

Entwicklung und Untersuchung pyrotechnischer Verzögerungspellets unter Berücksichtigung der Green Chemistry

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

Vorgelegt von

M.Sc. Dennis Andrzej Michalski

Eingereicht bei der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Siegen

Siegen 2026

Betreuer und erster Gutachter
Prof. Dr. Peter-Michael Kaul
Hochschule Bonn-Rhein-Sieg

Zweiter Gutachter
Prof. Dr. Claudia Wickleder
Universität Siegen

Tag der mündlichen Prüfung
29. April 2026

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer, nicht angegebener Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Es wurden keine Dienste eines Promotionsvermittlungsinstituts oder einer ähnlichen Organisation in Anspruch genommen.

Ort, Datum

Unterschrift

Auszüge dieser Monographie wurden bereits in naturwissenschaftlichen Journals vor der Einreichung der Dissertation als Peer Review Artikel publiziert. Dabei handelt es sich um die folgenden Open Access Artikel:

Investigation of Mg/Li₂O₂ and Mg/CaO₂ Pyrotechnic Delay Compositions as Delay Pellets, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Wiley-Verlag, 2024, e202400214, <https://doi.org/10.1002/prop.202400214>.

Investigation of Al/SrO₂/MgSt and Si/CaO₂/MgSt delay pellets and parameters influencing the burning rate as well as thermal aging effects on their burning properties, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Wiley-Verlag, 2025, e12091, <https://doi.org/10.1002/prop.12091>.

Danksagung

Mein größter Dank gilt meinem Betreuer Herrn Professor Dr. Peter Kaul, der mich durch seine Expertise, sein Vertrauen und seine wertvollen Ratschläge durch den ganzen Prozess begleitet hat. Zudem gilt mein Dank auch Frau Professor Dr. Claudia Wickleder, die sich dazu bereit erklärt hat diese Arbeit als zweite Gutachterin zu betreuen und mir somit die Promotion an der Universität Siegen ermöglicht hat.

Für die Bereitstellung des Forschungsthemas bin ich den Kollegen Herrn Peter Hauser, Frau Anna Zankl sowie Herrn Tobias Hartenfels von der Fr. Sobbe GmbH zu großem Dank verpflichtet. Ohne Sie wäre diese Arbeit nicht entstanden. Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Isabel Rahner für die Unterstützung bei der Ermittlung pyrotechnischer Kennwerte. Bei Herrn Hardy Eisenhut bedanke ich mich für die anregenden Gespräche während der Praxisphase. Den Herren Andreas Schroer und Markus Sauerhoff bin ich für die Bereitstellung und Verarbeitung aller metallischen Komponenten zu Dank verpflichtet.

Weiterhin gilt mein Dank den Kollegen von der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, welche mich bei verschiedenen Untersuchungen unterstützt haben. Herrn Professor Dr. Mark Williams möchte ich für die Unterstützung bei der Oberflächen- sowie Korngrößenanalytik danken. Beim Herrn René Breuch bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Raman Spektroskopie sowie für die anregenden Gespräche hinsichtlich der Promotion sowie des Publikationsprozesses. Weiterer Dank gilt Herrn Julian Resch, der mir ermöglicht hat DSC-Messungen durchzuführen. Den Herren Dr. Matthias Muhr und Dr. Emre Ünal möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen – für Ihren Zusammenhalt und die motivierenden Gespräche, die mir in schwierigen Momenten während der Promotion Kraft gegeben haben.

Zu großen Dank bin ich zudem meinen Eltern verpflichtet. Ohne eure Unterstützung wäre mir dieser Weg nicht möglich gewesen.

Meiner Freundin Anthea Gaßner möchte ich von Herzen danken. Du hast mich während der gesamten Promotion unterstützt, motiviert und mir in schwierigen Momenten den Rücken gestärkt. Deine Geduld und dein Zuspruch haben für mich den Unterschied gemacht. Danke, dass du immer für mich da warst.

Abstract

Due to the toxic and carcinogenic properties of substances used in pyrotechnic delay compositions, the aim of this work was the production and investigation of alternative pyrotechnic delay mixtures. The development process was accompanied by the “rules of green chemistry”. The oxidizing agents CaO_2 , Li_2O_2 , SrO_2 , KClO_4 , LiClO_4 and SiO_2 and the reducing agents Al, CaSi_2 , Fe, Mg, Mn, Si, pSi, Ti and Zr were used as alternative substances. The delay compositions were produced as pellets and then loaded into tubes for further investigation. In addition, the use of solvents was avoided and dry binders (HPMC, MgSt, PEG1, PEG2 and PVP) were used as adhesion promoters between the particles. Furthermore, selected mixtures were subjected to an ageing simulation over 11 days at 80 °C with ambient air humidity. The delay pellets achieved combustion rates ranging from 1,1 mm s⁻¹ to 91,4 mm s⁻¹. The combustion rate depended on the particle size of the oxidizing agents, the pellet diameter, the binder type and content, the fuel content, the tube material and if the pellets were post pressed into the delay tubes. It was also found that the addition of binders lowers the ignition temperature of mixtures with peroxides. No reduction in the ignition temperature was determined for the perchlorates. In addition, the mechanical stability of the pellets depended on the binder content, binder type and the actual components (oxidizing agent and reducing agent). Furthermore, Raman spectroscopic investigations were carried out to examine the reaction products for residual oxidants, to characterize the two silicon powders and to investigate aging processes. No residues of oxidizing agents could be detected in the reaction products, the two silicon powders were classified as crystalline and non-porous (also using BET and grain size analysis) and indications of aging processes could be detected but not fully assigned. Using DSC analyses, the earlier ignition of the peroxide mixtures with the binders could be attributed to the combustion/decomposition of the binders. Most of the mixtures were classified as impact- and friction-sensitive, but unwanted ignition with the binders HPMC, PEG1, PEG2 and PVP occurred during pellet production. Even if the mixtures are classified as “gasless”, a pressure increase of up to 13 bar can be expected during the combustion of $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ pellets. However, this depends on the binder content. Finally, the investigation of the aged pellets $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ and $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ led to the conclusion that both mixtures are stable in the long

term and can therefore be regarded as possible substitution candidates for use in delay elements.

Zusammenfassung

Aufgrund von toxischen und karzinogenen Eigenschaften von Stoffen, welche in pyrotechnischen Verzögerungssätzen zum Einsatz kommen, war das Ziel dieser Arbeit die Herstellung und Untersuchung alternativer pyrotechnischer Verzögerungssätze. Der Entwicklungsprozess wurde dabei von den „Regeln der Grünen Chemie“ begleitet. Als alternative Stoffe wurden die Oxidationsmittel CaO_2 , Li_2O_2 , SrO_2 , KClO_4 , LiClO_4 und SiO_2 und die Reduktionmittel Al, CaSi_2 , Fe, Mg, Mn, Si, pSi, Ti und Zr eingesetzt. Die Verzögerungssätze wurden dabei als Pellets gefertigt und anschließend zur weiteren Untersuchung in Hülsen geladen. Zudem wurde auf den Einsatz von Lösemitteln verzichtet, weshalb Trockenbindemittel (Hydroxypropylmethylcellulose, Magnesiumstearat, Polyethylenglykol und Polyvinylpyrrolidon) als Haftvermittler zwischen den Partikel verwendet wurden. Weiterhin wurden gewählte Gemische einer Alterungssimulation über 11 Tage bei 80 °C mit Umgebungsluftfeuchtigkeit (30 % – 50 %) unterzogen. Die Verzögerungspellets erzielten Verbrennungsraten von 1,1 mm s⁻¹ bis hin zu 91,4 mm s⁻¹. Dabei war die Verbrennungsrate von der Korngröße der Oxidationsmittel, des Pelletdurchmessers, des Bindertyps sowie Bindergehalts, des Brennstoffgehalts, des Hülsenmaterials und dem Nachpressen der Pellets in die Hülse abhängig. Zudem wurde festgestellt, dass die Zugabe von Bindemitteln die Entzündungstemperatur von Gemischen mit Peroxiden senkt. Für die Perchlorate wurde keine Reduktion der Entzündungstemperatur ermittelt. Zudem war die mechanische Stabilität der Pellets vom Bindergehalt, Bindertyp sowie den eigentlichen Komponenten (Oxidationsmittel und Reduktionsmittel) abhängig. Des Weiteren wurden Raman-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die Reaktionsprodukte auf Reste der Oxidationsmittel, zur Charakterisierung der beiden Siliziumpulver sowie zur Untersuchung von Alterungsprozessen verwendet. Es konnten keine Reste von Oxidationsmitteln in den Reaktionsprodukten detektiert werden, die beiden Siliziumpulver wurden als kristallin und nicht porös (mit Hilfe von BET und Korngrößenanalytik) eingestuft und es konnten Hinweise auf Alterungsprozesse detektiert, jedoch nicht vollständig zugeordnet werden. Mittels DSC-Analysen konnte die Verringerung der Entzündungstemperatur bei Peroxidgemischen mit Zugabe von Bindern auf die Verbrennung/Zersetzung der Bindemittel zurückgeführt werden. Die meisten Gemische wurden als Schlag- und Reibunempfindlich eingestuft, dennoch kam

es bei der Pelletherstellung mit den Bindern HPMC, PEG1, PEG2 und PVP zu ungewollter Entzündung. Auch wenn die Gemische als „gasfrei“ eingestuft werden, konnte in einer Druckbombe ermittelt werden, dass bei der Verbrennung von $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets ein Druckanstieg bis zu 13 bar erreicht wird. Der Druckanstieg ist jedoch vom Binderanteil abhängig. Abschließend führte die Untersuchung der gealterten Pellets $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ und $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ zur Schlussfolgerung, dass beide Gemische langzeitstabil sind und somit als mögliche Substitutionskandidaten für den Einsatz in Verzögerungselementen angesehen werden können.

Inhaltsverzeichnis

I.	Abkürzungsverzeichnis	I
II.	Abbildungsverzeichnis	II
III.	Tabellenverzeichnis	XIII
1	Einleitung.....	1
2	Theoretischer Teil	4
2.1	Grüne Chemie	4
2.2	Energetische Materialien.....	7
2.2.1	Explosionsfähige Stoffe	8
2.2.2	Explosionsgefährliche Stoffe.....	8
2.2.3	Pyrotechnische Sätze	8
2.2.4	Primäre Sprengstoffe	9
2.2.5	Sekundäre Sprengstoffe	10
2.3	Explosion.....	10
2.3.1	Deflagration.....	10
2.3.2	Detonation	10
2.4	Phlegmatisierung.....	11
2.5	Sprengzünder.....	11
2.5.1	Brückenanzünder.....	12
2.5.2	Verzögerungselement.....	13
2.5.3	Sprengkapsel.....	13
2.6	Thermodynamik, Verbrennungsrate und Einflussgrößen	14
2.6.1	Verbrennungsrate	16
2.6.2	Zusammensetzung des Gemisches	16
2.6.3	Partikelgröße der Reaktanden	16
2.6.4	Hülsenmaterial und Hülsengeometrie	17
2.7	Direktablettierung	17
2.7.1	Trockenbindemittel.....	18
2.7.2	Gleit- und Schmiermittel.....	18
2.8	Statistik und statistische Signifikanz.....	18

3	Experimenteller Teil	20
3.1	Herstellung der pyrotechnischen Gemische und Pellets	20
3.2	Zusammensetzung der Verzögerungspellets	25
3.2.1	Calciumperoxid-Gemische und Pellets	26
3.2.2	Lithiumperoxid-Gemische und Pellets	28
3.2.3	Strontiumperoxid-Gemische und Pellets	30
3.2.4	Natriumperoxid- und Kaliumhyperoxid-Gemische und Pellets	34
3.2.5	Kaliumperchlorat-Gemische und Pellets	34
3.2.6	Lithiumperchlorat-Gemische und Pellets	36
3.2.7	Siliziumdioxid-Gemische und Pellets	37
3.3	Ermittlung der Brenndauer	38
3.3.1	Ermittlung der Messabweichung des Versuchsaufbaus	40
3.3.2	Ermittlung der Verzögerungszeit der Anzündpille SO7A	41
3.3.3	Ermittlung der Brenndauer der pyrotechnischen Gemische	41
3.4	Bestimmung der mechanischen Stabilität der Pellets	43
3.4.1	Ermittlung der maximalen Gewichtsbelastung	43
3.4.2	Falltest aus einem Meter Höhe	45
3.5	Ermittlung pyrotechnischer Kennwerte	46
3.5.1	Bestimmung des Verpuffungspunktes	46
3.5.2	Bestimmung der Reibempfindlichkeit	48
3.5.3	Bestimmung der Schlagempfindlichkeit	50
3.6	Dynamische Differenzkalorimetrie	51
3.7	Thermische Alterung	51
3.8	Raman Spektroskopie	52
3.9	Untersuchung der Siliziumpulver	53
3.9.1	Oberflächenbestimmung	53
3.9.2	Korngrößenanalyse	54
3.10	Ermittlung der Druckänderung bei der Verbrennung von Pellets	54
4	Ergebnisse und Auswertung	56
4.1	Ergebnisse der Ermittlung von Verzugszeiten	56
4.1.1	Ermittlung der Messabweichung des Versuchsaufbaus	56
4.1.2	Ermittlung der Verzögerungszeit der Brückenanzünder	58
4.1.3	Ermittlung der Brenndauer bzw. Verbrennungsrate	59
4.2	Ergebnisse der Bestimmung der Pelletstabilität	88
4.2.1	Ermittlung der maximalen Gewichtsbelastung	88

4.2.2	Falltest aus einem Meter Höhe	93
4.3	Ergebnisse pyrotechnischer Kennwerte	94
4.3.1	Ergebnisse der Entzündungstemperatur.....	94
4.3.2	Ergebnisse der Reibempfindlichkeit.....	99
4.3.3	Ergebnisse der Schlagempfindlichkeit	100
4.4	Ergebnisse der DSC Untersuchungen	101
4.5	Ergebnisse der Siliziumuntersuchungen.....	109
4.5.1	Ergebnisse der Oberflächenbestimmung.....	109
4.5.2	Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung	109
4.6	Ergebnisse der Raman-Spektroskopie	111
4.7	Ergebnisse der Druckermittlung bei der Verbrennung von Verzögerungspellets.....	116
5	Diskussion der Ergebnisse	120
5.1	Diskussion der Pelletherstellung	120
5.2	Diskussion der Verbrennungsraten	122
5.2.1	Diskussion der Bestimmung der Messabweichung und Verzugszeit der Brückenanzünder.....	122
5.2.2	Diskussion der Bestimmung der Verbrennungsraten.....	123
5.3	Diskussion der mechanischen Pelletstabilität	141
5.4	Diskussion der Silizium-Untersuchungen	144
5.5	Diskussion pyrotechnischen Kennwerte	146
5.5.1	Diskussion der Reib- und Schlagempfindlichkeiten	146
5.5.2	Diskussion der Entzündungstemperaturen	148
5.6	Diskussion der DSC-Ergebnisse	154
5.7	Diskussion der Raman-Spektroskopie	160
5.8	Diskussion der Druckermittlung.....	166
5.9	Diskussion der Grünen Chemie.....	167
5.9.1	Atomeffizienz	167
5.9.2	Sichere chemische Umwandlungen.....	168
5.9.3	Grundsätzliche Risikovermeidung.....	169
6	Zusammenfassung und Ausblick	170
	Literaturverzeichnis	176

