiometrischen Mischungen der vier untersuchten Partikelsysteme (Brennstoffpartikel grün, Oxidatorpartikel grau).	123
Abbildung 39: Berechnete 3d-Partikelverteilungen für verschiedene Stöchiometrien (Angabe rechts unterhalb jeder Grafik) von Aluminium-Mangan(IV)-oxid (Brennstoffpartikel blau, Oxidatorpartikel orange).	124
Abbildung 40: Typisches Ergebnis der Modellierung einer kompletten Konzentrationsreihe (hier $\text{Al/CuO}$ ) für den Fortschritt der Reaktionsfront aufgetragen über der Zeit.	126
Abbildung 41: Zeitlicher Verlauf des Abbrands der stöchiometrischen Mischung von $\text{Al/CuO}$ (19:81).	128

Abbildung 42: Typische Momentaufnahmen des Abbrands von Aluminium/Kupfer(II)-oxid bei verschiedenen Mischungsverhältnissen Brennstoff zu Oxidator bzw. Massenäquivalenzverhältnissen $\phi$ .	128
Abbildung 43: Zeitliche Veränderung der Brennstoffkonzentration von Al/CuO (stöchiometrisch).	130
Abbildung 44: Zeitliche Veränderung der Oxidatorkonzentration von Al/CuO (stöchiometrisch).	130
Abbildung 45: Zeitliche Veränderung der Produktkonzentration von Al/CuO (stöchiometrisch).	130
Abbildung 46: Zeitliche Veränderung der Temperaturverteilung von Al/CuO (stöchiometrisch).	130
Abbildung 47: Vergleich der gemessenen und modellierten Abbrandgeschwindigkeiten abhängig vom Konzentrationsverhältnis Brennstoff zu Oxidator für Al/CuO.	131
Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf des Abbrands der stöchiometrischen Mischung von Al/MnO <sub>2</sub> (30:70).	132
Abbildung 49: Typische Momentaufnahmen des Abbrands von Al/MnO <sub>2</sub> bei verschiedenen Mischungsverhältnissen Brennstoff zu Oxidator bzw. Massenäquivalenzverhältnissen $\phi$ .	132
Abbildung 50: Zeitliche Veränderung der Brennstoffkonzentration von Al/MnO <sub>2</sub> (stöchiometrisch).	133
Abbildung 51: Zeitliche Veränderung der Oxidatorkonzentration von Al/MnO <sub>2</sub> (stöchiometrisch).	133
Abbildung 52: Zeitliche Veränderung der Produktkonzentration von Al/MnO <sub>2</sub> (stöchiometrisch).	133
Abbildung 53: Zeitliche Veränderung der Temperaturverteilung von Al/MnO <sub>2</sub> (stöchiometrisch).	133
Abbildung 54: Vergleich der gemessenen und modellierten Abbrandgeschwindigkeiten abhängig von dem Konzentrationsverhältnis Brennstoff zu Oxidator für Al/MnO <sub>2</sub> .	134
Abbildung 55: Zeitlicher Verlauf des Abbrands der stöchiometrischen Mischung von Ti/CuO (23:77).	135
Abbildung 56: Typische Momentaufnahmen des Abbrands von Ti/CuO bei verschiedenen Mischungsverhältnissen Brennstoff zu Oxidator bzw. Massenäquivalenzverhältnissen $\phi$ .	135
Abbildung 57: Zeitliche Veränderung der Brennstoffkonzentration von Ti/CuO (stöchiometrisch).	136
Abbildung 58: Zeitliche Veränderung der Oxidatorkonzentration von Ti/CuO (stöchiometrisch).	136
Abbildung 59: Zeitliche Veränderung der Produktkonzentration von Ti/CuO (stöchiometrisch).	136
Abbildung 60: Zeitliche Veränderung der Temperaturverteilung von Ti/CuO (stöchiometrisch).	136
Abbildung 61: Vergleich der gemessenen und modellierten Abbrandgeschwindigkeiten abhängig von dem Konzentrationsverhältnis Brennstoff zu Oxidator für Ti/CuO.	137
Abbildung 62: Zeitlicher Verlauf des Abbrands der stöchiometrischen Mischung von Ti/MnO <sub>2</sub> (36:64).	138
Abbildung 63: Typische Momentaufnahmen des Abbrands von Ti/MnO <sub>2</sub> bei verschiedenen Mischungsverhältnissen Brennstoff zu Oxidator bzw. Massenäquivalenzverhältnissen $\phi$ .	138
Abbildung 64: Zeitliche Veränderung der Brennstoffkonzentration von Ti/MnO <sub>2</sub> (stöchiometrisch).	139
Abbildung 65: Zeitliche Veränderung der Oxidatorkonzentration von Ti/MnO <sub>2</sub> (stöchiometrisch).	139

Abbildung 66: Zeitliche Veränderung der Produktkonzentration von Ti/MnO <sub>2</sub> (stöchiometrisch). _____	139
Abbildung 67: Zeitliche Veränderung der Temperaturverteilung von Ti/MnO <sub>2</sub> (stöchiometrisch). _____	139
Abbildung 68: Vergleich der gemessenen und modellierten Abbrandgeschwindigkeiten abhängig vom Konzentrationsverhältnis Brennstoff zu Oxidator für Ti/MnO <sub>2</sub> . _____	140
Abbildung 69: Schematische Skizze der Funktionsweise der Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugung. _____	164
Abbildung 70: Schematische Darstellung des Beugungsmusters abhängig von der Partikelgröße bei der Laserbeugung. Links: Große Partikel erzeugen dicht zusammenliegende Beugungsringe. Rechts: Kleine Partikel erzeugen weniger dichte Beugungsringe. _____	165
Abbildung 71: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Schliffprobe Aluminium/Mangan(IV)-oxid (links). Binarisierte Aufnahme mit entfernten Bildinformationen (Mitte links). Mittels Kantenerkennung (Edge Detection) erkannte Partikelumrisse (Mitte rechts). Vergleich der erkannten Partikel mit dem binarisierten Originalbild (rechts). _____	167
Abbildung 72: Schüttung mit gleichgroßen Partikeln (links). Darstellung der Schnittebene (Mitte). Erhaltenes Schnittbild (rechts). _____	168
Abbildung 73: Aus einem REM-Bild mittels Bildanalyse bestimmte (grau) und berechnete (orange) Partikelgrößenverteilung im Vergleich zu der mittels Laserbeugung bestimmten Partikelgrößenverteilung (grün). _____	169
Abbildung 74: REM-Aufnahme eines Schliffs durch eine Schüttung bestehend aus einer Aluminium/Mangan(IV)-oxid Mischung (links). Vorverarbeitete und in Teilbilder aufgeteilte Aufnahme (rechts). _____	169
Abbildung 75: Mischgüte einer Aluminium/Mangan(IV)-oxid Probe als Funktion der Zeit abhängig von der Anzahl der Teilbilder. _____	170
Abbildung 76: Schematische Darstellung der Thermogravimetrie (links) und der dynamischen Differenzkalorimetrie DSC (rechts) [243]. _____	174
Abbildung 77: Schematische Darstellung des verwendeten IKA-Kalorimetersystems C 2000. _____	176

## 13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Sensitivität der vorgestellten Formfaktoren.	73
Tabelle 2: Die wichtigsten thermodynamischen Eigenschaften sowie für die Modellierung notwendigen physikalischen Parameter der eingesetzten Komponenten.	85
Tabelle 3: Zusammenstellung der wichtigsten Reaktionsmodellfunktionen für Feststoff-Reaktionen.	95
Tabelle 4: Stöchiometrische Reaktionsgleichungen der untersuchten Systeme.	99
Tabelle 5: Zusammenfassung der Angaben zu den experimentell verwendeten Ausgangssubstanzen.	99
Tabelle 6: Zusammenfassung der wichtigsten Daten der Partikelgrößenverteilungen.	100
Tabelle 7: Reaktionskinetische Parameter bestimmt mittels Shrinking-Core Modell für den ersten Reaktionsschritt zwischen 750 und 900 K der Oxidation von Aluminium nach [209].	102
Tabelle 8: Reaktionskinetische Parameter bestimmt mittels Jander-3D Modell für die Oxidation von Titan zwischen 323 und 1473 K für nicht-isotherme Untersuchungen und isotherme Untersuchungen bei 923 K nach [211].	103
Tabelle 9: Ermittelte kinetische Parameter für die zweistufige Zersetzung von $\text{MnO}_2$ aus der Thermoanalyse.	104
Tabelle 10: Reaktionskinetische Parameter der Zersetzungsreaktion von Mangan(IV)-oxid $\text{MnO}_2$ [2] für eine Reaktion n. Ordnung.	105
Tabelle 11: Reaktionskinetische Parameter der Zersetzungsreaktion von Kupfer(II)-oxid $\text{CuO}$ .	106
Tabelle 12: Hergestellte Mischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen für die Abbranduntersuchungen von $\text{Al/CuO}$ und $\text{Al/MnO}_2$ .	108
Tabelle 13: Hergestellte Mischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen für die Abbranduntersuchungen von $\text{Ti/CuO}$ und $\text{Ti/MnO}_2$ .	109
Tabelle 14: Reib-/Schlagempfindlichkeiten der stöchiometrischen Mischungen.	110
Tabelle 15: Zusammenfassung der wichtigsten Daten der Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Partikelmischungen.	110
Tabelle 16: Mittels Gaspyknometer bestimmte Dichte der eingesetzten Komponenten.	111
Tabelle 17: Experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeiten von Partikelschüttungen der Reinstoffe im Vergleich zu den Literaturwerten.	113
Tabelle 18: Experimentell bestimmte Explosionswärmen der stöchiometrischen Thermit-Mischungen.	115
Tabelle 19: Integrale Abweichung der modellierten Gaußfunktion von der analytischen Gaußfunktion in Abhängigkeit von der Anzahl der Stützstellen.	122
Tabelle 20: Geometrische Parameter für das Modell abhängig von der Anzahl der Partikel.	122
Tabelle 21: Maximale Zeitschrittweite für das explizite Eulerverfahren, Anzahl der Zeitschritte für einen kompletten Durchlauf sowie die Anzahl der Durchläufe für eine Abbrandgeschwindigkeit $r$ von 0,1 mm/s abhängig von der Anzahl der Berechnungsdimensionen und der Anzahl der Partikel.	125
Tabelle 22: In den Modellrechnungen berücksichtigte Quellterme.	125
Tabelle 23: Bei der Rasterelektronenmikroskopie auftretende Wechselwirkungen und ihre Anwendungen.	166
Tabelle 24: Physikalische und chemische Phänomene die mittels thermoanalytischer Methoden untersucht werden können.	173
Tabelle 25: Gefahren- und Sicherheitshinweise der verwendeten Substanzen.	177

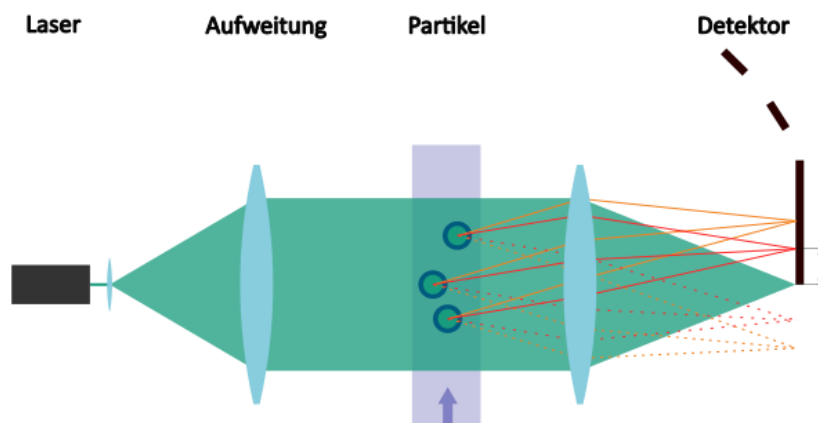
## 14 Anhang

Hier werden die experimentellen Methoden zur Charakterisierung reaktiver Partikelsysteme zusammengefasst. Neben den experimentellen Aufbauten zur Bestimmung der Partikel- und Mischungseigenschaften, werden auch die experimentellen Methoden zur Bestimmung der thermophysikalischen Transportgrößen und der chemischen Reaktionskinetik vorgestellt. Abschließend sind die Sicherheitshinweise der verwendeten Materialien angegeben.

### 14.1 Experimentelle Bestimmung der Partikeleigenschaften

Für die Bestimmung der Partikelgröße bzw. deren Größenverteilung und die Partikelmorphologie stehen verschiedene Messtechniken zur Verfügung wobei hier auf die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung und der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und Morphologie mittels Bildauswertung von Rasterelektronenmikroskopie- oder Nano-Computertomographie Aufnahmen eingegangen werden soll.

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen basierend auf der Laserbeugung, beruht auf dem physikalischen Prinzip der Beugung von Licht, also der Ablenkung von Wellen an einem Hindernis. Technisch realisiert, fallen Partikel in einem Fluid durch einen aufgeweiteten Laserstrahl, dessen monochromatisches Licht an den Partikeln gebeugt wird. Auf der gegenüberliegenden Seite des Lasers wird über ein Linsensystem das Licht auf einen Detektor gelenkt und das durch die Partikel entstehende Beugungsmuster detektiert. Eine Prinzipskizze des Aufbaus ist in Abbildung 69 dargestellt.

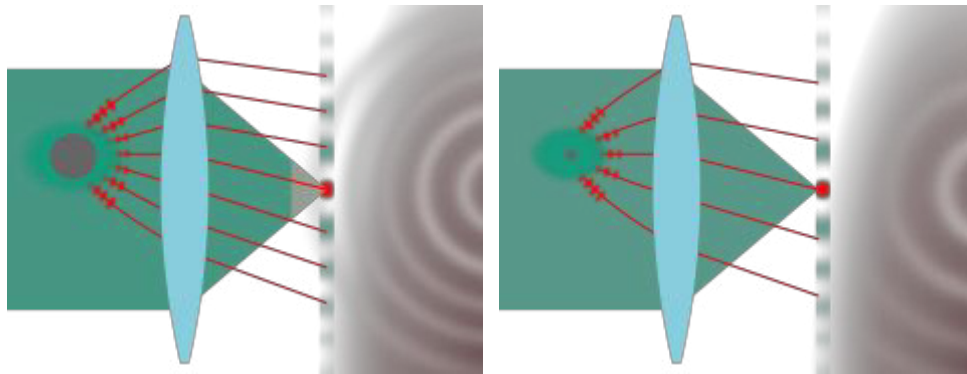


**Abbildung 69: Schematische Skizze der Funktionsweise der Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugung.**

Das auftretende Beugungsmuster kann mit Hilfe der *Fraunhofer-Beugung*, der Fernfeld-Näherung der Beugung, interpretiert werden, wenn die dafür notwendigen Bedingungen von kleinen Objekten und deren Detektion in großem Abstand angenommen werden kann. Demnach besteht eine Beziehung zwischen dem Beugungsmuster eines kugelförmigen Partikels und seiner Partikelgröße dahingehend, dass die Dichte der Beugungsringe zunimmt, je größer die detektierten Partikel sind, wie in Abbildung 70 veranschaulicht. Weichen die Partikel von der Kugelform ab, verzerrt sich das Beugungsmuster je nach Orientierung des Partikels, wobei das Beugungsmuster immer noch als das Beugungsmuster einer



volumengleichen Kugel interpretiert werden kann. Als Ergebnis der Messung erhält man also eine volumetrische Partikelgrößenverteilung [220][221][222][223].