Anhang	185
---------------------	------------

I. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
%-TMD	prozentual erreichte theoretische maximale Dichte
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
HPMC	Hydroxypropylmethylcellulose
MgSt	Magnesiumstearat
MW	Molmassenverteilung
PEG1	Polyethylenglykol MW 10.000
PEG2	Polyethylenglykol MW 20.000
pSi	poröses Silizium
PVP	Polyvinylpyrrolidon (unvernetzt)
TMD	theoretische maximale Dichte

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Kategorisierung energetischer Materialien (vgl. Klapötke, 2017: 53)	8
Abbildung 2:	Schematische Darstellung eines Sprengzünders mit Verzögerungselement (vgl. Klapötke, 2017: 89)	12
Abbildung 3:	Schematische Darstellung eines Brückenanzünders (vgl. Vogel et al., 2000: 72).	12
Abbildung 4:	Schematische Darstellung einer Sprengkapsel (vgl. Vogel et. al, 2000: 43)	14
Abbildung 5:	Kugelmühle zum Mahlen der Oxidationsmittel	20
Abbildung 6:	3D Pulvermischer Turbula (links: offene Einhausung, rechts: geschlossene Einhausung)	21
Abbildung 7:	Schematische Darstellung des Pressvorgangs mittels der Pneumatikpresse.....	22
Abbildung 8:	Lade- und Pressvorrichtung mit Pneumatikpresse zur Herstellung von Pellets.....	22
Abbildung 9:	Kniehebelpresse zum Auswerfen der Pellets aus der Hülse	23
Abbildung 10:	Tablettenpresse TDP 0 (LFA Machines)	24
Abbildung 11:	Schematische Darstellung der Pressmechanik der Tablettenpresse TDP 0	25
Abbildung 12:	Schematische Darstellung des Messaufbaus.....	39
Abbildung 13:	Versuchsaufbau zur Ermittlung der Brenndauer	40

Abbildung 14:	Messaufbau zur Ermittlung der Messabweichung mittels einstellbarer LED	41
Abbildung 15:	Technische Zeichnung der verwendeten Hülsen zur Bestimmung der Brenndauer	42
Abbildung 16:	Schematische Darstellung des Prüfaufbaus zur Ermittlung der Bruchbelastung	43
Abbildung 17:	Radial eingespanntes Pellet vor der Belastung mit Gewichten	44
Abbildung 18:	Pellet nach Bruch durch radiale Gewichtsbelastung	44
Abbildung 19:	Versuchsaufbau für den Falltest aus 1 m Höhe	46
Abbildung 20:	Versuchsaufbau zur Bestimmung des Verpuffungspunktes	47
Abbildung 21:	BAM-Reibapparat (BAM, 2023: 142).....	49
Abbildung 22:	BAM-Fallhammer: Allgemeine Ansicht Front und Seite (BAM, 2023: 106).....	50
Abbildung 23:	Versuchsaufbau zur Ramanspektroskopie	53
Abbildung 24:	Druckbombe mit einem piezoelektrischen Druckaufnehmer und einem bereits eingesetzten Brückenanzünder	55
Abbildung 25:	Messung mit LED bei 1 ms Verzögerung mit für die Versuche verwendeter Empfindlichkeit	56
Abbildung 26:	Messung mit LED bei 5 ms Verzögerung bei gleicher Empfindlichkeit wie bei der Versuchsdurchführung	57
Abbildung 27:	Messung mit LED bei 1 ms Verzögerung mit höher Empfindlichkeit als bei der Versuchsdurchführung.....	57

Abbildung 28:	Messung mit LED bei 5 ms Verzögerung mit höher Empfindlichkeit als bei der Versuchsdurchführung.....	58
Abbildung 29:	Ermittlung der Zündverzugszeit des Brückenanzünders SO7A.....	58
Abbildung 30:	Ergebnisse der gesamten Versuchsreihe zur Ermittlung der Zündverzugszeit des Brückenanzünders SO7A.....	59
Abbildung 31:	Ermittlung der Brenndauer von CaO_2/Mg Pellets mit MgSt als Bindemittel	60
Abbildung 32:	Verbrennungsraten der beiden Versuche mit $\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Pellets (schwarz: Versuchsreihe 1 und rot: Versuchsreihe 2)	62
Abbildung 33:	Verbrennungsraten de $\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{Binder}$ Versuche (rot: MgSt, blau: PEG1, schwarz: PEG2, gelb: HPMC und grün: PVP als Binder).....	63
Abbildung 34:	Verbrennungsrate der $\text{CaO}_2/\text{Si}/\text{MgSt}$ Versuche mit verschiedenen Anteilen an Si und pSi (blau 0 % pSi, grau: 33 % pSi, grün: 50 % pSi, rot: 67 % pSi und Schwarz 100 % pSi)	64
Abbildung 35:	Verbrennungsrate der $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Versuche mit verschiedenen Pelletdurchmessern (schwarz: 3,05 mm, rot: 3,55 mm und grün 4,04 mm)	66
Abbildung 36:	Verbrennungsrate der $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Versuche mit Pellets in der V2A Hülse (rot), Pellets in der Alu-Hülse (schwarz) und Pellets Nachverpresst in der V2A Hülse (grün)	67
Abbildung 37:	Verbrennungsrate der CaO_2/pSi Versuche nach thermischer Alterung	68

Abbildung 38:	Verbrennungsrate der $\text{CaO}_2/\text{CaSi}_2/\text{MgSt}$ Versuche	68
Abbildung 39:	Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 1 Versuche an der Pneumatikpresse.....	69
Abbildung 40:	Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Versuche mit unterschiedlichen Korngrößenbereichen (schwarz: 11 – 40 μm , rot: 30 – 63 μm und grün: 63 – 100 μm).....	70
Abbildung 41:	Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Pellets mit 5 % Binder nach thermischer Alterung	71
Abbildung 42:	Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}/\text{MgSt}$ Versuche.....	71
Abbildung 43:	Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Versuche.....	72
Abbildung 44:	Verbrennungsraten der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ 1 Versuche (Pneumatikpresse)	73
Abbildung 45:	Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ 2 Versuche (Tablettenpresse)	73
Abbildung 46:	Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ 3 Versuche	74
Abbildung 47:	Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Versuche mit verschiedenem Bindergehalt (2,5 % blau, 5 % grün, 7,5 % rot und 10 % schwarz).....	75
Abbildung 48:	Nicht reagierte Pelletbruchstücke des $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 1 Versuches	76
Abbildung 49:	$\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 2 vergleich Pellets und Pellets Nachverpresst	76
Abbildung 50:	Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Versuche mit	

	verschiedenem Aluminiumgehalt 5 % dunkel blau, 10 % hell blau, 15 % grün, 20 % rot und 25 % schwarz)	77
Abbildung 51:	Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets nach der simulierten Alterung.....	78
Abbildung 52:	Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{CaSi}_2/\text{MgSt}$ Versuche	79
Abbildung 53:	Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Fe}/\text{MgSt}$ Versuche	79
Abbildung 54:	$\text{SrO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 1 Versuche mit 5 % des Binders	80
Abbildung 55:	Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Mn}/\text{MgSt}$ Versuche	81
Abbildung 56:	Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{pSi}/\text{Si}/\text{MgSt}$ Versuche	81
Abbildung 57:	Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Versuche mit verschiedenen Anteilen des Bindemittels (2,5 % blau, 5 % grün, 7,5 % rot und 10 % schwarz)	82
Abbildung 58:	Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Versuche nach verpressen der Pellets in die Hülse.....	83
Abbildung 59:	Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Versuche nach der simulierten Alterung.....	84
Abbildung 60:	Verbrennungsrate der $\text{KClO}_4/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Versuche mit verschiedenen Anteilen des Magnesiums als Brennstoff (40 % grün, 50 % rot und 60 % schwarz)	85
Abbildung 61:	Verbrennungsrate der $\text{KClO}_4/\text{Mn}/\text{MgSt}$ Versuche dargestellt nach den theoretisch zu erwartenden Manganoxiden als Reaktionsprodukt (MnO rot, MnO_2 blau, Mn_2O_3 schwarz und Mn_3O_4 grün)	86

Abbildung 62:	Verbrennungsrate der $\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Versuche	87
Abbildung 63:	Verbrennungsraten der $\text{SiO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Versuche	88
Abbildung 64:	SrO_2/Zr Pellets mit 2,5 % MgSt als Bindemittel nach erfolgtem Falltest.....	93
Abbildung 65:	SrO_2/Zr Pellets mit 5 % MgSt als Bindemittel nach erfolgtem Falltest.....	94
Abbildung 66:	SrO_2/Zr Pellets mit 5 % MgSt als Bindemittel und verschiedenen Pelletgewichten nach erfolgtem Falltest.....	94
Abbildung 67:	DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % HPMC als Bindemittel	102
Abbildung 68:	DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % MgSt als Bindemittel	102
Abbildung 69:	DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % PEG1 als Bindemittel	103
Abbildung 70:	DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % PEG2 als Bindemittel	104
Abbildung 71:	DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % PVP als Bindemittel	104
Abbildung 72:	DSC-Kurve von Strontiumperoxid mit Aluminium und 5 % MgSt als Bindemittel	105
Abbildung 73:	DSC-Kurve von Strontiumperoxid mit Aluminium und 7,5 % MgSt als Bindemittel.....	106

Abbildung 74:	DSC-Graph von Strontiumperoxid mit Aluminium und 10 % MgSt als Bindemittel.....	106
Abbildung 75:	DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % MgSt als Bindemittel	107
Abbildung 76:	DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 7,5 % MgSt als Bindemittel	108
Abbildung 77:	DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 10 % MgSt als Bindemittel	108
Abbildung 78:	Partikelgrößenverteilung der Si Probe.....	110
Abbildung 79:	Partikelgrößenverteilung der pSi Probe.....	110
Abbildung 80:	Raman-Spektrum von Calciumperoxid (blau) und der Reaktionsprodukte CaO/MgO (rot).....	111
Abbildung 81:	Raman-Spektrum von Calciumperoxid (grün), Calciumperoxid und pSi mit MgSt als Binder nicht gealtert (rot) sowie Calciumperoxid und pSi mit MgSt gealtert (blau)	112
Abbildung 82:	Raman-Spektren von Si (blau) und pSi (rot)	112
Abbildung 83:	Raman-Spektrum von Lithiumperoxid (Blau) und der Reaktionsprodukte Li ₂ O/MgO (rot)	113
Abbildung 84:	Raman-Spektrum von Lithiumperoxid mit Magnesium und MgSt nicht gealtert (rot) und Lithiumperoxid mit Magnesium und MgSt gealtert (blau)	114
Abbildung 85:	Raman-Spektrum von Strontiumperoxid	114

Abbildung 86:	Raman-Spektrum von Strontiumperoxid mit Aluminium und MgSt nicht gealtert (rot) und Strontiumperoxid mit Aluminium und MgSt gealtert (blau).....	115
Abbildung 87:	Raman-Spektrum von Strontiumperoxid mit Zirkonium und MgSt nicht gealtert (rot) und Strontiumperoxid mit Zirkonium und MgSt gealtert (blau).....	115
Abbildung 88:	Druckkurve des Brückenanzünders SO7A	116
Abbildung 89:	Li ₂ O ₂ /Si Pellets mit farblichen Verlauf hergestellt an der Pneumatik Presse	120
Abbildung 90:	Li ₂ O ₂ /Si Pellets hergestellt an der Tablettenpresse TDP 0.....	121
Abbildung 91:	CaO ₂ /Al/MgSt Reaktionsprodukte die sich aus der Hülse herausbewegen.....	123
Abbildung 92:	Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsuntersuchung für das Gemisch CaO ₂ /Mg/MgSt	124
Abbildung 93:	Übersicht der Ergebnisse der Binderuntersuchung von CaO ₂ /Mg/Binder	125
Abbildung 94:	CaO ₂ /pSi/MgSt Versuche mit verschiedenen Pelletdurchmessern. Die Verbrennungsrate ist dargestellt als mm s ⁻¹	126
Abbildung 95:	CaO ₂ /pSi/MgSt Versuche mit verschiedenen Pelletdurchmessern. Die Verbrennungsrate ist dargestellt als mg s ⁻¹	128
Abbildung 96:	CaO ₂ /pSi/MgSt Versuche mit unterschiedlichem Hülsmaterial...	129

Abbildung 97: Verbrennungsraten von $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Versuchen mit unterschiedlichen Korngrößenbereichen.....	130
Abbildung 98: $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Versuche mit frischen und gealterten Pellets.....	131
Abbildung 99: $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Versuche mit Verschiedenen Anteilen an Aluminium als Brennstoff.....	132
Abbildung 100: $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Versuche mit Pellets sowie mit nachverpressten Pellets in der Hülse	134
Abbildung 101: $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Versuche mit frischen und gealterten Pellets	135
Abbildung 102: $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Versuche mit unterschiedlichen Anteilen des Bindemittels.....	136
Abbildung 103: $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Versuche mit unterschiedlichen Anteilen des Bindemittels.....	137
Abbildung 104: Übersicht der SrO_2 Versuche mit den verschiedenen Brennstoffen im stöchiometrischen Gleichgewicht und einem Anteil von 5 % MgSt als Bindemittel.....	138
Abbildung 105: $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Versuche mit Pellets und nachverpressten Pellets in der Hülse	139
Abbildung 106: $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ -Versuche mit frischen und gealterten Pellets.....	140
Abbildung 107: Verbrennungsraten der $\text{KClO}_4/\text{Mn}/\text{MgSt}$ -Versuche mit den zu erwartenden Reaktionsprodukten.....	141
Abbildung 108: Ermittelte radiale Gewichtskraft bis zum Bruch von SrO_2/Mg Pellets mit verschiedenen Bindemitteln zu 5 %	142

Abbildung 109: Ermittelte radiale Gewichtskraft bis zum Bruch von SrO_2/Al Pellets mit verschiedenen Anteilen an MgSt als Bindemittel	143
Abbildung 110: Raman-Spektrum von Si und pSi	145
Abbildung 111: Übersicht der Entzündungstemperatur von Li_2O_2 Gemischen mit MgSt als Bindemittel und den verschiedenen Brennstoffen	149
Abbildung 112: Übersicht der Entzündungstemperatur von $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ Gemischen mit den Verschiedenen Bindemitteln	150
Abbildung 113: Entzündungstemperaturen des $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Gemisches mit verschieden Bindergehalten	151
Abbildung 114: Übersicht der Entzündungstemperatur der KClO_4/Zr Gemische ohne Binder sowie mit den verschiedenen Bindemitteln	152
Abbildung 115: Mesomere Grenzstrukturen des Perchlorat-Anions.....	153
Abbildung 116: Übersicht der DSC-Untersuchungen von $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{Binder}$ mit den Bindern HPMC (200_2), MgSt (201_1), PEG1 (202_1), PEG2 (203_1) und PVP (204_1)	154
Abbildung 117: Übersicht der DSC-Ergebnisse für das $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Gemisch mit verschiedenen Anteilen des Binders: 5 % MgSt (212_1, rot), 7,5 % MgSt (213_1, grün) und 10 % MgSt (214_1, blau).....	157
Abbildung 118: Übersicht der DSC-Ergebnisse für das $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Gemisch mit verschiedenen Anteilen des Binders: 5 % MgSt (215_1, rot), 7,5 % MgSt (216_1, grün) und 10 % MgSt (217_1, blau).....	159
Abbildung 119: Raman-Spektren der Peroxide CaO_2 (blau), Li_2O_2 (rot) und SrO_2 (grün).....	161

Abbildung 120: Raman-Spektren der $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ -Proben vor (rot) und nach (blau) der Alterung sowie des verwendeten CaO_2 (grün)	162
Abbildung 121: Raman-Spektren der SrO_2 Probe sowie des Gemisches $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ vor und nach der Alterung	163
Abbildung 122: Ramanspektrum der gealterten (blau) und der ungealterten (rot) Probe des $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Gemisches	164
Abbildung 123: Raman-Spektren der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Gemische vor (rot) und nach (blau) der Alterung	165
Abbildung 124: Übersicht der Druckmessung der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets mit 2,5 % (blau) und 10 % (rot) Anteil des Binders	166

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammensetzung der CaO_2 -Gemische mit den verschiedenen Siliziumpulvern und 5 % MgSt als Bindemittel	27
Tabelle 2:	Zusammensetzung der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Gemische	29
Tabelle 3:	Zusammensetzung der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}/\text{MgSt}$ Gemische	29
Tabelle 4:	Zusammensetzung von $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Gemischen mit verschiedenen Anteilen an MgSt.....	31
Tabelle 5:	Zusammensetzung von $\text{SrO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Gemischen mit verschiedenen Anteilen an MgSt.....	32
Tabelle 6:	Zusammensetzung von $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Gemischen mit verschiedenen Anteilen an MgSt.....	33
Tabelle 7:	Zusammensetzung der $\text{KClO}_4/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Gemische mit unterschiedlichen Mg Anteilen	35
Tabelle 8:	Zusammensetzung der Li_2O_2 -Gemische zur Bestimmung des Verpuffungspunktes	47
Tabelle 9:	Zusammensetzung der SrO_2 -Gemische zur Bestimmung des Verpuffungspunktes	48
Tabelle 10:	Ergebnisse der CaO_2/Mg Versuche mit MgSt als Bindemittel	60
Tabelle 11:	Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit der CaO_2/Mg Versuche mit MgSt als Bindemittel.....	61
Tabelle 12:	Radiale Gewichtsbelastung von SrO_2/Mg Pellets mit HPMC als Bindemittel	89

Tabelle 13:	Radiale Gewichtsbelastung von SrO_2/Mg Pellets mit MgSt als Bindemittel	89
Tabelle 14:	Radiale Gewichtsbelastung von SrO_2/Mg Pellets mit PEG1 als Bindemittel	90
Tabelle 15:	Radiale Gewichtsbelastung von SrO_2/Mg Pellets mit PEG2 als Bindemittel	90
Tabelle 16:	Radiale Gewichtsbelastung von SrO_2/Mg Pellets mit PVP als Bindemittel	91
Tabelle 17:	Radiale Gewichtsbelastung der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets mit 2,5 % Binder.....	91
Tabelle 18:	Radiale Gewichtsbelastung der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets mit 5 % Binder.....	92
Tabelle 19:	Radiale Gewichtsbelastung der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets mit 7,5 % Binder.....	92
Tabelle 20:	Radiale Gewichtsbelastung der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets mit 10 % Binder.....	93
Tabelle 21:	Entzündungstemperatur der $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Gemische vor sowie nach der thermischen Alterung	95
Tabelle 22:	Verpuffungspunkte der Li_2O_2 Gemische mit verschiedenen Brennstoffen und einem Gehalt von 5 % MgSt als Bindemittel sowie ohne den Einsatz eines Bindemittels	95
Tabelle 23:	Verpuffungspunkte der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ Gemische mit verschiedenen Bindemitteln zu je 5 % und mit gealterten MgSt.....	96

Tabelle 24:	Verpuffungspunkte der SrO_2 Gemische mit Al als Brennstoff und verschiedenen Anteilen an MgSt als Bindemittel.....	97
Tabelle 25:	Verpuffungspunkte der SrO_2 Gemische mit Mg als Brennstoff und verschiedenen Anteilen an MgSt als Bindemittel.....	97
Tabelle 26:	Entzündungstemperatur der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Gemische vor sowie nach der thermischen Alterung.....	98
Tabelle 27:	Verpuffungspunkte der KClO_4/Zr Gemische sowohl ohne Bindemittel als auch mit verschiedenen Bindemitteln zu je 5 %	98
Tabelle 28:	Verpuffungspunkte der LiClO_4 Gemische mit verschiedenen Brennstoffen und einem Anteil von 5 % MgSt als Bindemittel.....	99
Tabelle 29:	Reibempfindlichkeit von KClO_4/Zr Gemischen ohne und mit verschiedenen Bindemitteln zu einem Anteil von 5 %	100
Tabelle 30:	Schlagempfindlichkeit von KClO_4/Zr Gemischen ohne und mit verschiedenen Bindemitteln zu einem Anteil von 5 %	101
Tabelle 31:	Ergebnisse der Oberflächenbestimmung von Si und pSi	109
Tabelle 32:	Ergebnisse der Druckermittlung	117
Tabelle 33:	Ergebnisse der Druckermittlung für das Gemisch $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ mit 2,5 % Binder	117
Tabelle 34:	Ergebnisse der Druckermittlung für das Gemisch $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ mit 5 % Binder	118
Tabelle 35:	Ergebnisse der Druckermittlung für das Gemisch $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ mit 10 % Binder	118

Tabelle 36:	d-Werte sowie Min. und Max. Werte der Korngrößenanalyse	
	beider Siliziumpulver	146

1 Einleitung

Energetische Materialien finden sich in einer Vielfalt von Anwendungen wieder. Neben dem militärischen Gebrauch findet sich eine Vielzahl dieser Stoffe in zivilen Anwendungen wie in automatisierten Feuerlöschsystemen, Autoairbags sowie in der Sprengtechnik wieder (vgl. Steinhauser und Klapötke, 2008; Focke et al., 2019). Eine wichtige Komponente von zeitgesteuerten Sprengmitteln sind pyrotechnische Verzögerungssätze. Sie dienen zur Einstellung von Zeitabständen zwischen einzelnen Zündungen von Sprengmitteln. Dadurch kann z.B. eine gezielte Bruchbildung bei der Sprengung von Gestein erzielt werden.

Immer mehr der, im Bereich der Energetischen Materialien, eingesetzten Substanzen unterlaufen eine Risikobewertung im Rahmen der REACH-Verordnung (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) durch die europäische Chemikalienagentur (ECHA). Einer dieser Stoffe ist das Blei(II,IV)-oxid (vgl. Zöllner und Funke., 2015; vgl. Koch, 2019: 122). Aufgrund seiner Toxizität sowie seiner negativen Auswirkung auf die Umwelt (vgl. Raj et al., 2023), zählt Blei(II,IV)-oxid laut REACH zu den besonders besorgniserregenden Stoffen. Blei(II,IV)-oxid befindet sich bereits seit 2012 auf der Liste, der für eine Zulassung in Frage kommender Stoffe nach REACH. Zudem unterliegt das Blei(II,IV)-oxid in manchen Anwendungen bereits einer Einschränkung nach Anhang XVII der REACH-Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (vgl. ECHA, 2016). Das Blei(II)-chromat wurde 2012 in den Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen und bedarf seitdem einer Zulassung für das in Verkehr bringen sowie für seine Verwendung (vgl. ECHA, 2012). Dementsprechend könnte Blei(II,IV)-oxid ebenfalls in Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen werden. Zudem werden Chromatverbindungen als Oxidationsmittel für Verzögerungssätze verwendet (vgl. Koch, 2019: 563), wobei diese für ihre Toxizität sowie karzinogene Wirkung bekannt sind (vgl. DesMarias und Costa, 2019). Dadurch entsteht die Notwendigkeit für Forschungsarbeiten zur Entwicklung und Untersuchung alternativer Substanzen und Gemische, die eine umwelt- sowie gesundheitsfreundlichere Alternative zu den konventionell eingesetzten Stoffen darstellen könnten.

Es wurden bereits zahlreiche Forschungsarbeiten durchgeführt, um alternative und umweltfreundliche pyrotechnische Formulierungen zu untersuchen. So untersuchte die Arbeitsgruppe um Koenig (vgl. Koenig et al., 2019) einen möglichen Ersatz für traditionelle Verzögerungssätze basierend auf Wolfram. Es wurde festgestellt, dass SrMoO_4 einen vielversprechenden Ersatz für BaCrO_4 darstellt und die Verzögerungssätze Abbrandgeschwindigkeiten zwischen $1,36 \text{ mm s}^{-1}$ und $29,87 \text{ mm s}^{-1}$ erreichen können. Auch Wojewódka und Gerlich untersuchten die Erdalkalimetallperoxide SrO_2 und BaO_2 in pyrotechnischen Thermit Gemischen (Wojewódka und Gerlich, 2020). Den untersuchten Systemen aus Eisen und Erdalkalimetallperoxiden wird ein hohes Anwendungspotenzial in Verzögerungssätzen zugeschrieben, da ihre Verbrennungsrate keine Abhängigkeit von einer Druckänderung bei dem Verbrennungsvorgang innerhalb einer Detonatorhülse zeigt. Weiterhin wurden manganbasierte Gemische als umweltfreundliche Alternative für Verzögerungssätze von der Arbeitsgruppe um Miklaszewski untersucht (vgl. Miklaszewski et al., 2014). Die bereits erfolgreiche und vielversprechende Forschung bietet die Möglichkeit für weitere Untersuchungen alternativer pyrotechnischer Zusammensetzungen.

Zur Erschließung neuer Märkte und der daraus resultierenden Verbesserung der Marktfähigkeit sollen bei der Firma Fr. Sobbe GmbH – Fabrik elektrischer Zünder neue Gemische für die Herstellung von Verzögerungssätzen entwickelt und untersucht werden. Dabei werden, anders als bei konventionell hergestellten Verzögerungssätzen, die Gemische nicht direkt in einen Verzögerungskörper gepresst (vgl. Cegiel et al., 2017) oder durch Befüllen, Umformen und anschließendes Ablängen von Rohrstücken (vgl. Koch, 2019: 563) hergestellt. Stattdessen sollen die Gemische zunächst zu Pellets verpresst und dann in Verzögerungskörper überführt werden. Hierfür werden Methoden der pharmazeutischen Technologie zur Orientierung herangezogen und anschließend adaptiert. Es werden die folgenden Anforderungen an die Verzögerungspellets gestellt:

- Gemische dürfen keine Blei- oder Chromathaltigen Verbindungen enthalten
- Die Pellets sollen sich durch einen Brückenanzünder (siehe Kapitel

2.5.1) entzünden lassen

- Zwei übereinander gestapelte Pellets sollen sich entzünden und wie ein Pressling durchbrennen
- Zur Realisierung von möglichst kleinen Geometrien der Bauteile, sollen einzelne Pellets die Länge von 5 mm und den Durchmesser von etwa 4 mm nicht überschreiten
- Auf den Einsatz von Nitraten soll verzichtet werden, um keine weiteren Gase neben der Zersetzungsprodukte der Bindemittel zu generieren
- Im Idealfall kann auf den Einsatz von Schwermetallen verzichtet werden. Eine Ausnahme gilt bei besonderen Vorteilen hinsichtlich der Verbrennungsrate oder Langzeitstabilität

Neben verschiedenen pyrotechnischen Gemischen ist die Untersuchung unterschiedlicher Bindemittel und ihrer Auswirkung auf die mechanische Stabilität von Pellets, Schlag- und Reibempfindlichkeiten, Entzündungstemperatur sowie Abbrandgeschwindigkeit (Verbrennungsrate) Ziel dieser Arbeit. Weitere Parameter die einen Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit haben könnten wie beispielsweise der Pelletdurchmesser, das Hülsenmaterial oder der Anteil des Bindemittels, sollen unter anderem Gegenstand dieser Forschungsarbeit sein. Zudem wird ein Vergleich hinsichtlich der Funktionalität sowie Verbrennungsrate zwischen losen Pellets in der Hülse und nachverpressten Pellets in der Hülse stattfinden. Die Langzeitstabilität und der damit einhergehende Erhalt der Verbrennungsrate ist ein wichtiger Faktor von Verzögerungssätzen (vgl. Miklaszewski et al., 2014). Aus diesem Grund sollen die pyrotechnischen Verzögerungssätze einer simulierten Alterung unterzogen und weiter untersucht werden. Zwar handelt es sich bei den Gemischen um „gasfreie“ Verzögerungssätze, dennoch findet auch die Ermittlung einer Druckänderung während der Verbrennung der Pellets innerhalb einer Druckbombe statt.

Der Entwicklungsprozess soll dabei von den 12 Prinzipien der Grünen Chemie (siehe Kapitel 2.1) begleitet werden. Hierfür wurden im Vorfeld bestimmte Überlegungen miteinbezogen, um möglichst viele dieser Prinzipien, welche sich primär auf die organische Synthese beziehen, auf die pyrotechnische Branche zu übertragen.

2 Theoretischer Teil

Im folgenden Abschnitt sind die wichtigsten Definitionen, Formeln und Zusammenhänge aufgeführt, welche zum besseren Verständnis der Arbeit dienen und in Verbindung mit der grünen Chemie, den energetischen Materialien sowie der Pelletherstellung stehen.

2.1 Grüne Chemie

In dem Werk „Green Chemistry – Theory and Practice“ von Paul T. Anastas und John C. Warner (vgl. Anastas und Warner, 2000: 30) werden Möglichkeiten zum menschen- sowie umweltfreundlichen Umgang mit Chemikalien behandelt. Das Werk definiert die folgenden 12 Prinzipien der Grünen Chemie:

1. Abfallvermeidung

Es ist besser Abfälle zu vermeiden, anstatt diese zu beseitigen.

2. Atomeffizienz

Synthetische Methoden sollten so gestaltet werden, dass eine maximale Umsetzung der Edukte zu den jeweiligen Produkten gewährleistet ist.

3. Sichere chemische Umwandlungen

Falls praktikabel, sollten synthetische Methoden so gestaltet werden, dass verwendete und erzeugte Substanzen eine geringe oder keine Toxizität für die menschliche Gesundheit sowie die Umwelt darstellten.