**Abbildung 70: Schematische Darstellung des Beugungsmusters abhängig von der Partikelgröße bei der Laserbeugung. Links: Große Partikel erzeugen dicht zusammenliegende Beugungsringe. Rechts: Kleine Partikel erzeugen weniger dichte Beugungsringe.**

Bewegen sich die Partikelgrößen im Mikrometerbereich ist bei der Laserbeugung die *Fraunhofer-Beugung* dominant, und die optischen Eigenschaften der untersuchten Materialien müssen nicht bekannt sein. Untersucht man Partikel mit kleineren Partikelgrößen, im Sub-Mikrometerbereich, kommt neben der *Fraunhofer-Beugung* auch die *Mie-Streuung* zum Tragen, sie beschreibt die elastische Wechselwirkung von Licht mit sphärischen Objekten, deren Größen im Bereich der Wellenlänge des Lichts liegen. Bei der *Mie-Streuung* müssen die komplexen Absorptions- und Brechungsindices des untersuchten Materials bekannt sein [224][225].

Als Messgerät für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung wurde der *Mastersizer 2000* (Malvern Instruments, Worcestershire, United Kingdom) eingesetzt [226]. Dabei handelt es sich um ein Gerät mit zwei Lasern (633 nm und 466 nm) und zwei Modi, so dass *Fraunhofer-Näherung* und *Mie-Theorie* für die Auswertung der gewonnenen Rohdaten herangezogen werden können. Nach ISO Standard sollte für die *Fraunhofer-Näherung* die gemessene Partikelgröße um das 40-fache größer sein als die Wellenlänge des verwendeten Lasers, was bei einem HeNe-Laser (633 nm) dann mindestens 25  $\mu\text{m}$  für die kleinste Partikelgröße bedeutet [221]. Werden kleinere Partikel untersucht, können die Abweichungen bei bis zu 30 % liegen. Eine Auswertung der Rohdaten mittels *Mie-Theorie* erfordert den komplexen Brechungsindex der zu untersuchende Partikel bzw. von deren Material. Für beide Auswertemodi ist der Brechungsindex des Trägermediums, in dem die zu untersuchenden Partikel suspendiert werden, erforderlich [226].

Eine alternative Methode zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung ist die Anwendung einer Bildauswertung auf Aufnahmen von einem Rasterelektronenmikroskop (REM, engl. Scanning electron microscope, SEM) oder auf Computertomographie-Aufnahmen (CT, engl. computer tomography) [227][228]. Die Methode liefert zusätzlich Informationen über die Partikelmorphologie, und wie später noch zu sehen sein wird, auch Informationen über die Mischungseigenschaften einer Partikelmischung [7].

Bei einem Rasterelektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über die Oberfläche der Probe geführt und die detektierten Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit dem Objekt zur Erzeugung eines Bildes der Probe genutzt. Zur Erzeugung des Elektronenstrahls werden entweder thermische Elektronen verwendet, die durch eine Glühkathode (Wolframdraht) erzeugt und mit Hilfe eines elektrischen Felds von 8 bis 30 kV beschleunigt werden oder die Methode der Feldemission, bei der durch Anlegen eines

elektrischen Felds an eine Wolframspitze die Elektronen heraustunneln. Bei der Feldemission haben die Elektronen eine definiertere Geschwindigkeit, was zu einer besseren Bildqualität führt. Mit Hilfe von Magnetspulen wird der Elektronenstrahl anschließend fokussiert, auf das zu untersuchende Objekt gerichtet und die Objektoberfläche damit abgetastet. Das Abtasten geschieht nach dem Prinzip eines Röhrenfernsehers, bei dem der Elektronenstrahl zeilenweise über die Oberfläche des Objekts geführt wird. Dabei sind verschiedene Wechselwirkungen mit der Objektoberfläche möglich, deren Detektion Auskunft über die Beschaffenheit des Objekts geben kann. Die verschiedenen Wechselwirkungen, ihre Detektion und deren Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle 23 zusammengefasst. Der Vorgang findet normalerweise im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit Molekülen der Luft zu vermeiden [229][230].

Wechselwirkung	Wirkung	Entstehung	Ergebnis
Elastische Streuung von Primärelektronen des Elektronenstrahls im <i>Coulomb-Feld</i> der Atomkerne (Probe).	Es entstehen Rückstreuелеktronen durch Mehrfachstreuung.	Rückstreuелеktronen können auch in tiefen Regionen der Probe (gesamtes Wechselwirkungsvolumen) entstehen, abhängig von der Ordnungszahl der Atome des Probenmaterials.	Neben Probentopographie können auch Probenmaterialien unterschieden werden.
Inelastische Streuung von Primärelektronen mit Elektronen der äußeren Atomhülle.	Es entstehen Sekundärelektronen durch Herausschlagen äußerer Elektronen der Atomhülle der Atome des Probenmaterials.	Sekundärelektronen treten nur oberflächennah aus und sind sehr langsam.	Es können Bilder mit höchster Auflösung der Probentopographie erstellt werden.
Inelastische Streuung von Primärelektronen mit Elektronen der inneren Atomhülle.	Charakteristische Röntgenstrahlung durch Herausschlagen innerer Elektronen der Atomhülle.	Anwendung für die energiedisperse Röntgenspektroskopie.	Detektion der Elemente der Probe.

**Tabelle 23: Bei der Rasterelektronenmikroskopie auftretende Wechselwirkungen und ihre Anwendungen.**

Mit dem Rasterelektronenmikroskop werden Bilder der untersuchten Objektoberflächen erzeugt, die eine sehr hohe Schärfentiefe aufweisen. Die Auflösung  $r$  [m] ist der kleinste Abstand zweier Punkte die gerade noch als getrennte Einzelpunkte zu erkennen sind. Sie ist abhängig von der benutzten Wellenlänge  $\lambda$  [m], dem Brechungsindex  $\mu$  des umgebenden Mediums und dem Konvergenzwinkel  $\alpha$  [rad], also dem Winkel zwischen der optischen Achse und dem gerade noch durch die Blende fallenden Randstrahl. Es gilt:

$$r = \frac{0,61 \cdot \lambda}{\mu \cdot \sin \alpha} \quad (189)$$

Für das Elektronenmikroskop ist der Konvergenzwinkel sehr klein, so dass  $\sin \alpha \approx \alpha$  gilt. Außerdem werden die Messungen im Hochvakuum durchgeführt, so dass  $\mu = 1$  ist und damit:

$$r \approx \frac{0,61 \cdot \lambda}{\alpha} \quad (190)$$

Für die Wellenlänge kann die *de-Broglie Wellenlänge* abhängig von der Beschleunigungsspannung  $U_b$  eingesetzt werden:

$$\lambda_{de\ Broglie} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot e \cdot U_b}} \quad (191)$$

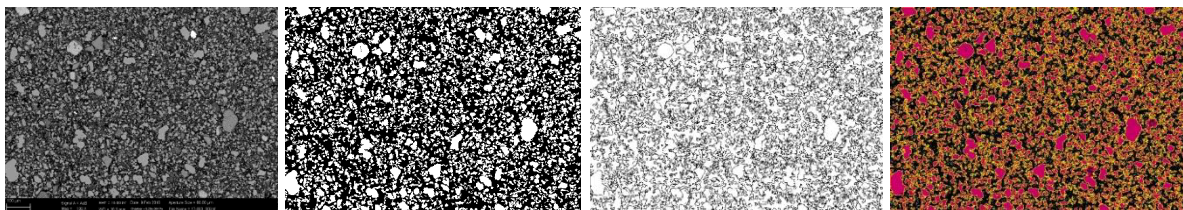
Mit dem *Planck'schen Wirkungsquantum*  $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ , der Elektronenmasse  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{kg}$  und der Elementarladung  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ . Für eine für Rasterelektronenmikroskope typische maximale Beschleunigungsspannung von 20 kV ergibt sich damit eine Wellenlänge von  $\lambda_{de\ Broglie} = 8,65 \cdot 10^{-12} \text{m}$ . Zusammen mit einem Konvergenzwinkel von  $\alpha = 0,25^\circ$  ist eine maximale Auflösung von ca. 1 nm möglich. Dies entspricht einem Vergrößerungsfaktor von etwa 1.000.000:1. Die Schärfentiefe, als weitere Kenngröße, entspricht dem Bereich der Probenpositionen, in denen das menschliche Auge keine Änderung der Bildschärfe mehr wahrnimmt. Für die Schärfentiefe  $h$  [m] gilt:

$$h = \frac{0,61 \cdot \lambda}{\mu \cdot \sin \alpha \cdot \tan \alpha} \approx \frac{0,61 \cdot \lambda}{\alpha^2} \quad (192)$$

Die Näherung gilt für sehr kleine Konvergenzwinkel und einem Brechungsindex von  $\mu = 1$ . Eine Vergrößerung der Schärfentiefe ist bei konstanter Wellenlänge nur durch Verkleinerung des Konvergenzwinkels zu erreichen und damit einer Verringerung der Auflösung [231].