4. Entwicklung sicherer Stoffe

Chemische Produkte sollten so entwickelt werden, dass ihre Wirksamkeit und Funktion beibehalten und die Toxizität gesenkt wird.

5. Sichere Hilfs- und Lösungsmittel

Auf den Einsatz von Hilfsmitteln (Lösungsmittel, Trennmittel, etc.) sollte nach Möglichkeit verzichtet werden. Andernfalls sind harmlose Stoffe einzusetzen.

6. Energieeffizienz

Der Energiebedarf sollte den ökonomischen und umweltlichen Einfluss berücksichtigen und minimiert werden. Methoden der Synthese sollten so gestaltet werden, dass sie bei Umgebungsdruck und Temperatur stattfinden.

7. Erneuerbare Ressourcen

Die Ausgangsmaterialien sollten aus erneuerbaren Quellen stammen, falls dies technisch und ökonomisch praktikabel ist.

8. Derivate reduzieren

Überflüssige Derivatisierung sollte, wenn möglich vermieden werden.

9. Katalysatoren

Katalytische Reagenzien (so selektiv wie möglich) sind der stöchiometrischen Reagenzien überlegen.

10. Natürliche Abbaubarkeit

Chemische Produkte sollten so gestaltet werden, dass sie am Ende ihrer Funktion nicht persistent sind (Umwelt) und weiter in unschädliche Produkte zerfallen.

11. Echtzeitüberwachung der Abfallvorsorge

Schadstoffemissionen sollten durch Weiterentwicklung analytischer Methoden zur Echtzeitüberwachung kontrolliert werden.

12. Grundsätzliche Risikovermeidung

Substanzen, die in einem chemischen Prozess eingesetzt werden, sollten so gestaltet werden, dass das Potential für chemische Unfälle (Exposition, Explosion und Feuer) minimiert wird.

Die oben aufgeführten Regeln stellen einen Leitfaden für die Entwicklung chemischer Synthesen dar. Einige dieser Regeln sollen im Rahmen dieser Arbeit auf die Branche der energetischen Materialien übertragen werden. Hierfür wurden die folgenden Prinzipien herangezogen und wie folgt umgesetzt:

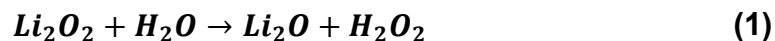
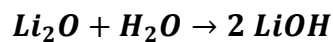
Zur Vermeidung von Abfällen (Prinzip 1) wurden die Ansatzgrößen der hergestellten Gemische möglichst klein gehalten. Waren Überschüsse an Material bei einem Versuch übrig und dieser musste neu durchgeführt werden, wurden die Einwaagen entsprechend angepasst.

Zur Einhaltung der Atomeffizienz (Prinzip 2) wurden die meisten hergestellten Gemische stöchiometrisch ausgeglichen (kein Überschuss an Oxidations- oder Reduktionsmittel). Dies führt zeitgleich dazu, dass die hergestellten Verzögerungssätze als „gasfrei“ (siehe Kapitel 2.5.2) angenommen wurden, da bei der Zersetzung der Oxidationsmittel kein überschüssiger Sauerstoff entstehen

konnte. Da der Anteil des Brennstoffs eine große Auswirkung auf die Brenngeschwindigkeit haben kann (vgl. Zöllner und Funke., 2014: 7, vgl. Focke et al., 2019), wurde dieses Prinzip bei einzelnen Versuchen ignoriert, um hinsichtlich seiner Sinnhaftigkeit im Rahmen der Pyrotechnik bewertet zu werden.

Die Substitution von Bleioxiden und Chromatverbindungen durch Stoffe wie BaO₂, CaO₂, Li₂O₂, SrO₂, KClO₄ und LiClO₄, welche durch REACH als nicht besonders besorgniserregend kategorisiert werden (Stand 2024), greift die Prinzipien 3: Sichere chemische Umwandlungen und 4: Entwicklung sicherer Stoffe der Grünen Chemie auf.

Da die im praktischen Teil eingesetzten Stoffe durch Wasser gelöst werden oder mit Wasser reagieren (z.B. Li₂O₂, Mg), wurde Wasser als sicheres Lösungsmittel (vgl. Anastas et al., 2000: 41) für die Zusammenführung eines Binders und der Feststoffe (vgl. Tichapondwa et al., 2021) nicht verwendet. Die Zersetzung von Lithiumperoxid ist durch (1) dargestellt.



Das Lithiumperoxid unterliegt bei Kontakt mit Wasser einer Hydrolyse. Dadurch zerfällt das Peroxid zum entsprechenden Oxid und reagiert weiter zum Hydroxid. Ausgehend von der Reaktionsgleichung kann das resultierende Reaktionsprodukt nicht mehr als Oxidationsmittel fungieren.

Auch der Einsatz organischer Lösungsmittel wurde ausgeschlossen, da dies zusätzlich in Lösungsmittelabfällen (Prinzip 1: Abfallvermeidung) resultieren würde. Weiterhin wäre es beim Einsatz von Lösungsmitteln unter Umständen nötig auf energieintensive Trocknungs- oder Aufheizprozesse zurückzugreifen (vgl. Tichapondwa et al., 2021: 48), was sich negativ auf die Einhaltung von Prinzip 6: Energieeffizienz auswirken würde. Da das Prinzip 5 lösungsmittelfreie Ansätze akzeptiert (vgl. Anastas et. al 2000: 41) wurde der Einsatz von Trockenbindern zur Direkttablettierung gewählt (vgl. Voigt und Fahr, 2000: 163).

Um Entwicklungskosten möglichst klein zu halten, wurde eine mechanische Tablettenpresse angeschafft. Dies führte zeitgleich dazu, dass bei dem Entwicklungsprozess weniger Energie verbraucht werden musste, was das Prinzip

6: Energieeffizienz miteinbezieht.

Das Prinzip 12 fordert die Grundsätzliche Risikominimierung. Auch wenn beim Umgang mit energetischen Materialien ein gewisses Grundrisiko besteht, wurde dieses durch Arbeit unter Sicherheit (Verwendung von Gehörschutz, hitzebeständiger Handschuhe sowie mobiler Schutzscheiben) minimiert. Zur besseren Risikoeinschätzung wurden die hergestellten Gemische hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegenüber Schlag und Reibung untersucht. Dadurch lässt sich das Gefahrenpotential, welches durch die Weiterverarbeitung der Gemische zu pyrotechnischen Verzögerungssätzen bestehen könnte, besser einschätzen. Eine entsprechende Empfehlung, welche Gemische mit einem geringeren Risiko verbunden sind, werden abschließend diskutiert.

2.2 Energetische Materialien

Energetische Materialien sind nach der ASTM International als eine Verbindung oder ein Gemisch von Substanzen definiert, welche sowohl den Oxidator als auch den Brennstoff enthalten und bereitwillig unter Freisetzung von Energie und Gas reagieren. Pyrotechnika sowie primäre- und sekundäre Explosivstoffe sind Beispiele energetischer Materialien (vgl. Klapötke, 2017: 42). Des Weiteren gilt:

Energetische Materialien können thermisch, mechanisch oder elektrostatisch initiiert werden und benötigen zur Aufrechterhaltung der exothermen Reaktion keinen atmosphärischen Sauerstoff (Klapötke, 2009: 17).

Die Unterteilung Energetischer Materialien kann der Abbildung 1 entnommen werden.

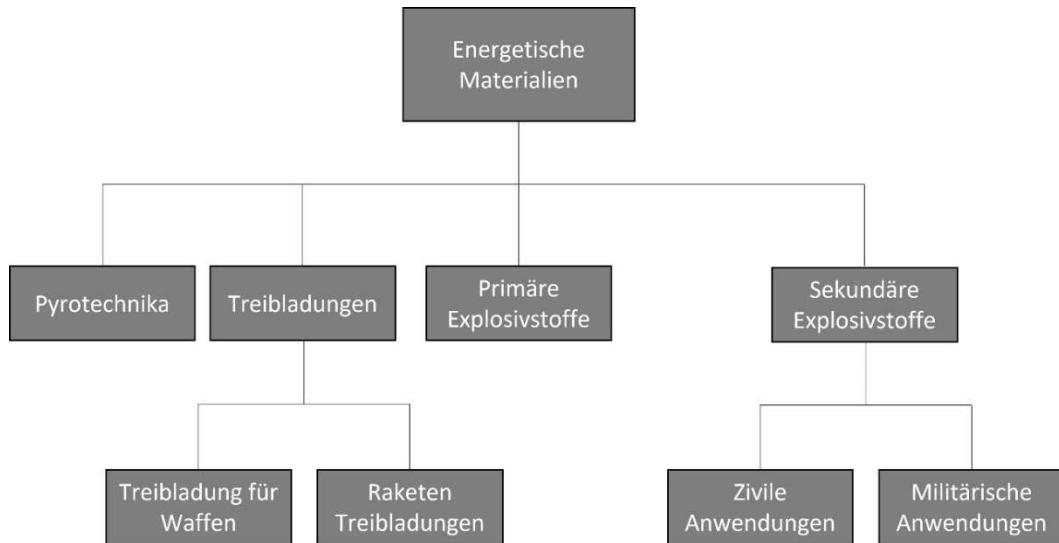


Abbildung 1: Kategorisierung energetischer Materialien (vgl. Klapötke, 2017: 53)

2.2.1 Explosionsfähige Stoffe

Explosionsfähige Stoffe sind Stoffe oder Stoffgemische in fester, flüssiger oder gasförmiger Form, welche sich im metastabilen Zustand befinden. Sie neigen zu einer schnellen chemischen Reaktion ohne Zusatz von weiteren Reaktionspartnern. Die chemische Reaktion kann durch elektrostatische, mechanische, thermische Belastung oder durch eine Stoßwelle ausgelöst werden. Das Resultat der chemischen Reaktion sind überwiegend gasförmige Reaktionsprodukte. Dabei kann die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktion wesentlich unter der Schallgeschwindigkeit (Deflagration) oder in Überschallgeschwindigkeit (Detonation) liegen (Köhler et al., 2008: 125).

2.2.2 Explosionsgefährliche Stoffe

Feststoffe und Flüssigkeiten, die entweder durch eine nicht außergewöhnliche Beanspruchung mittels Schlag oder Reibung ohne zusätzliche Erwärmung oder durch Erwärmung ohne vollständigen festen Einschluss zu einer chemischen Umsetzung gebracht werden, sind als explosionsgefährliche Stoffe definiert. Die chemische Umsetzung resultiert dabei rasch in hochgespannten Gasen, welche eine Explosion oder eine Druckwelle zur Folge haben (Köhler et al., 2008: 130).

2.2.3 Pyrotechnische Sätze

Explosionsgefährliche Stoffgemische, welche sowohl exotherm als auch spontan abreagieren werden als pyrotechnische Sätze bezeichnet. Pyrotechnische

Sätze werden zur Erzeugung von Wärme, Licht, Schall, Gas oder Rauch und anderen spezifischen Effekten verwendet. Sie enthalten mindestens ein Oxidationsmittel, ein Reduktionsmittel (Brennstoff) sowie Zusatzstoffe (vgl. Koch, 2019: 475). Im Folgenden sind Beispiele für die Inhaltsstoffe von pyrotechnischen Sätzen gelistet:

- Reduktionsmittel
 - Aluminium, Bor, Magnesium, Silizium, Titan, Zirkonium
- Oxidationsmittel
 - Chlorate, Perchlorate, Peroxide
- Zusatzstoffe
 - Bindemittel, Friktionsmittel, Phlegmatisierungsmittel (vgl. Koch, 2019: 475 ff.).

Beispiele für Bindemittel sind Polymethylmethacrylat (vgl. Schwedt, 20: 64) und Polyvinylalkohol (vgl. Tichapondwa et al., 2021: 48).

Zudem haben die folgenden Faktoren einen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit pyrotechnischer Formulierungen und sollten möglichst von Charge zu Charge konstant gehalten werden (vgl. Conkling und Mocella., 2019: 113 ff.):

1. Feuchtigkeit
2. Partikelgröße der Komponenten
3. Oberfläche der Reaktanden
4. Thermische Leitfähigkeit
5. Hülsmaterial
6. Ladedruck
7. Grad der Verdämmung

2.2.4 Primäre Sprengstoffe

Primäre Sprengstoffe weisen einen schnelleren Übergang von einer Deflagration oder Verbrennung zu einer Detonation als sekundäre Explosivstoffe auf, andererseits sind sie empfindlicher gegenüber Schlag, Reibung und Wärme als sekundäre Sprengstoffe. Sie erzeugen eine große Wärmemenge oder eine Schockwelle, welche genutzt wird, um die weniger empfindlichen sekundären Sprengstoffe mittels der Detonation zu initiieren. Deshalb werden sie auch Ini-

tialsprengstoffe genannt. Ihre Leistung liegt deutlich unter der Leistung der sekundären Explosivstoffe (vgl. Klapötke, 2009: 23). Beispiele für Initialsprengstoffe sind das Bleiazid, Bleistyphnat, Kaliumdinitrobenzofuroxan sowie Silberazid.

2.2.5 Sekundäre Sprengstoffe

Sekundäre Sprengstoffe weisen eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Schock und/oder Wärme als primäre Sprengstoffe auf. Aus diesem Grund sind sie schwerer zu initiieren. Zur Initiierung wird eine, durch primäre Explosivstoffe erzeugte, Schockwelle benötigt. Sie weisen zudem eine deutlich höhere Leistung (Explosionswärme, erzeugtes Gasvolumen, Detonationsgeschwindigkeit) als primäre Explosivstoffe auf (vgl. Klapötke, 2009: 26). Beispiele für sekundäre Sprengstoffe sind Hexogen, Nitropenta und Oktogen.

2.3 Explosion

Die Explosion ist ein Vorgang, welcher auf dem Ausdehnungsbestreben von Gasen und Dämpfen basiert und in einer plötzlichen Kraftäußerung resultiert. Dabei handelt es sich um einen sehr schnell ablaufenden Vorgang, bei dem zeitgleich sehr hohe Gas- und Wärmemengen entwickelt werden. Es wird zwischen einer Deflagration und einer Detonation unterschieden (vgl. Berthmann, 1960: 9).

2.3.1 Deflagration

Die Deflagration ist definiert als die in einem energetischen Material allein durch Wärmestrahlung, Wärmeleitung, Wärmetransport und Stofftransportprozesse verursachte Ausbreitung der Flammfront. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit liegt dabei unter der Schallgeschwindigkeit und die gasförmigen Reaktionsprodukte bewegen sich von der Reaktionszone weg. Die Triebkraft ist hierbei thermischer Natur (vgl. Köhler et al., 2008: 70 f.; Koch, 2019: 183).

2.3.2 Detonation

Die Detonation ist die Umsetzung eines Sprengstoffes, bei der die stark exotherme chemische Reaktion von einer Stoßwelle (Detonationsstoß) induziert wird. Hierbei werden Geschwindigkeiten zwischen 1500 m s^{-1} und 9000 m s^{-1} (Überschallgeschwindigkeit) erreicht. Die Reaktionsprodukte bewegen sich mit der Fortpflanzungsrichtung der Reaktionsfront, wobei eine Stoßwelle die Trieb-

kraft darstellt (vgl. Köhler et al., 2008: 70 f.; Koch, 2019: 185).