Die durch das Rasterelektronenmikroskop entstehenden Bilddaten von den untersuchten Objekten lassen sich mittels Bildauswertung analysieren [232]. Im Fall untersuchter Partikel können so Partikelgröße und Partikelgrößenverteilungen als auch die Partikelmorphologie bestimmt werden. Von den Proben wird hierfür ein Schliff untersucht, der durch Einbetten der Probe in ein Harz und anschließendem Schleifen hergestellt wird.

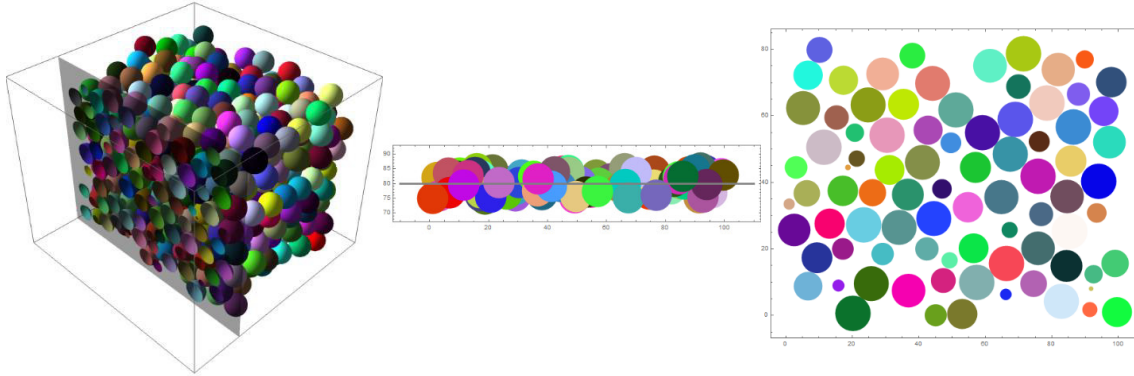
Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde, ist in Abbildung 71 veranschaulicht. Links ein typisches Bild einer Schliffprobe aufgenommen mit dem REM.



**Abbildung 71: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Schliffprobe Aluminium/Mangan(IV)-oxid (links). Binarisierte Aufnahme mit entfernten Bildinformationen (Mitte links). Mittels Kantenerkennung (Edge Detection) erkannte Partikelumrisse (Mitte rechts). Vergleich der erkannten Partikel mit dem binarisierten Originalbild (rechts).**

Die Auswertung des REM-Bildes wird anschließend in Mathematica® und ImageJ durchgeführt [233][234]. Im ersten Schritt wird das REM-Bild binarisiert. Das Binarisierungsniveau wird dabei so gewählt, dass eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem Originalbild erhalten bleibt. Anschließend werden mittels Kantenerkennung (engl. Edge Detection) die Umrisse der Partikel erkannt und die Schnittflächen der einzelnen Partikel bestimmt. Unter der Annahme kreisrunder Partikel wird aus der Fläche dann der Partikeldurchmesser berechnet. Allerdings stimmen die so berechneten Partikeldurchmesser nicht mit den tatsächlichen Partikelgrößen überein da nicht jeder Partikel bei seinem wahren Durchmesser geschnitten wurde. Dieses Problem verdeutlicht Abbildung 72. Hier wurde eine

Partikelschüttung berechnet mit exakt gleich großen Partikeln (links), die dann in einer Schnittebene (graue Fläche im linken Bild und Abbildung Mitte) geschnitten wird. Die Schnittfläche ist rechts abgebildet, die unterschiedlich große Schnittflächen zeigt, obwohl eine Partikelschüttung mit gleich großen Partikeln geschnitten wurde. Die Theorie zur Umrechnung der gemessenen geschnittenen Partikeldurchmesser in die wahren Durchmesser liefert die Stereologie [235].



**Abbildung 72: Schüttung mit gleichgroßen Partikeln (links). Darstellung der Schnittebene (Mitte). Erhaltenes Schnittbild (rechts).**

Die Stereologie beschreibt das Problem zufällig geschnittener Partikel mit Radius  $r$  [m], gegebener Verteilung  $f(r)$  und der wahren Partikelgrößenverteilung  $P(R)$  als Zusammenhang von:

$$f(r) = \int_0^{\infty} dR q(r, R) P(R) \quad (193)$$

Wobei  $q(r, R)$  die Wahrscheinlichkeitsverteilungsmatrix der geschnittenen Radien einer Partikelmischung mit festen Partikeldurchmessern im Bereich  $R \in [0, \infty)$  ist, wie sie in einem Schnittbild erwartet wird. Sie ist definiert als:

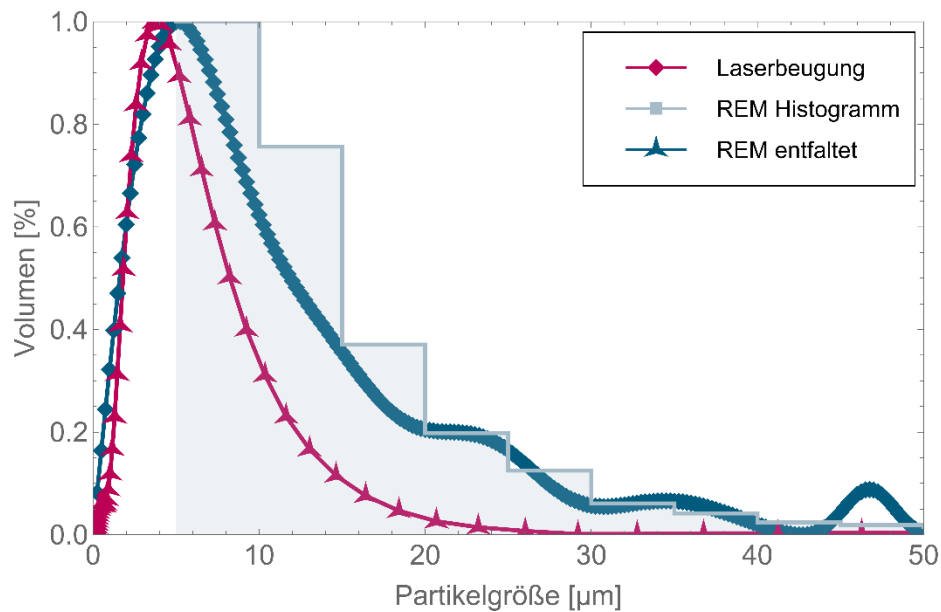
$$q(r, R) = c \cdot \left| \frac{-r}{\sqrt{R^2 - r^2}} \right| \Theta(R - \sqrt{R^2 - r^2}) \quad (194)$$

Mit der *Heaviside-Funktion*  $\Theta(x)$  und der Konstanten  $c$  die bestimmt ist durch  $q(r, R) \forall R$  normiert auf eins.

$$\int_0^{\infty} dR q(r, R) = 1 \quad (195)$$

In Abbildung 73 ist ein Vergleich der Partikelgrößenverteilung bestimmt mittels Laserbeugung und REM-Aufnahmen von Mangan(IV)-oxid-Partikeln gezeigt. Bei einer mittleren Partikelgröße im  $\mu\text{m}$ -Bereich bewegt sich die Laserbeugung in der *Fraunhofer-Beugung*, so dass man hier zuverlässige Ergebnisse erwarten kann. Die Bildanalyse liefert die in dem Histogramm dargestellten Partikelgrößen nur für Partikel größer  $5 \mu\text{m}$ . Durch Umrechnung der Häufigkeitsverteilung mittels Stereologie erhält man eine Partikelgrößenverteilung, deren mittlere Partikelgröße und Verteilungsbreite zwar größer ist als die mittels Laserbeugung gemessene aber dennoch die gegebenen Verhältnisse, trotz nur weniger ausgewerteter Partikel im Vergleich zur Laserbeugung, gut wiedergibt.

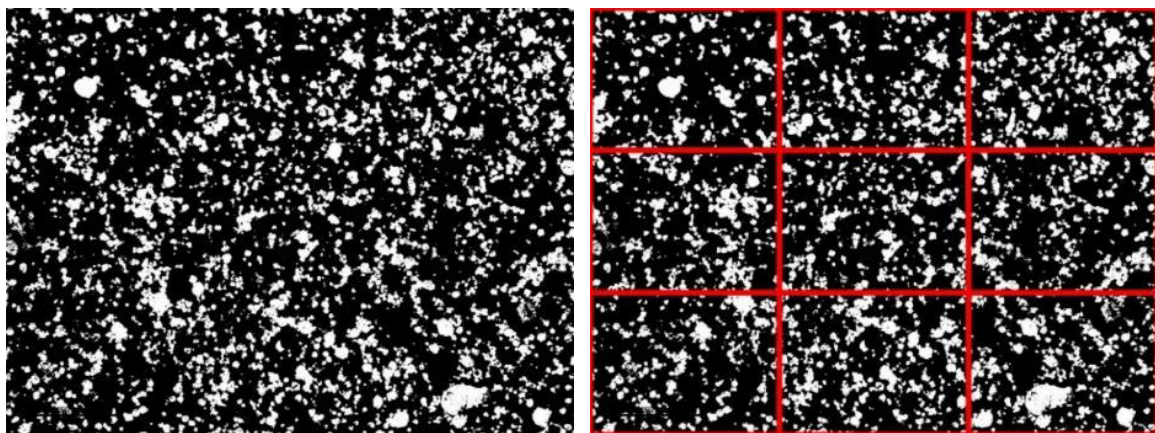




**Abbildung 73:** Aus einem REM-Bild mittels Bildanalyse bestimmte (grau) und berechnete (orange) Partikelgrößenverteilung im Vergleich zu der mittels Laserbeugung bestimmten Partikelgrößenverteilung (grün).

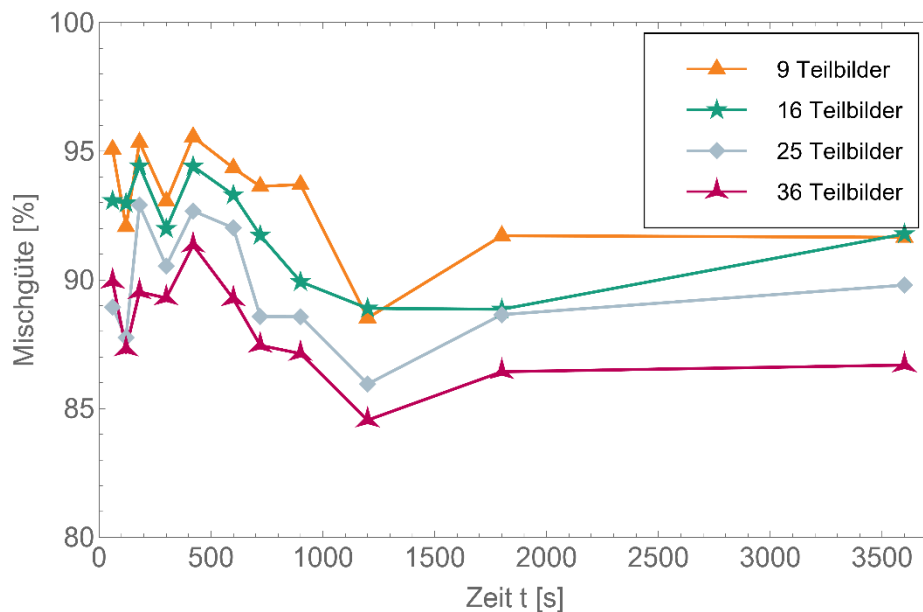
## 14.2 Experimentelle Bestimmung der Mischungseigenschaften

Die Mischgüte von Partikelschüttungen kann mittels Bildauswertung an REM-Bildern bestimmt werden [7]. Dazu wurde ein Algorithmus entwickelt und in Mathematica® implementiert [233]. Die REM-Aufnahmen sind Schliffbilder gepresster Probenkörper. In Abbildung 74 links ist die für das hier aufgezeigte Beispiel verwendete Aufnahme einer Aluminium/Mangan(IV)-oxid Mischung dargestellt. Nach einer Vorverarbeitung (Zuschneiden, binarisieren, Farbgebung) des REM-Bilds wird das Bild zur Bestimmung der Mischgüte in mehrere Teilbilder aufgeteilt und die Flächeninhalte bzw. die Summe der schwarzen (Aluminium) und weißen Pixel (Mangan(IV)-oxid) ermittelt. Daraus kann dann nach obigen Gleichungen die Konzentration, deren Varianz und die Mischgüte berechnet werden.



**Abbildung 74:** REM-Aufnahme eines Schliffs durch eine Schüttung bestehend aus einer Aluminium/Mangan(IV)-oxid Mischung (links). Vorverarbeitete und in Teilbilder aufgeteilte Aufnahme (rechts).

In einer Messreihe wurde so der Verlauf der Mischgüte abhängig von der Mischzeit bestimmt und die Auswertung anhand verschiedener Anzahl von Teilbildern vorgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 75 dargestellt. Hier zeigt sich zunächst, dass bei den eingesetzten Partikeln kurze Mischzeiten zu der besten Durchmischung führen. Zudem verschiebt sich der Kurvenverlauf mit zunehmender Anzahl der Teilbilder zu geringeren Absolutwerten der Mischgüte, was direkt aus den Gleichungen zur Berechnung ersichtlich ist. Allerdings schwanken die Werte zwischen 85 % und 95 % auf einem sehr hohen Niveau der Durchmischung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass bei allen eingesetzten Mischungen eine genügende Durchmischung vorliegt.



**Abbildung 75:** Mischgüte einer Aluminium/Mangan(IV)-oxid Probe als Funktion der Zeit abhängig von der Anzahl der Teilbilder.

### 14.3 Experimentelle Bestimmung thermophysikalischer Transporteigenschaften

Hier wird auf die experimentelle Bestimmung der thermophysikalischen Transporteigenschaften, Wärme- und Temperaturleitfähigkeit und damit zusammenhängend Wärmekapazität und Dichte, eingegangen.

Die Wärmeleitfähigkeit ist von Raumtemperatur bis zu hohen Temperaturen ein komplexes Phänomen. Die zwei Haupttransportmechanismen sind Elektronen und Phononen (elementare Anregung der Gitterschwingung) sowie deren Kopplung und der Phonon-Phonon-Kopplung. Sie sind abhängig vom Material und den Abmessungen der Probe [236].

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Festkörpern, Partikelschüttungen und Flüssigkeiten kann mit verschiedenen stationären Verfahren durchgeführt werden, die im Grunde alle auf dem ersten *Fourierschen Gesetz* basieren, das besagt, dass der in eine Probe eingekoppelte Wärmestrom proportional zum daraus resultierenden Temperaturgradienten in der Probe ist. Die Proportionalitätskonstante entspricht dann der Wärmeleitfähigkeit der Probe. Die Messmethoden für die stationären Verfahren sind die Plattenmethode, Vergleichsmethode, Radialflussmethode oder kalorimetrische und photometrische Methoden [237].

Zu den instationären Verfahren gehören die Heizdrahtmethode und die Wärmepulsmethode. Bei der Heizdrahtmethode wird die Probe mit einem transienten Wärmestrom beaufschlagt.