2.4 Phlegmatisierung

Die Reaktion eines Explosivstoffes auf ungewollte Stimuli (Empfindlichkeit) bestimmt seine sichere Handhabung. Seine Reaktion auf gewollte Stimuli hingegen bestimmt seinen möglichen Einsatzbereich. Typische Stimuli, die zur Auslösung eines Explosivstoffes führen können, sind beispielsweise:

- Schlag
- Stoß
- Reibung
- Hitze
- Elektromagnetische Entladung (vgl. Koch, 2021: 596 f.).

Zur Erhöhung der Handhabungssicherheit von Explosivstoffen werden diese typischerweise phlegmatisiert. Dabei kann zwischen temporärer und permanenter Phlegmatisierung unterschieden werden (vgl. Koch, 2021: 597). Beispielsweise kann durch die Zugabe von Zinkstearat zu pyrotechnischen Gemischen eine phlegmatisierende Wirkung erzielt werden (vgl. Koch 2019: 476). Abgesehen von der Phlegmatisierung können auch bestimmte Stoffe hinzugegeben werden, um die Empfindlichkeit von Explosivstoffen zu erhöhen.

2.5 Sprengzünder

Sprengzünder sind Brückenanzünder mit einer fest angewürgten Sprengkapsel. Die beiden Komponenten können durch ein Verzögerungselement voneinander getrennt sein. Sie sind hermetisch abgeschlossen und dadurch wasserdicht, schlagwettersicher und lagerbeständig (vgl. Vogel et al., 2000: 73 ff.). Ein in der Sprengtechnik typischerweise verwendeter Sprengzünder mit einem Verzögerungselement ist unter Abbildung 2 dargestellt.

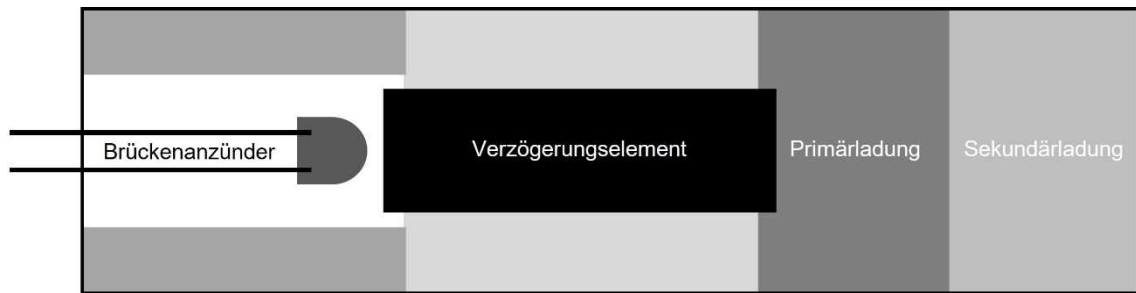


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Sprengzünders mit Verzögerungselement (vgl. Klapötke, 2017: 89)

2.5.1 Brückenanzünder

Ein Grundbaustein von zum Sprengen eingesetzten elektrischen Zündern ist der Brückenanzünder. Eine schematische Darstellung eines Brückenanzünders ist der Abbildung 3 zu entnehmen.

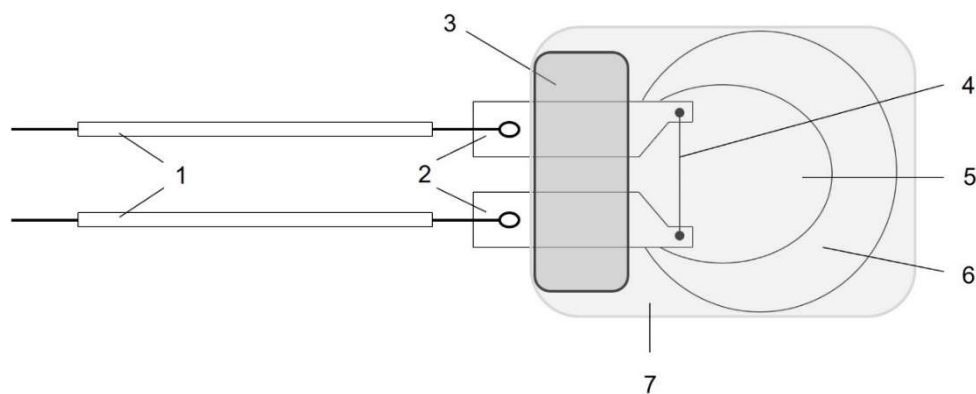


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Brückenanzünders (vgl. Vogel et al., 2000: 72).

- | | | | | |
|---|---|------------------|---|---------------------|
| 1. Zünderdrähte | } | Polträger | } | Anzünd-
köpfchen |
| 2. Polträgerlamellen | | | | |
| 3. Distanzhalter | | | | |
| 4. Glühdraht (auch Glühbrücke) | } | Anzünd-
pille | | |
| 5. Innerer Anzündsatz A (primärer Satz) | | | | |
| 6. Äußerer Anzündsatz B (sekundärer Satz) | | | | |
| 7. Schutzlack (Vogel et al., 2000: 72). | | | | |

Ein Brückenanzünder hat die Aufgabe pyrotechnische Sätze zu entflammen. Hierfür wird ein Widerstands- bzw. Glühdraht, welcher durch die pyrotechnischen Sätze ummantelt wird, verwendet. Ein Brückenanzünder besteht aus den folgenden drei Teilen: (vgl. Vogel et al., 2000: 72).

- *Anzündsatz A (innen, liegt direkt am Glühdraht an)*
- *Anzündsatz B (außen, umschließt Anzündsatz A)*
- *Schutzschicht (Lackschicht) (Vogel et al., 2000: 72).*

Die verwendeten Anzündsätze werden durch Tauchung an den Brückenanzünder aufgebracht. Dabei soll der innere Anzündsatz A (z. B. Initialsprengstoff) leicht entzündbar sein, um durch kleine Wärmemengen des Glühdrahts mit hoher Verbrennungsrate zu reagieren. Der unempfindlichere Anzündsatz B (z. B. B/ KNO_3) wird durch die resultierende Wärme des Anzündsatzes A zur Umsetzung gebracht. Die Umsetzung des Anzündsatzes B resultiert in einer heißen Stichflamme, welche zur Umsetzung des je nach Bauart folgenden Stoffes (z. B. Primärladung oder Verzögerungssatz) genutzt wird (vgl. Vogel et al., 2000: 72 f.).

2.5.2 Verzögerungselement

Ein Verzögerungselement wird verwendet, um die Reaktion einer Anzündkette definiert zu verlangsamen. Dabei werden mit Verzögerungselementen Geschwindigkeitsbereiche von $u < 1 \text{ mm s}^{-1}$ bis über $u > 1000 \text{ mm s}^{-1}$ abgedeckt. Gepresstes Schwarzpulver war zu Beginn des 20. Jahrhunderts ein Standardverzögerungssatz und wird heute noch in bestimmten Bereichen wie dem Feuerwerksbereich verwendet. Grundsätzlich wird zwischen gasbildenden und gasfreien Verzögerungssätzen unterschieden, wobei die gasfreien Verzögerungssätze aus einem Oxidationsmittel und einem metallischen Brennstoff bestehen (vgl. Koch, 2019: 562). Im Folgenden sind Beispiele für gasbildende und gasfreie Verzögerungssätze dargestellt:

- Gasbildende Verzögerungssätze
 - Ammoniumperchlorat + Mangandioxid + Anthracen + Stearinsäure
 - Kaliumnitrat + Tetranitrocarbazol (vgl. Koch, 2019: 562).
- Gasfreie Verzögerungssätze:
 - Bariumchromat + Kaliumperchlorat + Wolfram
 - Bismuth(IV)oxid + Chrom(III)oxid + Bor (vgl. Koch, 2019: 563).

2.5.3 Sprengkapsel

Eine Sprengkapsel besteht aus einer einseitig geschlossenen Metallhülse, in

der sich eine Sekundärladung und darüber die Primärladung befindet. Ein Leer-
raum in der Metallhülse dient als Platzhalter für das auszulösende Anzündmittel
(z.B. Brückenanzünder gefolgt von einem Verzögerungselement). Die zentrale
Bedeutung der Sprengkapsel liegt in dem Übergang einer Anzündung mittels
Zündflamme zu einer detonativen Umsetzung, welche in einem Detonations-
stoß resultiert (vgl. Vogel et al., 2000: 41 ff.). Eine schematische Darstellung
einer Sprengkapsel ist unter Abbildung 4 dargestellt.

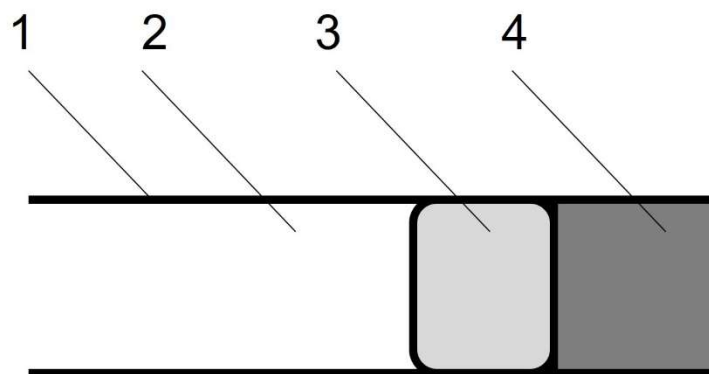


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Sprengkapsel (vgl. Vogel et. al, 2000: 43)

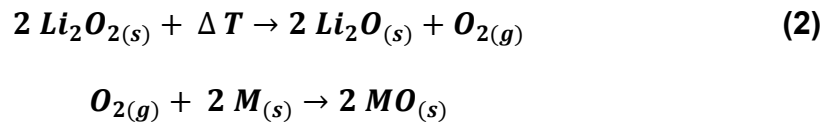
1. Kapselhülse
2. Leerraum
3. Primärladung
4. Sekundärladung (vgl. Vogel et al., 2000: 43).

2.6 Thermodynamik, Verbrennungsrate und Einflussgrößen

Die Triebkraft für die Verbrennung konventioneller Verzögerungssätzen liegt nach dem zweiten Gesetz der Thermodynamik in der Gibbs-Energie. Um eine spontane Reaktion zu erhalten, ist es notwendig, dass die Änderung der Gibbs-Energie ($\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R$) negativ ist (vgl. Focke et. al, 2019). Die Entropieänderung bei Reaktionen, die feste Reaktionsprodukte hervorbringen, ist normalerweise sehr klein. Deswegen lässt sich eine große negative Änderung der Gibbs-Energie mittels negativer Änderung der Reaktionsenthalpie ($\Delta H_R < 0$) erzielen. Hierdurch wird beim Ablauf der exothermen chemischen Reaktion Energie frei. Solche Reaktionen können dabei in die folgenden Typen unterteilt werden:

- Festkörper-Festkörper Reaktion
- Festkörper-Flüssigkeit Reaktion
- Festkörper-Gas Reaktion

Während die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verzögerungssätze aufgrund der Stöchiometrie (siehe Kapitel 2.1) als gasfrei angenommen wurden, findet die eigentliche Redoxreaktion als Festkörper-Gas Reaktion statt. Ein Beispiel der Festkörper-Gas Reaktion ist unter (2) dargestellt.



Durch Temperaturzufuhr wird, in einer irreversiblen Reaktion, das Lithiumperoxid zersetzt. Dabei entsteht Sauerstoff (Elementar oder als radikalischer Sauerstoff), welcher mit einem Metallpulver zum entsprechendem Metalloxid reagiert. Das Nebenprodukt der Zersetzung ist das entsprechende Monoxid des Lithiums. Bei Perchloraten sind entsprechende Chloride als Nebenprodukte der Zersetzung zu erwarten.

Bei den Festkörper-Gas Reaktionen sind große Unterschiede bei den Verbrennungsraten zwischen losem und verpresstem Pulver bekannt. Durch den geringen Verdichtungsgrad eines losen Pulvers (Schüttdichte) sowie die Konvektion der Reaktionsprodukte und der heißen Luft durch die Hohlräume, kommt es bei der Verbrennung zu einer unkontrollierbaren Reaktion. Der konvektive Transport der Verbrennungsprodukte und der heißen Luft ist jedoch bei einer verdichteten Probe gehemmt. Dadurch ist die Verbrennung auf eine geringe Ausbreitungszone, welche als Brennfront oder Verbrennungsfront bekannt ist, beschränkt. Die Verbrennungsrate (siehe Kapitel 2.7) nimmt bei Festkörper-Gas Systemen mit steigendem Verdichtungsgrad zunächst zu und nimmt bei weiterer Verdichtung wieder ab. Somit ist bei der Verbrennung sowohl der Kontakt zwischen den Feststoffpartikeln als auch die Möglichkeit für die Gase durch den Pressling zu strömen von großer Bedeutung. Im Weiteren wird die Verbrennungsrate sowie weitere Einflussfaktoren definiert.

2.6.1 Verbrennungsrate

Die Verbrennungsrate ist ein Maß für die Fortschreitung einer Reaktionsfront (vgl. Russel, 2009: xiv; vgl. Conckling und Mocella 2019: 110). Typischerweise wird die Verbrennungsrate in mm s^{-1} oder g s^{-1} angegeben, dabei ist es jedoch wichtig den physikalischen Zustand des Gemisches anzugeben. Es kann beispielsweise zwischen losem Pulver, verpresstem Pulver in einer Hülse oder verpresstem Pulver in der Form von Pellets unterschieden werden (vgl. Conckling und Mocella, 2019: 110). Die Verbrennungsrate kann auf verschiedene Weisen beeinflusst werden, welche in Folgendem erläutert werden.

2.6.2 Zusammensetzung des Gemisches

Eine Möglichkeit der Einstellung der Verbrennungsrate liegt in der Variation der Zusammensetzung der pyrotechnischen Formulierung. Dabei steigt die Verbrennungsrate der Verzögerungssätze mit steigendem Gehalt des Brennstoffes zunächst an und sinkt nach Erreichen eines Maximalwerts wieder ab (vgl. Swanepoel et al, 2010). Zudem haben weitere Studien gezeigt, dass die Zugabe eines nicht energetischen Bindemittels die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt. Je mehr Bindemittel in der Formulierung vorhanden ist, desto langsamer wird die Verbrennungsrate (vgl. Tichapondwa et al., 2021). Die Verwendung von energetischen Bindemitteln wie Nitrocellulose kann die Verbrennungsrate einer Formulierung zudem erhöhen (vgl. Bagherpour et al., 2019).

2.6.3 Partikelgröße der Reaktanden

Der Einfluss der Partikelgröße der Brennstoffe auf die Verbrennungsrate pyrotechnischer Verzögerungssätze wurden bereits vielfach untersucht. So ist der Einfluss der Partikelgröße von beispielsweise Silizium als Brennstoff von verschiedenen Arbeitsgruppen ermittelt worden. Dabei wurde festgestellt, dass die Verbrennungsrate mit sinkender Partikelgröße steigt (vgl. Al-Kazraji und Rees, 1979; Ricco et al., 2004). Der Einfluss der Partikelgröße des Oxidationsmittels im Zusammenhang mit Verzögerungssätzen stand bisher weniger im Fokus. Studien dazu beziehen sich vielmehr auf den Einsatz der Gemische als Treibmittel (vgl. Bozic und Milos, 2012). Wie bei den Untersuchungen der Partikelgröße des Brennstoffe, steigt die Verbrennungsrate der Treibmittel mit sinken-

der Partikelgröße des Oxidationsmittels.

2.6.4 Hülsenmaterial und Hülsengeometrie

Der Einfluss verschiedener Hülsenmaterialien des Verzögerungselements wurde bereits in einigen Studien untersucht. So wurde beispielsweise der Einfluss von Aluminium- sowie Glashülsen auf die Verbrennungsrate des $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ Gemisches von der Arbeitsgruppe um Tichapondwa ermittelt (vgl. Tichapondwa et al., 2021). Dabei wurde eine schnellere Verbrennungsrate in den Aluminiumhülsen als in den Glashülsen erzielt. Weiterhin untersuchte die Forschungsgruppe um Kalombo den Einfluss des Durchmessers der Verzögerungselemente auf die Verbrennungsrate und fand einen leichten Anstieg der Verbrennungsrate mit steigendem Durchmesser (vgl. Kalombo et al., 2007). Zusätzlich wurde in dieser Studie eine schnellere Verbrennungsrate in Bleihülsen als in Aluminiumhülsen ermittelt. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die verwendeten Hülsen unterschiedliche Wandstärken besaßen. Zudem wurden unterschiedliche Methoden für die Herstellung der Verzögerungssätze verwendet. Dadurch kam es zu unterschiedlichen Dichten bei den Verzögerungssätzen, wodurch diese Ergebnisse Mängel aufweisen könnten (vgl. Kalombo et al., 2007).

2.7 Direkttablettierung

Die Direkttablettierung oder Direktkomprimierung stellt einen Prozess des Verpressens von pulverförmigen Mischungen, welcher keine Vorbehandlung erfordert. Sie zeichnet sich durch einen geringen Arbeitsaufwand aus und erwecken den Anschein ökonomischer zu sein. Zudem ist die Direkttablettierung bei feuchtigkeits- und wärmeempfindlichen Stoffen besonders vorteilhaft. Für die Entstehung von Formlingen sind durch die Komprimierung ausgebildeten Kohäsionskräfte zwischen den Pulverpartikeln verantwortlich. Ein Zusatz von Hilfsstoffen wie Bindemitteln oder Fließregulierungsmitteln ist Teil der Direkttablettierung (vgl. Voigt und Fahr, 2000: 163 ff.). Hilfsstoffe sind nicht in strenge Gruppen klassifizierbar, da einzelne Substanzen mehrere verschiedene Funktionen erfüllen können. (vgl. Voigt und Fahr, 2000: 185).

2.7.1 Trockenbindemittel

Der für diese Arbeit wichtige Hilfsstoff ist das Trockenbindemittel. Trockenbindemittel sollen die Fließeigenschaften verbessern und durch ihr plastisches Verhalten eine Pulververpressung ermöglichen (vgl. Voigt und Fahr, 2000: 163). Bindemittel sorgen zudem für den Zusammenhalt der Pulverpartikel (vgl. Voigt und Fahr, 2000: 186).

2.7.2 Gleit- und Schmiermittel

Die Gleit- und Schmiermittel sind dafür zuständig, dass die Tablette weder am Pressstempel noch an der Matrizeninnenwand kleben bleibt. Dies geschieht durch die Verringerung der Reibung zwischen der Matrizeninnenwand sowie der Tabletten- bzw. Pelletseitenflächen. Zudem wird auch die Reibung des Unterstempels in der Matrize gesenkt, wodurch ein Festfressen des Unterstempels verhindert werden soll (vgl. Fahr, 2015: 281).

2.8 Statistik und statistische Signifikanz

Die ermittelten Brenndauern sowie Verbrennungsraten wurden verwendet um die Mittelwerte, Minima, Maxima sowie Standardabweichungen der Versuchsreihen zu bestimmen. Die Berechnung der Standardabweichung wurde ausgehend von Gleichung 1 durchgeführt.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \mu)^2}{N}}$$

Gleichung 1

Dabei wurde angenommen, dass die zwanzig verwendeten Pellets pro Messreihe eine Grundgesamtheit darstellen. Dies gilt nur, da genau diese Anzahl an Pellets pro Versuchsreihe hergestellt wurde. Dadurch konnte jedoch nicht festgestellt werden, ob signifikante Unterschiede zwischen den Messreihen vorliegen.

Die Überprüfung statistischer Signifikanz zwischen den einzelnen Messreihen wurde von verschiedenen Methoden begleitet. Zum einen wurde, im Rahmen dieser Arbeit, der ungepaarte, zweiseitige t-Test verwendet um signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Messreihen zu ermitteln (vgl. Miller und Miller, 1988). Das Signifikanzniveau wurde dabei auf 5 % gesetzt, wodurch der p-

Wert bei 0,05 lag. Die Überschreitung des p-Werts führt zu keinem signifikanten Unterschied zwischen zwei Versuchsreihen, wobei ein Ergebnis das kleiner als der p-Wert war signifikante Unterschiede aufweist. Für den Vergleich von Messreihen mit einer Messreihenanzahl $n > 2$ wurde zunächst ein ANOVA-Test angewandt, um festzustellen, ob mindestens eine der Messreihen signifikante Unterschiede aufweist (vgl. Miller und Miller, 1988). Bei einem positiven Ergebnis wurden die Messreihen mittels des t-Tests, welcher zusätzlich der Bonferroni-Korrektur unterzogen wurde, geprüft (vgl. Haynes, 2013). Die Bonferroni-Korrektur dient dabei zur Korrektur einer Fehlerfortpflanzung, welche bei dem Vergleich von mehr als zwei Messreihen, mittels des t-Tests, zu verfälschten Ergebnissen führen kann. Hierbei wurde das Signifikanzniveau von 5 % (p-Wert 0,05) durch die Anzahl der getätigten Vergleiche geteilt. Der daraus resultierende neue p-Wert wurde entsprechend als das korrigierte Signifikanzniveau angenommen.

3 Experimenteller Teil

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Methodik zur Herstellung der pyrotechnischen Gemische und Verzögerungspellets und führt die verwendeten Prüf- und Messmethoden auf. Eine Liste der verwendeten Chemikalien kann dem Anhang entnommen werden.

3.1 Herstellung der pyrotechnischen Gemische und Pellets

Die verwendeten Oxidationsmittel, Reduktionsmittel und Binder wurden zunächst auf einem Wägepapier gewogen (Kern DBS 60-3, Kern & Sohn GmbH, Abweichung $d = 0,001 \text{ g}$) und anschließend in Schnappdeckelgläser überführt. Um eine gewünschte Korngröße oder um pulverförmige Oxidationsmittel zu erhalten, mussten die verwendeten Stoffe gemahlen werden. Hierfür wurde der zu mahlende Stoff mit keramischen Mahlkugeln in die Trommel einer Kugelmühle (Erich Bolling GmbH & Co., Baujahr 2010, 25 Umdrehungen pro Minute) gefüllt. Das verwendete Gerät ist unter Abbildung 5 dargestellt.



Abbildung 5: Kugelmühle zum Mahlen der Oxidationsmittel

Nach dem Beginn des Mahlvorgangs wurde die Kugelmühle in Intervallen von 20 Minuten gestoppt. Die Mahlkugeln sowie das sich in der Mühle befindliche Mahlgut wurden zunächst auf ein grobes Analysesieb ($250 \mu\text{m}$) überführt. Dadurch wurden die Mahlkugeln von dem gemahlene Pulver separiert und das Pulver wurde mit einem Siebboden aufgefangen. Anschließend wurde das Pulver auf ein Sieb der gewünschten Maschenweite ($40 \mu\text{m}$, $63 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$) gegeben und gesiebt. Partikel, welche nicht durch das Sieb fielen, wurden wie-

der mit den Mahlkugeln zurück in die Trommeln der Kugelmühle gegeben und weiter gemahlen, bis die gewünschte Partikelgröße erreicht wurde.

Um Agglomerate der verwendeten Pulver zu zerschlagen wurden die Gemische vor dem Mischen durch ein 100 µm Sieb mittels eines Pinsels gesiebt. Zum Mischen wurden die sich in Schnappdeckelgläsern befindlichen Gemische in eine Dose aus leitfähigem Kunststoff gelegt und in die Vorrichtung des, unter Abbildung 6 dargestellten, Taumelmischers (3D Pulvermischer Turbula, Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik) gespannt. Zur Einhaltung nötiger Sicherheitsmaßnahmen sowie zur Risikominimierung wurde das Gerät außerhalb des Mischraums eingeschaltet. Nach einer Mischdauer von 3 Minuten wurden die Gemische weiter zu Pellets verarbeitet. Bei der Herstellung der Gemische wurden verschiedene Parameter wie die Korngröße des Oxidationsmittels, der Brennstoffanteil, der Bindertyp sowie der Binderanteil variiert (siehe Kapitel 3.2). Eine Darstellung des Pulvermischers vor und nach dem Schließen der Sicherheitsvorrichtung ist der Abbildung 6 zu entnehmen.



Abbildung 6: 3D Pulvermischer Turbula (links: offene Einhausung, rechts: geschlossene Einhausung)

Pelletherstellung an der Pneumatik Presse

Die Herstellung der pyrotechnischen Pellets erfolgte zunächst an einer Pneumatikpresse (Schmidt Pneumatic Press 20-100-1K). Dazu wurde das Gemisch zunächst auf einem Wägepapier eingewogen. Mittels eines Trichters erfolgte die Überführung des Pulvers in eine Hülse aus rostfreiem Stahl (V2A, $d = 4,16 \text{ mm}$). Die Hülse befand sich dabei in einer Halterung auf einem Schlitten, welcher automatisch während des Pressvorgangs unter den Pressstempel und zurückbewegt wurde. Anschließend folgte die Entnahme der Hülse aus der Halterung. Eine schematische Darstellung der Pressmechanik der Pneumatikpresse ist der Abbildung 7 zu entnehmen. Die Presse wurde mit 6 Bar betrieben was einer Presskraft von 1,6 kN entspricht (Herstellerangaben).

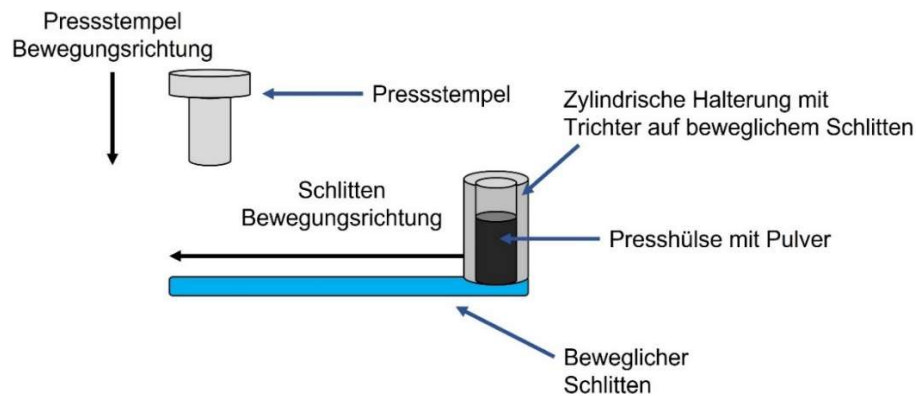


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Pressvorgangs mittels der Pneumatikpresse
Eine Darstellung der verwendeten Vorrichtung befindet sich unter Abbildung 8.

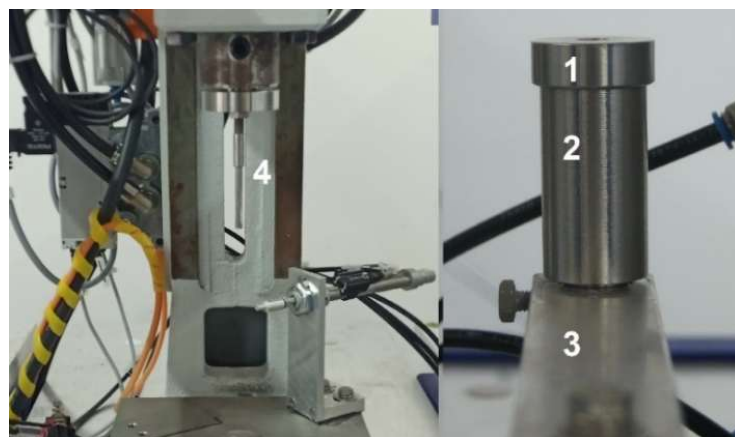


Abbildung 8: Lade- und Pressvorrichtung mit Pneumatikpresse zur Herstellung von Pellets

1. Trichter zum Befüllen der Presshülse
2. Halterung für die Presshülse

3. Beweglicher Schlitten der Lade- und Pressvorrichtung
4. Presstempel der Pneumatikpresse

Das Pellet wurde mittels einer Kniehebelpresse aus der Hülse entfernt. Dazu wurde die Hülse in eine Halterung gestellt und das Pellet mittels des Pressstempels aus der Hülse gedrückt. Die Kniehebelpresse mit der entsprechenden Halterung ist unter Abbildung 9 dargestellt.



Abbildung 9: Kniehebelpresse zum Auswerfen der Pellets aus der Hülse

1. Auswurfstempel
2. Presshülse
3. Halterung für die Presshülse

Pelletherstellung an der Tablettenpresse TDP 0 (Exzenterpresse)

Das zweite Gerät, an dem der Großteil der Pellets hergestellt wurde, war die Tablettenpresse TDP 0 (LFA Machines Oxford LTD, 3,2 kN). Zur Herstellung der Pellets wurde zunächst das Gemisch in die Dosiervorrichtung der Tablettenpresse überführt. Die Dosierung erfolgte, anders als bei der Pneumatikpresse, volumetrisch. Dazu wurde die Dosiervorrichtung (3) durch Bewegung der Kurbel (1) während des Pressvorgangs über die Matrize (5) bewegt, wodurch das Pulver in diese hineinrieselte. Nachdem genügend Material in die Matrize gefüllt wurde, wurde der Presstempel (4) zum Verdichten in die Matrize bewegt. Abschließend bewegte sich der Auswurfstempel (6) und beförderte den Pressling an die Oberfläche der Matrize, wo dessen Entnahme erfolge. Die verwendeten Presstempel, Auswurfstempel und Matrizen waren aus rostfreiem

Stahl (V2A) und wurden seitens der Fr. Sobbe GmbH zur Verfügung gestellt. Die Presswerkzeuge wiesen nach Bedarf verschiedene Durchmesser (3,05 mm, 3,55 mm und 4,04 mm) auf. Die verwendete Tablettenpresse ist unter Abbildung 10 dargestellt.