Damit kann parallel zur Wärmeleitfähigkeit auch die Temperaturleitfähigkeit bestimmt werden. Dazu wurde von *Gustafsson* [238] die „*Transient hot-strip method*“ entwickelt. Darauf basierend haben *Hammerschmidt* und *Meier* [239] einen „*Transient Hot-Bridge Sensor*“ entwickelt, dessen Verfahren bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Messgerät *Linseis THB 100* (Linseis Messgeräte GmbH, 95100 Selb, Deutschland) zum Einsatz kommt.

Die Methode beruht auf der Temperaturverteilung, die durch eine lange, planare Wärmequelle mit der Länge  $L$  [m] hervorgerufen wird unter Vernachlässigung der Randeffekte und die endliche Größe der Wärmequelle. Dann ist die Temperaturverteilung  $T(y, t)$  [K] gegeben durch:

$$T(y, t) - T_0 = (4L\lambda\sqrt{\pi})^{-1} \int_0^{2(\kappa t)^{\frac{1}{2}}} \dot{q} \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{y-d}{\sigma}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{y+d}{\sigma}\right) \right] d\sigma \quad (196)$$

Mit der komplementären Fehlerfunktion  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_x^\infty e^{-t^2} dt$ , der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  [W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>], der Zeit  $t$  [s], der Wärmeflussrate  $\dot{q}$  [J s<sup>-1</sup>] bezogen auf die Fläche und der Breite der planaren Wärmequelle  $2d$  [m]. Wird bei dem Verfahren für die Wärmequelle ein metallisches elektrisches Heizband verwendet, kann dies gleichzeitig als Temperatursensor verwendet und dessen Widerstand gemessen werden. Unter der Annahme, dass die Temperatur alle  $z$  Werte entlang des Bands gleich ist, solange  $y$  und  $t$  konstant sind ist der elektrische Widerstand eines Volumenelements  $dR_{el}$  [ $\Omega$ ] der Breite  $dy$  bei konstanter Temperatur:

$$dR_{el} = \frac{h \cdot \rho_{el}(T)}{v \cdot dy} \quad (197)$$

Mit einer Länge des Bands von  $2h$  und dem temperaturabhängigen spezifischen Widerstand  $\rho_{el}(T) = \rho_{el,0} \cdot (1 + \alpha(T(0, y, t) - T_0))$  [ $\Omega$  mm<sup>2</sup> m<sup>-1</sup>]. Dies entspricht dann der Gleichung  $R_{el} = \rho \cdot l/A$ . Für den Gesamtwiderstand  $R_{el}$  [ $\Omega$ ] ergibt sich dann:

$$R_{el} = R_{el,0} \left( 1 + \frac{\alpha}{2d} \int_{-d}^d (T(0, y, t) - T_0) dy \right) \quad (198)$$

Nach Integration der Temperaturverteilung und einsetzen der Gleichungen ergibt sich:

$$\frac{U - U_0}{U_0} = \left( \alpha \cdot P_0 / (2\sqrt{\pi\lambda}) \right) \cdot f(\tau) \quad (199)$$

Mit dem gelösten Integralterm  $f(\tau)$  der Temperaturverteilung, der entdimensionierten Zeit  $\tau = (\kappa t)^{\frac{1}{2}}/d$  und  $P_0$  [W m<sup>-1</sup>] der Ausgangsleistung der Wärmequelle pro Länge. Damit erhält man eine gleichzeitige Abhängigkeit der gemessenen Spannung  $U$  [V] von der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  [W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>] und der Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$  [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]. Um die Messungenauigkeit, die Temperaturdrift und die Effekte durch die angewendeten Näherungen zu verringern, werden nun bei dem „*Hot-Bridge Sensor*“ mehrere Widerstands-Heizbänder in einer *Wheatstoneschen Brücke* angeordnet.

Damit hat man ein instationäres, also zeitabhängiges Messverfahren, das im Gegensatz zu stationären Messmethoden sehr viel kürzere Messzeiten, geringere Probedimensionen und

auch inhomogene Proben erlaubt. Jedoch kann es bei der Methode zu Verfälschungen durch stark (vorwärts-)streuende Medien kommen (gestreute Strahlung wandert direkt zur Begrenzung ohne Einstellung eines Strahlungsgleichgewichts). Allgemein gilt zu berücksichtigen, dass die Messung der Wärmeleitfähigkeit starken Schwankungen unterliegt. Abweichungen von  $\pm 20\%$  sind keine Seltenheit. Das verwendete Gerät lässt sich in einem Temperaturbereich von  $-50\text{ °C}$  bis  $200\text{ °C}$ , für Flüssigkeiten, Schüttungen und Feststoffe einsetzen. Allerdings lassen manche der eingesetzten Sensoren keine Messung der Temperaturleitfähigkeit zu.

Bei der Bestimmung der Wärmekapazität wird auf die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit zurückgegriffen. Hierbei ist zusätzlich die Dichte der untersuchten Probe als Proportionalitätskonstante notwendig, um aus dem Quotienten von Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit die Wärmekapazität zu berechnen.

Auch für die Bestimmung der Dichte gibt es verschiedene Messverfahren [240]. Weit verbreitet ist die auf einer Volumenmessung und anschließenden Wägung der Probe basierende *Pyknometrie* sowie die *Gaspyknometrie*. Dabei wird das durch eine Feststoffprobe in einer Probenkammer verdrängte Prüfgas messtechnisch erfasst. Der Unterschied im Volumen des Prüfgases im Vergleich zur leeren Probenkammer entspricht dem Volumen der Probe. Als Prüfgas wird meist Helium eingesetzt, da es selten mit Feststoffen interagiert und Heliumatome sehr klein sind und so auch in poröse Materialien eindringen können. Prinzipiell unterscheidet man zwei Messverfahren, Messung bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen, wobei letzteres aufgrund des einfacheren Aufbaus weiterverbreitet ist. Der Aufbau besteht aus einer Proben- und Expansionskammer bekannter Volumina, die über ein Ventil verbunden sind. Nach Einbringen der Probe in die Probenkammer wird das Prüfgas eingeleitet. Dann wird in der Prüfkammer der Druck gemessen sowohl bei geschlossenem und anschließend bei geöffnetem Ventil nach Druckausgleich mit der Expansionskammer [241]. Das Feststoffvolumen der Probe  $V_{Probe}$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ] berechnet sich dann zu:

$$V_{Probe} = V_{PK} + \frac{V_{RK}}{1 - \frac{p_{initial}}{p_{end}}} \quad (200)$$

Mit dem Volumen der Probenkammer  $V_{PK}$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ], dem Volumen der Expansionskammer  $V_{RK}$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ] und dem Druckunterschied vor Öffnen des Ventils  $p_{initial}$  [Pa] und nach dem Druckausgleich  $p_{end}$  [Pa].

## 14.4 Experimentelle Bestimmung der chemischen Reaktionskinetik

Die experimentelle Bestimmung der chemischen Reaktionskinetik einer Substanz kann nur indirekt, über die Beobachtung der Reaktion unter bestimmten Umgebungsbedingungen und die Aufzeichnung einer dafür charakteristischen Messgröße, erfolgen. Der Verlauf der Messgröße wird anschließend mit einer Modellfunktion angepasst, deren Parameter die Reaktionskinetik beschreiben. Als experimentelle Methode wird hier die thermische Analyse eingesetzt, die nach DIN51005 als Oberbegriff für Methoden gilt, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden [242]. Die Probe wird einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen, das definiert ist als „vorgewählte Aufeinanderfolge von Zeitabschnitten für Heizrate, Kühlrate oder konstante Temperatur“. Somit gehört eigentlich schon die Wägung einer Probe bei Raumtemperatur zu einer thermischen Analyse. In der nachfolgenden Tabelle 24 sind die



physikalischen und chemischen Phänomene aufgeführt, die neben der chemischen Reaktionskinetik, mit den thermoanalytischen Methoden untersucht werden können.