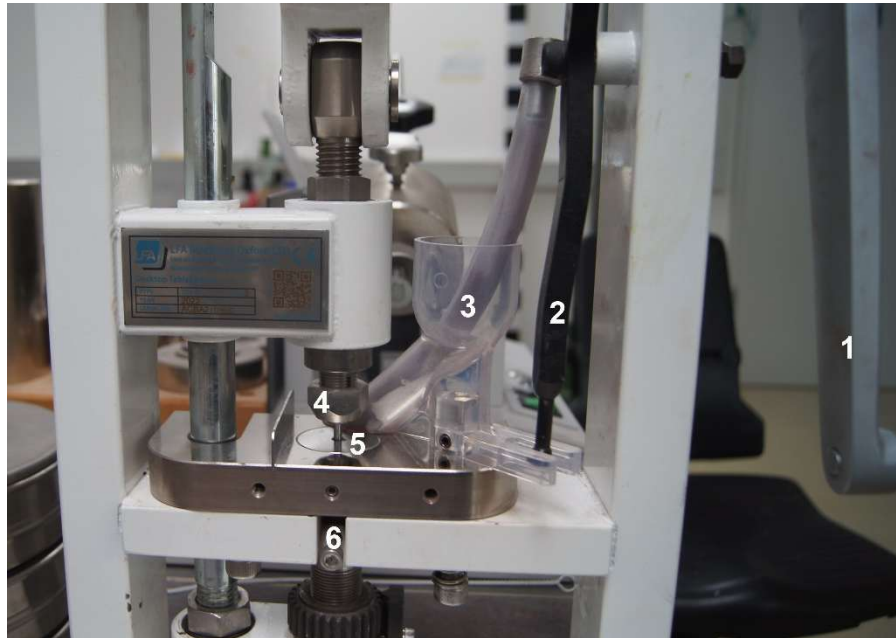


Abbildung 10: Tablettenpresse TDP 0 (LFA Machines)

1. Kurbel zur Bedienung der Tablettenpresse
2. Verbindungsstück zur Bewegung der Dosiervorrichtung
3. Dosiervorrichtung mit Schlauch zur Verringerung des Volumens
4. Beweglicher Pressstempel
5. Pressmatrize
6. Beweglicher Auswurfstempel

Eine schematische Darstellung der Pressmechanik ist der Abbildung 11 zu entnehmen.

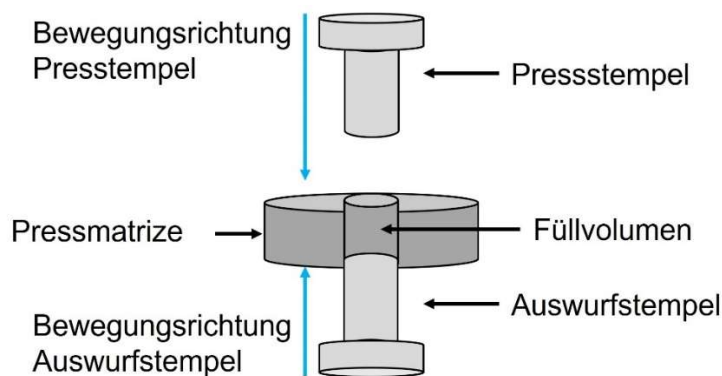


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Pressmechanik der Tablettenpresse TDP 0

3.2 Zusammensetzung der Verzögerungspellets

Im Folgenden werden die Zusammensetzungen der hergestellten Verzögerungspellets sowie die jeweiligen Parameter (Bindertyp, Binderanteil, Brennstoffanteil, Korngröße der Oxidationsmittel und Pelletdurchmesser) dargestellt. Die Einwaage der Oxidations- und Reduktionsmittel wurde nach den dargestellten Reaktionsgleichungen im stöchiometrischen Gleichgewicht berechnet, wodurch nach Zugabe des Binders eine leicht negative Sauerstoffbilanz erreicht werden sollte und die Sätze dadurch als „gasfreie“ Sätze angesehen werden können (Gerlich und Wojewódka, 2020: 3473 f.). Bei Gemischen, die das stöchiometrische Gleichgewicht nicht einhalten, wurde der Brennstoffanteil variiert. Dabei wurden zunächst die Oxidationsmittel und Brennstoffe eingewogen (z.B. 60 % Peroxid und 40 % Brennstoff) und anschließend erfolgte die Zugabe des Binders (z.B. 5 %). Dadurch liegen die prozentualen Gehalte an Oxidations- und Reduktionsmittel etwas unter diesen Angaben. Abschließend wurde die prozentuale Zusammensetzung der Gemische, sowie ihre theoretische maximale Dichte (TMD) errechnet und an den entsprechenden Stellen aufgeführt. Die TMD wird dabei aus den prozentualen Anteilen der Einzelstoffe im Gemisch und deren individuellen Dichten errechnet. Die prozentualen Anteile der Stoffe werden dabei mit ihrer Dichte multipliziert und abschließen addiert. Die prozentuale Zusammensetzung wird durch die Masseanteile der Einzelstoffe im Gesamtgemisch berechnet. Hierzu wird die Masse der Einzelstoffe durch die Gesamtmasse des Gemisches geteilt und mit 100 multipliziert. Die prozentuale Zusammensetzung ist nach dem Schema Oxidationsmittel/Brennstoff/Binder

dargestellt. Falls es nicht anders spezifiziert ist, wurde MgSt mit einem Anteil von ca. 5 % als Bindemittel verwendet.

3.2.1 Calciumperoxid-Gemische und Pellets

Das verwendete Calciumperoxid wurde vor der Verwendung gemahlen und durch ein 40 µm Sieb gepinselt. Zudem wurde der Partikelgrößenbereich des Peroxids durch händisches Sieben ermittelt. Die Korngröße lag dabei zwischen 11 µm und 40 µm. Der Binderanteil der aufgeführten Versuche lag bei 5 %. Die Weiterverarbeitung der Gemische zu Pellets erfolgte an der Tablettenpresse TDP 0. Die Reaktionsgleichungen und Einwaagen der hergestellten Gemische sind im Folgenden aufgeführt.



Für das CaO₂/Al/MgSt Gemisch wurden jeweils 4,012 g CaO₂, 0,751 g Al und 0,249 g MgSt als Bindemittel verwendet. Daraus ergibt sich für das Gemisch eine prozentuale Zusammensetzung von 80,05/14,98/4,97 % mit einer TMD von 2,79 g/cm³.



Das CaO₂/Mg/Binder Gemisch wurde mehrfach hergestellt, wobei das verwendete Bindemittel variiert wurde. Hierfür wurden 2,776 g CaO₂, 0,703 g Mg und 0,183 g des jeweiligen Bindemittels verwendet. Die verwendeten Bindemittel waren dabei HPMC, MgSt, PEG1, PEG2 und PVP. Zusätzlich wurde das Gemisch CaO₂/Mg/MgSt zwei weitere Male hergestellt. Zum einem wurde damit die Reproduzierbarkeit der Versuche untersucht zum anderem sollte der Einfluss des Hülsmaterials untersucht werden. Für letzteres wurde eine Hülse aus Aluminium verwendet. Die Hülsegeometrie ist dem Kapitel 3.3.3 zu entnehmen. Die Satzzusammensetzung liegt bei 75,80/19,20/5,00 %. Die TMD liegt dabei bei 2,60 g/cm³ für das Gemisch mit MgSt, bei 2,63 g/cm³ für das Gemisch mit HPMC und bei 2,61 g/cm³ für die weiteren Bindemittel (PEG1, PEG2 und PVP).



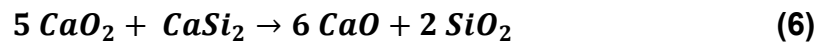
Das CaO₂/Si/MgSt Gemisch wurde in vier unterschiedlichen Zusammensetzun-

gen hergestellt. Dafür wurde Siliziumpulver und poröses Siliziumpulver (pSi) verwendet. Die Zusammensetzung der Gemische ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der CaO₂-Gemische mit den verschiedenen Siliziumpulvern und 5 % MgSt als Bindemittel

Gemisch	m(CaO ₂) [g]	m(Si) [g]	m(pSi) [g]	m(MgSt) [g]
CaO ₂ /Si/MgSt	3,423	0,500	-	0,208
CaO ₂ /pSi/MgSt	3,419	-	0,500	0,206
CaO ₂ /Si/MgSt Mix 1	3,432	0,338	0,167	0,209
CaO ₂ /Si/MgSt Mix 2	3,427	0,250	0,250	0,208
CaO ₂ /Si/MgSt Mix 3	3,432	0,168	0,335	0,207

Die Zusammensetzung des Gemisches liegt bei 82,86/12,10/5,04 %. Dabei wurden die Gemische unter Verwendung der beiden Siliziumpulver mit verschiedenen prozentualen Anteilen (67 % Si zu 33 % pSi, 50 % Si zu 50 % pSi und 33 % Si zu 67 % pSi) hergestellt. Die TMD für das Gemisch liegt bei 2,75 g/cm³. Das Gemisch CaO₂/pSi/MgSt wurde zwei weitere Male hergestellt, um Pellets von unterschiedlichen Durchmessern zu untersuchen. Dabei wurden Pellets mit einem Durchmesser von 3,55 mm und 3,05 mm hergestellt. Weiterhin wurde der Versuch CaO₂/pSi wiederholt, wobei die hergestellten Pellets in die Hülse überführt und mittels der Tablettenpresse nachverpresst wurden. Abschließend wurde das CaO₂/pSi Gemisch unter Zuhilfenahme einer Aluminiumhülse untersucht.



Für das Gemisch CaO₂/CaSi₂/MgSt wurden 3,771 g CaO₂, 0,751 g CaSi₂ und 0,234 g MgSt als Bindemittel verwendet. Daraus ergibt sich eine Zusammensetzung von 79,29/15,79/4,92 % mit einer TMD von 2,76 g/cm³.

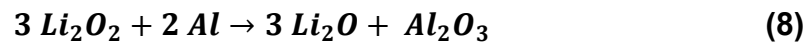


Abschließend wurde das CaO₂/Ti/MgSt Gemisch bestehend aus 2,007 g CaO₂

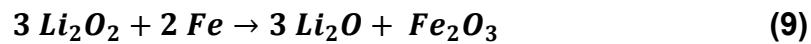
0,503 g Ti und 0,132 g MgSt, hergestellt. Daraus ergibt sich eine Zusammensetzung von 75,97/19,03/5,00 % und einer TMD von 3,13 g/cm³.

3.2.2 Lithiumperoxid-Gemische und Pellets

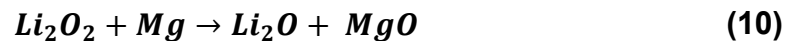
Das verwendete Lithiumperoxid wurde anfänglich nicht gemahlen. Die Korngröße lag zwischen 63 µm und 100 µm. Bei Versuchen, die einen anderen Korngrößenbereich aufweisen, ist dies explizit gelistet. Die Herstellung der Pellets erfolgte zunächst an der Pneumatikpresse. Wiederholte Versuche bzw. Herstellung der Pellets mittels der Tablettenpresse TDP 0 sind im weiteren Verlauf vermerkt. Alle Versuche weisen einen Binderanteil von 5 % auf, wobei eine Veränderung des Korngrößenbereichs bei den jeweiligen Versuchen vermerkt ist. Im Folgenden sind die Einwaagen, Reaktionsgleichungen und Korngrößenbereiche der hergestellten Gemische aufgeführt.



Für das Li₂O₂/Al/MgSt Gemisch wurden 1,702 g Li₂O₂, 0,604 g Al und 0,122 g MgSt als Bindemittel verwendet. Daraus ergibt sich eine Zusammensetzung von 70,10/24,88/5,02 % mit einer TMD von 2,34 g/cm³.



Das Gemisch Li₂O₂/Fe/MgSt wurde aus 1,373g Li₂O₂, 1,001g Fe und 0,123 g MgSt hergestellt. Hieraus folgt eine Zusammensetzung von 54,98/40,09/4,93 % mit einer TMD von 4,48 g/cm³.



Das Li₂O₂/Mg/MgSt Gemisch wurde mehrfach hergestellt. Zu Beginn wurde das nicht gemahlene Li₂O₂ verwendet, um Pellets an der Pneumatik- und der Tablettenpresse herzustellen (Li₂O₂/Mg 1 und Li₂O₂/Mg 2). Zusätzlich wurde das verwendete Lithiumperoxid gemahlen, um verschiedene Korngrößen zu erhalten. Abgesehen von der Ausgangskorngröße wurden Gemische mit den Korngrößenbereichen zwischen 30 µm und 63 µm (Li₂O₂/Mg 3) sowie 11 µm und 40 µm (Li₂O₂/Mg 4) hergestellt. Zusätzlich erfolgte die Herstellung des Gemisches mit einer Korngröße zwischen 11 und 40 µm unter der Verwendung von 10 % MgSt als Bindemittel (Li₂O₂/Mg 5). Für die Herstellung der Pellets unter-

schiedlicher Korngrößenbereiche wurde die Tablettenpresse TDP 0 verwendet. Die Ermittlung der Korngrößenbereiche erfolgte durch händisches Sieben. Die Einwaagen sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Zusammensetzung der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Gemische

Gemisch	m(Li_2O_2) [g]	m(Mg) [g]	m(MgSt) [g]	Korngrößenbereich [μm]
$\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 1	2,021	0,958	0,158	63 – 100
$\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 2	2,022	0,959	0,158	63 – 100
$\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 3	2,022	0,958	0,158	30 – 63
$\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 4	2,022	0,958	0,158	11 – 40
$\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 5	2,022	0,958	0,331	11 – 40

Daraus ergibt sich für die Gemische 1 – 4 eine Zusammensetzung von 64,30/30,68/5,01 % mit einer TMD von $2,07 \text{ g/cm}^3$. Für das Gemisch 5 ist die Zusammensetzung entsprechend 61,07/28,93/10,00 % und die TMD liegt bei $2,02 \text{ g/cm}^3$.



Es wurden drei $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}/\text{MgSt}$ Gemische hergestellt, wobei zunächst Si und pSi jeweils einzeln als Brennstoffe verwendet wurden. Die Einwaagen der Gemische können der Tabelle 3 entnommen werden, wobei das Li_2O_2 gemahlen wurde und einen Korngrößenbereich von 11 – 40 μm aufwies. Für die Herstellung der Pellets wurde die Tablettenpresse TDP 0 verwendet.

Tabelle 3: Zusammensetzung der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}/\text{MgSt}$ Gemische

Gemisch	m(Li_2O_2) [g]	m(Si) [g]	m(pSi) [g]	m(MgSt) [g]
$\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}/\text{MgSt}$	1,818	0,500	-	0,122
$\text{Li}_2\text{O}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$	1,818	-	0,500	0,122

Aus den obigen Einwaagen ergibt sich eine Zusammensetzung von 74,51/20,49/5,00 % mit einer TMD von $2,25 \text{ g/cm}^3$.