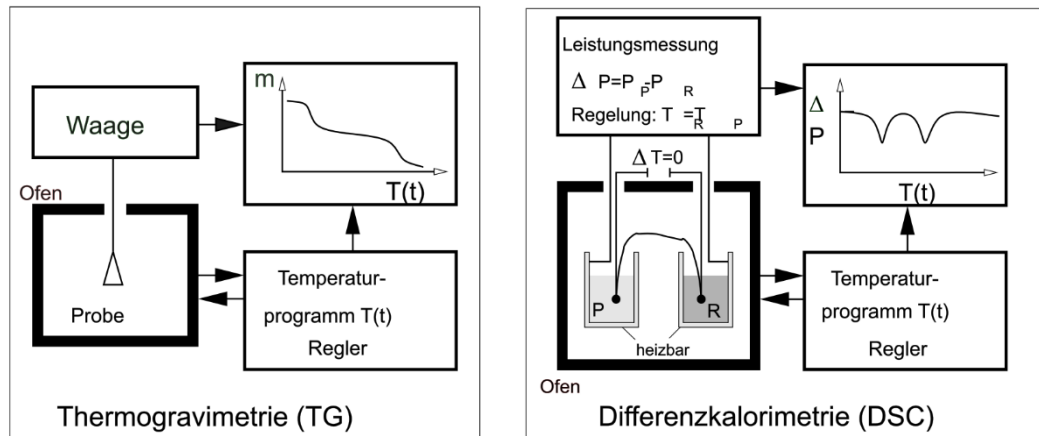
Physikalische Phänomene		Chemische Phänomene	
Phasenumwandlungen	Umwandlung einer oder mehrerer Phasen eines Stoffes in eine andere Phase	Chemisorption	spez. Form der Adsorption mit stärkerer chem. Bindung + chem. Veränderung
Modifikationsumwandlungen	Element im gleichen Aggregatzustand in mehreren Strukturformen (phys./chem. unt.)	Zersetzung	Zerlegung chemischer Verbindung in kleinere Moleküle/Elemente durch phys./chem. Einflüsse
Schmelzen	Übergang von festen in flüssigen Aggregatzustand	Oxidation	Chem. Reaktion, bei der ein Atom oder Molekül Elektronen an Oxidator abgibt. Reaktion mit O <sub>2</sub>
Verdampfen / Sublimation	Übergang von festen/flüssigen in gasförmigen Aggregatzustand	Festkörperreaktionen	Reaktion bei der mindestens einer der Reaktanden in festem Aggregatzustand vorliegt
Kristallisation	Vorgang der Verhärtung bei der Bildung und Wachstum von Kristallen	Reaktionen in Schmelzen	Reaktion bei der mindestens einer der Reaktanden in geschmolzener Form vorliegt
Desorption / Adsorption	Abreicherung / Anreicherung von Stoffen (gasf. / fl.) an der Oberfläche eines Festkörpers	Heterogenreaktionen (Oxidation)	Reaktanden liegen in verschiedenen Phasen vor
Spezifische Wärme	Thermodynamische Stoffeigenschaft: Fähigkeit eines Stoffes thermische Energie zu speichern.		

**Tabelle 24: Physikalische und chemische Phänomene die mittels thermoanalytischer Methoden untersucht werden können.**

In dieser Arbeit werden die thermischen Analysen, Thermogravimetrie (TG) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), zur Bestimmung des Temperaturverhaltens der eingesetzten Substanzen und zur anschließenden modellhaften Bestimmung der chemischen Reaktionskinetik eingesetzt.

Bei der Thermogravimetrie wird kontinuierlich die Masseänderung einer Probe, die einem definierten Temperaturprogramm unterworfen ist, aufgezeichnet. Das Experiment ist ein

thermodynamisch offenes System, bei dem ein Austausch von Materie und Energie mit der Umgebung möglich ist. Abbildung 76 veranschaulicht die Messapparatur eines Messgeräts.



**Abbildung 76: Schematische Darstellung der Thermogravimetrie (links) und der dynamischen Differenzkalorimetrie DSC (rechts) [243].**

In den meisten Fällen ist der Ofen als ein vertikaler Rohrofen ausgeführt, mit unterschaliger Wägung der Probe und Spülgasanschluss. Das Wägesystem beruht auf dem Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation, was eine sehr genaue Wägung zulässt [244]. Es wird die Masseabnahme aufgrund von thermischen Zersetzungs-, Desorptions-, Verdampfungs- oder Sublimationsprozessen der Probe genauso gemessen, wie die Massezunahme verursacht durch Absorptions- oder Reaktionsprozesse der Probe mit dem Atmosphärgas. Die Temperatur im Ofenraum wird mittels Thermoelemente gemessen. Damit gilt zu beachten, dass nicht die Probe, sondern der Ofenraum dem definierten, geregelten Temperaturprogramm folgt. Das verwendete Temperaturprogramm selbst folgt einer linearen Aufheizgeschwindigkeit, bei der sich keine stationären Verhältnisse und kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen. Dies entspricht nicht-isothermen Bedingungen. Da nicht die Proben- sondern die Ofentemperatur gemessen wird, gibt es immer eine Abweichung von Proben- und Ofentemperatur. Unter Vernachlässigung einer Reaktionswärme ist die Wärmebilanz für die Probe im Ofen gegeben durch:

$$c_{P_{Probe}} \cdot dT_{Probe} - K \cdot A \cdot (T_{Ofen} - T_{Probe}) dt = 0 \quad (201)$$

Mit dem Wärmeübergangskoeffizienten  $K$  [ $\text{W} (\text{kg m}^2 \text{K})^{-1}$ ] und der wärmeaustauschenden Fläche der Probe  $A$  [ $\text{m}^2$ ]. Die Differenz von Proben- und Ofentemperatur ist damit:

$$\tau \frac{dT_{Probe}}{dt} = (T_{Ofen} - T_{Probe}) \quad (202)$$

Mit der Zeitkonstanten  $\tau = \frac{c_{P_{Probe}}}{K A}$  [s]. Diese Zeitkonstante zusammen mit der zeitlichen Änderung der Proben-temperatur bilden den wesentlichen Einfluss auf die Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Probe.

Die Zeitkonstante  $\tau$  [s] kann mittels Kalibrierung der Temperaturmessung ermittelt werden durch Untersuchung bekannter Kalibriersubstanzen mit bekannten Eigenschaftsänderungen zu bestimmten Temperaturen. Dabei gilt zu beachten, dass die Kalibrierung bei den gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt werden muss wie die anschließende Messung, da Gasatmosphäre und Strömungsgeschwindigkeit, Probenhalterung und Tiegel,

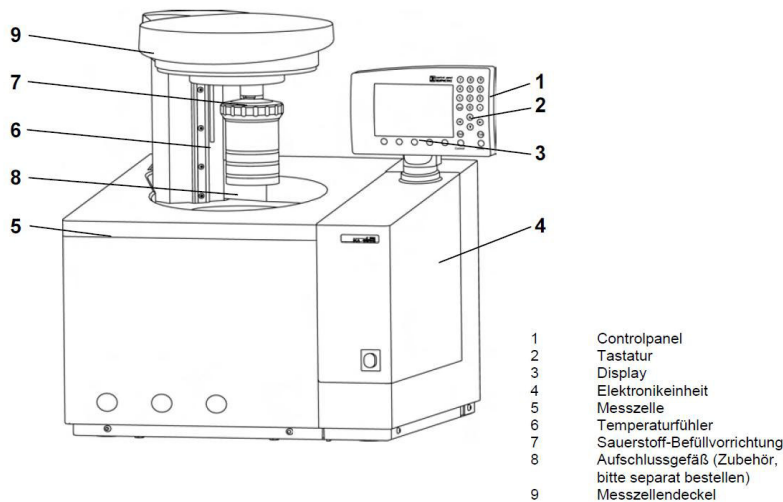
Referenzsubstanz und Art der Probenvorbereitung (Partikelgröße, Einwaage) wiederum einen erkennbaren Einfluss auf die Wärmeübergänge und damit auf die Temperaturmessung haben.

Das Wägesystem muss ebenfalls unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie die spätere Messung kalibriert werden. Dazu wird bei Raumtemperatur der Proben Tiegel gegen einen Tarietàgel ausgewogen. Im zweiten Schritt wird bei der gewählten Atmosphäre die Waage nullgesetzt.

Bei der Messung wird zunächst die Kalibrierung durchgeführt, und dann eine Probe eingewogen. Je größer die Probenmenge, desto größer ist zwar die Masseänderung während der Messung aber desto schlechter die Temperaturanpassung der Probe an die Ofentemperatur. Ein guter Mittelweg ist eine Einwaage von 5 mg. Wichtig ist eine gleichmäßige Beladung des Proben Tiegels und eine gute Abstimmung von Probenvolumen zu Tiegelvolumen. Als Spülgas wurde synthetische Luft als oxidierende Atmosphäre oder Argon als Inertatmosphäre eingesetzt. Bei der eigentlichen Messung sollte dem Messsystem immer genügend Zeit gewährt werden, um definierte Messbedingungen zu erreichen. Dies gilt für die Einstellungen des verwendeten Spülgases als auch für die Verdrängung der im Ofen befindlichen Restluft. Bei dem für die Arbeit eingesetzten Messsystem handelt es sich um eine *Netzsch STA 449 C Jupiter Thermo-Mikrowaage* (Netzsch-Gerätebau GmbH, 95100 Selb, Deutschland) mit einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 1500 °C [245]. STA steht dabei für Simultane Thermische Analyse und deutet darauf hin, dass Thermogravimetrie (TG) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) parallel gemessen werden. Dabei misst die DSC einen kalorischen Effekt einer Probe im Vergleich zu einer Referenzprobe durch Messung der Temperaturdifferenz der beiden Proben, die einem gleichen Temperaturprogramm unterworfen sind [246]. Damit lassen sich qualitative und quantitative, endotherme und exotherme Veränderungen der Probe bestimmen. Sie ist damit ein quantitatives Energiemessverfahren. Durch den Aufbau zweier gleicher Messsysteme für Probe und Referenzprobe, deren differenziertes Verhalten gemessen wird, spricht man von einem Relativ- bzw. Differenzverfahren. Für die Messmethode ist prinzipbedingt kein Austausch von Materie mit der Umgebung erforderlich. Es können also Messungen an geschlossenen und offenen Systemen durchgeführt werden. Aufgrund der durch die thermischen Effekte auftretenden Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Referenzprobe bilden sich Wärmeströme aus, die zusammen mit der Differenz zwischen dem Wärmestrom der Ofenheizung zur Probe und von der Ofenheizung zur Referenzprobe als Funktion der Messzeit bzw. der Temperatur bestimmt werden. Der Betrag des Reaktionswärmestroms ist proportional zur Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Ofenheizung und Probe und zwischen Ofenheizung und Referenzprobe. Da die DSC-Messungen in dieser Arbeit nicht ausgewertet werden, soll auf die Kalibrierung des Messsystems und die dabei zu beachtenden Parameter nicht näher eingegangen werden.

## 14.5 Experimentelle Bestimmung der Reaktionswärme

Die Reaktionswärme wird über kalorimetrische Messungen experimentell bestimmt und kann durch thermodynamische Berechnungen, durchgeführt mit speziell dafür entwickelten Thermodynamik-Codes, berechnet werden [205][118]. Für die Messung wird ein *IKA Bombenkalorimeter C2000* (IKA Werke GmbH & Co. KG, 79219 Staufen, Deutschland), verwendet, das aus einer Messzelle mit elektrischer Anzündung, einem Wasserbad mit Temperaturmesseinrichtung und einer Kontrolleinheit besteht [247].



**Abbildung 77: Schematische Darstellung des verwendeten IKA-Kalorimetersystems C 2000.**

Für die Bestimmung der Verbrennungs-oder Explosionswärme einer Probe findet in der Messzelle der kalorimetrische Versuch, die Verbrennung der Probe, unter genau definierten Bedingungen statt. Für die Bestimmung der Verbrennungswärme wird das 260 ml Aufschlussgefäß mit einer abgewogenen Probe beschickt und mit 30 bar Sauerstoff gefüllt. Zur Bestimmung der Explosionswärme wird das Aufschlussgefäß ebenfalls mit der abgewogenen Probe beschickt, jedoch ist das Gefäß sonst mit 1 bar Luft gefüllt. Die Probe wird anschließend gezündet und die Temperaturerhöhung des Wasserbads mit dem Temperatursystem des Kalorimetersystems gemessen. Anschließend wird der spezifische Brennwert  $\Delta H_{comb,ex}$  [ $\text{J g}^{-1}$ ] der Probe, bestimmt als Verbrennungswärme  $\Delta H_{comb}$  [ $\text{J g}^{-1}$ ] oder Explosionswärme  $\Delta H_{ex}$  [ $\text{J g}^{-1}$ ], berechnet mit:

- Masse der Brennstoffprobe  $m$  [ $\text{g}$ ]
- Wärmekapazität  $c_p$  [ $\frac{\text{J}}{\text{K}}$ ] des Kalorimetersystems
- Temperaturerhöhung  $\Delta \theta$  [ $\text{K}$ ] des Wassers des Temperaturlagers im Innenkessel der Messzelle

Zu:

$$\Delta H_{comb,ex} = \frac{c_p \cdot \Delta T}{m} - Q_{Fremdwärme} \quad (203)$$






Die Messung und die Berechnungen erfolgen nach DIN 51900 [248]. Das Gerät arbeitet nach dem isoperibolen (semi-adiabaten) Prinzip bei 25 °C.

## 14.6 Sicherheitshinweise zu der verwendeten Partikel

Jeder Stoff wird auf der Verpackung und in Sicherheitsdatenblättern zur einheitlichen Kennzeichnung und Einstufung seiner Sicherheit durch H- und P-Sätze (Gefahren- und Sicherheitshinweise, engl. Hazard statements und Precautionary statements) gekennzeichnet, die im Rahmen des „global harmonisierten Systems zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien“ (GHS) eingeführt und verwendet werden. Dabei beschreiben die H-Sätze, die von dem chemischen Stoff ausgehende Gefährdung und die P-Sätze geben die Sicherheitshinweise im Umgang mit dem Stoff wieder. Die Codierung ist weltweit einheitlich und wird in entsprechenden lesbaren Text übersetzt. Daneben gehören auch die Gefahrenpiktogramme und ein allgemeines Signalwort zur vollständigen Kennzeichnung eines

Stoffs [249]. In der nachfolgenden Tabelle 25 sind die H- und P-Sätze der verwendeten Substanzen, ihre Übersetzung in lesbaren Text und die Gefahrenpiktogramme wiedergegeben.

Neben der leichten Entzündbarkeit der Metalle sind hier besonders die Gesundheitsgefahren des Mangan(IV)-oxids zu beachten und die Umweltgiftigkeit von Kupfer(II)-oxid.

Substanz	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole
<b>Aluminium</b>	H250: Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst H261: In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase H500	P210: Von Kleidung und anderen brennbaren Materialien fernhalten. P231+P232: Inhalt unter inertem Gas handhaben und aufbewahren. Vor Feuchtigkeit schützen. P280: PSA tragen. P302+P335+P334: Bei Berührung mit der Haut: Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen.	 Gefahrenklasse: 4.3
<b>Titan</b>	H228: Entzündbarer Feststoff H500	P210: Von Kleidung und anderen brennbaren Materialien fernhalten. P280: PSA tragen. P370+P378r: Bei Brand: ... zum Löschen ... verwenden	 Gefahrenklasse: 4.2
<b>Mangan(IV)-oxid</b>	H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken H332: Gesundheitsschädlich bei Einatmen H373b: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition	P260: Staub nicht einatmen P264b: Nach Gebrauch ordentlich waschen. P270: Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen P304+P340: Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. P312: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum / Arzt anrufen.	 
<b>Kupfer(II)-oxid</b>	H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung	P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden P391: Verschüttete Mengen aufnehmen. P501c: Entsorgung	

**Tabelle 25: Gefahren- und Sicherheitshinweise der verwendeten Substanzen.**