Das Li₂O₂/Ti/MgSt Gemisch wurde ausgehend von (11) hergestellt. Hierfür wurden 1,706 g Li₂O₂, 1,250 g Ti und 0,156 g MgSt verwendet. Daraus ergibt sich eine Zusammensetzung von 54,82/40,17/50,1 % mit einer TMD von 3,13 g/cm³.

Bei den Versuchen mit Lithiumperoxid und Zirkonium wurde die Zusammensetzung der Gemische ausgehend der folgenden Reaktionsgleichung aufgestellt.



Das Li₂O₂/Zr/MgSt Gemisch nach (12) wurde drei Mal hergestellt. Die Gemische Li₂O₂/Zr/MgSt 1 und 2 wurden dabei unterstöchiometrisch eingewogen (1 Mol Peroxid zu 1 Mol Zirkonium). Die Herstellung der Pellets von Li₂O₂/Zr/MgSt 1 erfolgte an der Pneumatikpresse wobei die Herstellung der Pellets von Li₂O₂/Zr/MgSt 2 hingegen an der Tablettenpresse stattfand. Das Gemisch bestand aus 0,841 g Li₂O₂, 1,510 g Zr und 0,124 g MgSt. Daraus folgt eine Zusammensetzung von 33,98/61,01/5,01 % mit einer TMD von 4,80 g/cm³.

Das Gemisch Li₂O₂/Zr/MgSt 3 bestand aus 1,229 g Li₂O₂, 1,109 g Zr und 0,123 g MgSt und die Herstellung der Pellets erfolgte an der Tablettenpresse TDP 0. Das Gemisch wurde stöchiometrisch ausgeglichen (2 Mol Peroxid zu 2 Mol Zirkonium). Aus den Einwaagen ergibt sich eine Zusammensetzung von 49,94/45,06/5,00 % mit einer TMD von 4,13 g/cm³.

3.2.3 Strontiumperoxid-Gemische und Pellets

Das verwendete Strontiumperoxid wurde vor der Verwendung gemahlen und gesiebt. Der Korngrößenbereich lag dabei zwischen 20 µm und 40 µm. Falls es nicht anders Vermerkt ist, lag der Binderanteil bei 5 %. Zudem wurde bei einem Gemisch der Anteil des Brennstoffes (Metallpulver) variiert. Die Reaktionsgleichungen und Einwaagen sind in folgendem aufgeführt.



Das Gemisch SrO₂/Al/MgSt wurde mit einem Anteil von 2,5 %, 5 %, 7,5 % und 10 % MgSt als Bindemittel hergestellt. Die Zusammensetzung der Gemische ist Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Zusammensetzung von $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Gemischen mit verschiedenen Anteilen an MgSt

Gemisch	m(SrO_2) [g]	m(Al) [g]	m(MgSt) [g]	Bindemittelanteil [%]
$\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 1	3,502	0,521	0,103	2,5
$\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 2	3,502	0,523	0,212	5
$\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 3	3,508	0,524	0,326	7,5
$\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 4	3,503	0,523	0,448	10

Das Gemisch Nr. 2 wurde ein weiteres Mal gefertigt wobei die hergestellten Pellets anschließend in der Hülse nachverpresst wurden. Für die in der obigen Tabelle dargestellten Gemische 1 – 4 ergaben sich somit folgende prozentuale Zusammensetzungen und TMDs:

1. 84,88 % SrO_2 , 12,63 % Al und 2,50 % MgSt (TMD: 4.24 g/cm³)
2. 82.65 % SrO_2 , 12.34 % Al und 5.00 % MgSt (TMD: 4.15 g/cm³)
3. 80.48 % SrO_2 , 12,03 % Al und 7.49 % MgSt (TMD: 4.07 g/cm³)
4. 78,31 % SrO_2 , 11.69 % Al und 10.01 % MgSt (TMD 3.99 g/cm³)

Zusätzlich wurden fünf weitere SrO_2/Al Gemische gefertigt, wobei der Brennstoffanteil von Versuch zu Versuch erhöht wurde. Die Gesamtmasse der Gemische, vor der Zugabe des Bindemittels, lag bei ca. 4 g. Anfänglich wurde das Gemisch mit einem Anteil von 5 % Al hergestellt. Bei den weiteren Gemischen wurde der Al-Anteil um jeweils 5 % erhöht, bis eine Zusammensetzung aus 70 % SrO_2 und 30 % Al erreicht wurde (Versuche $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 5 bis $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 10). Der Binderanteil lag bei 5 % MgSt und wurde hinzugegeben nachdem das Oxidationsmittel und der Brennstoff bereits eingewogen waren. Dementsprechend lag der tatsächliche Brennstoffanteil leicht unter den jeweiligen prozentualen Angaben. Aus den Einwaagen ergaben sich die folgenden prozentualen Zusammensetzungen und TMDs für die Gemische 5 – 10:

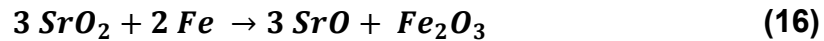
5. 90,19 % SrO_2 , 4,81 % Al und 5,00 % MgSt (TMD: 4,29 g/cm³)
6. 85,46 % SrO_2 , 9,54 % Al und 5,00 % MgSt (TMD: 4,21 g/cm³)
7. 80,71 % SrO_2 , 14,28 % Al und 5,01 % MgSt (TMD: 4,09 g/cm³)
8. 75,98 % SrO_2 , 19,04 % Al und 4,98 % MgSt (TMD: 4,03 g/cm³)

9. 71,22 % SrO₂, 23,77 % Al und 5,01 % MgSt (TMD: 3,94 g/cm³)

10. 66,49 % SrO₂, 28,52 % Al und 4,99 % MgSt (TMD: 3,85 g/cm³)



Das SrO₂/CaSi₂/MgSt Gemisch wurde aus 3,006 g SrO₂, 0,588 g CaSi₂ und 0,188 g MgSt hergestellt. Daraus ergibt sich eine prozentuale Zusammensetzung von 79,48/15,55/4,97 % und eine TMD von 4,06 g/cm³.



Das SrO₂/Fe/MgSt Gemisch wurde aus 3,006 g SrO₂, 0,915 g Fe und 0,206 g MgSt hergestellt. Daraus resultiert die prozentuale Zusammensetzung von 72,84/22,17/4,99 % mit einer TMD von 5,12 g/cm³.



Das SrO₂/Mg/MgSt Gemisch wurde mit sowohl mit einem Anteil von 5 % als auch mit einem Anteil von 10 % MgSt als Bindemittel hergestellt. Die entsprechenden Zusammensetzungen sind in der Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Zusammensetzung von SrO₂/Mg/MgSt Gemischen mit verschiedenen Anteilen an MgSt

Gemisch	m(SrO ₂) [g]	m(Mg) [g]	m(MgSt) [g]	Bindemittelanteil [%]
SrO ₂ /Mg/MgSt 1	3,004	0,597	0,189	5
SrO ₂ /Mg/MgSt 2	3,002	0,598	0,398	10

Für das Gemisch 1 ergab sich somit eine prozentuale Zusammensetzung von 79,26/15,75/4,99 % mit einer TMD von 3,94 g/cm³. Für das Gemisch 2 folgt entsprechend eine Zusammensetzung von 75,05/14,96/9,99 % mit einer TMD von 3,79 g/cm³.



Das SrO₂/Mn/MgSt Gemisch wurde mit einem Anteil von 5 % MgSt hergestellt. Dabei lagen die Einwaagen bei 4,202 g SrO₂, 0,945 g Mn und 0,271 g MgSt. Daraus ergab sich eine prozentuale Zusammensetzung von 77,56/17,44/5,00 % mit einer TMD von 4,89 g/cm³.



Das SrO₂/pSi/Si/MgSt Gemisch wurde unter Zuhilfenahme beider Siliziumpulver (ca. 33 % pSi und ca. 67 % Si) gefertigt. Der Bindergehalt lag bei 5 %. Die Einwaagen lagen bei 3,027 g SrO₂, 0,100 g pSi, 0,201 g Si und 0,173 g MgSt. Daraus ergibt sich eine prozentuale Zusammensetzung von 86,40/2,84/5,71/5,05 % mit einer TMD von 4,19 g/cm³.



Zusätzlich wurden Gemische bestehend aus SrO₂/Zr/MgSt und unterschiedlichen Anteilen an Bindemittel hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in der Tabelle 6 aufgeführt. Die in der Tabelle aufgeführten Gemische wurden unterstöchiometrisch eingewogen (1 Mol Peroxid zu 1 Mol Zirkonium).

Tabelle 6: Zusammensetzung von SrO₂/Zr/MgSt Gemischen mit verschiedenen Anteilen an MgSt

Gemisch	m(SrO ₂) [g]	m(Zr) [g]	m(MgSt) [g]	Bindemittelanteil [%]
SrO ₂ /Zr/MgSt 1	3,383	2,466	0,150	2,5
SrO ₂ /Zr/MgSt 2	3,204	2,395	0,299	5
SrO ₂ /Zr/MgSt 3	3,303	2,464	0,467	7,5
SrO ₂ /Zr/MgSt 4	3,309	2,464	0,641	10
SrO ₂ /Zr/MgSt 5	3,205	2,396	0,299	5

Die Einwaagen der Gemische führten zu folgenden prozentualen Zusammensetzungen und TMDs:

1. 56,39 % SrO₂, 41,11 % Zr und 2,48 % MgSt (TMD: 5,27 g/cm³)
2. 54,32 % SrO₂, 40,61 % Zr und 5,07 % MgSt (TMD: 5,17 g/cm³)
3. 52,98 % SrO₂, 39,53 % Zr und 7,49 % MgSt (TMD: 5,06 g/cm³)
4. 51,59 % SrO₂, 38,42 % Zr und 9,99 % MgSt (TMD: 4,95 g/cm³)
5. Entspricht Gemisch 2

Bei dem Versuch SrO₂/Zr/MgSt 5 wurden die hergestellten Pellets anschließend in die Hülse gefüllt und in der Hülse mittels der Tablettenpresse TPD0 nachver-

presst.

3.2.4 Natriumperoxid- und Kaliumhyperoxid-Gemische und Pellets

Abgesehen von den oben dargestellten Gemischen wurde zusätzlich versucht Gemische mit Natriumperoxid und Kaliumhyperoxid als Oxidationsmittel herzustellen. Während das Natriumperoxid durch die in der Umgebungsluft vorhandene Feuchtigkeit bereits während des Mahlprozesses zersetzt wurde, konnte Kaliumsuperoxid zwar gemahlen jedoch nicht weiter zu Pellets verarbeitet werden. Dies war nicht möglich, da das Superoxid während des Siebens und der Pelletherstellung Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft fing und dadurch das Gemisch bzw. die Pellets begannen sich aufzulösen. Das Peroxid sowie Hyperoxid waren aufgrund ihrer hohen Hygroskopizität somit nicht als Oxidationsmittel geeignet. Auf eine Auflistung der Gemische sowie der Einwaagen wird an dieser Stelle verzichtet.

3.2.5 Kaliumperchlorat-Gemische und Pellets

Das verwendete Kaliumperchlorat wurde vor seiner Verwendung gemahlen, wodurch ein Korngrößenbereich von 40 – 100 µm erzielt wurde. Neben den bereits verwendeten Brennstoffen wurde bei den folgenden Versuchen Mangan in verschiedenen Mengen verwendet. Dadurch sollte Stöchiometrie so angepasst werden, dass unterschiedliche Manganoxide entstehen sollten (vgl. Focke et al, 2019). Der Binderanteil lag bei 5 % und die Herstellung der Pellets erfolgte an der Tablettenpresse TDP 0. Im Folgenden sind die Einwaagen und Reaktionsgleichungen der Gemische dargestellt.



Das $KClO_4$ /Mg/MgSt Gemisch wurde mit unterschiedlichen Anteilen des Brennstoffes hergestellt. Es wurden Gemische mit einem Brennstoffanteil zwischen 20 und 70 % hergestellt. Die Erhöhung des Brennstoffanteils erfolgte in 10 %-Schritten. Der Binder wurde anschließend zusätzlich hinzugegeben, weshalb der Anteil des Brennstoffs im Endgemisch etwas geringer ausfällt. Die prozentuale Zusammensetzung sowie die entsprechenden TMDs sind im Folgenden gelistet.

1. 75,11 % KClO₄, 19,89 % Mg und 4,99 % MgSt (TMD: 2,29 g/cm³)
2. 66,29 % KClO₄, 28,71 % Mg und 5,00 % MgSt (TMD: 2,22 g/cm³)
3. 57,00 % KClO₄, 37,98 % Mg und 5,02 % MgSt (TMD: 2,15 g/cm³)
4. 47,50 % KClO₄, 47,50 % Mg und 5,00 % MgSt (TMD: 2,07 g/cm³)
5. 36,97 % KClO₄, 58,08 % Mg und 4,95 % MgSt (TMD: 1,99 g/cm³)
6. 27,26 % KClO₄, 67,77 % Mg und 4,97 % MgSt (TMD: 1,92 g/cm³)

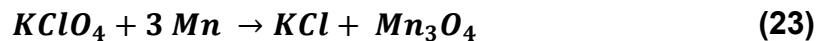
Die genauen Einwaagen der Gemische sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Zusammensetzung der KClO₄/Mg/MgSt Gemische mit unterschiedlichen Mg Anteilen

Gemisch	m(SrO ₂) [g]	m(Mg) [g]	m(MgSt) [g]
KClO ₄ /Mg/MgSt 1	2,001	0,530	0,133
KClO ₄ /Mg/MgSt 2	2,002	0,867	0,151
KClO ₄ /Mg/MgSt 3	1,750	1,166	0,154
KClO ₄ /Mg/MgSt 4	1,504	1,504	0,158
KClO ₄ /Mg/MgSt 5	1,254	1,970	0,168
KClO ₄ /Mg/MgSt 6	0,905	2,250	0,165



Das KClO₄/Mn/MgSt 1 Gemisch nach (21) wurde ausgehend von 2,555 g KClO₄, 2,014 g Mn sowie 0,243 g MgSt hergestellt. Daraus folgt die prozentuale Zusammensetzung des Gemischs 53,10/41,85/5,05 % mit einer TMD von 4,52 g/cm³.

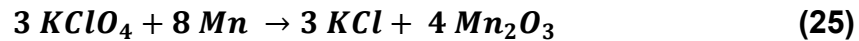


Für das KClO₄/Mn/MgSt 2 Gemisch nach (22) wurden 2,122 g KClO₄, 2,503 g Mn und 0,240 g MgSt verwendet. Hieraus ergibt sich die prozentuale Zusammensetzung des Gemisches 43,62/51,45/4,93 % und eine TMD von 4,99 g/cm³.

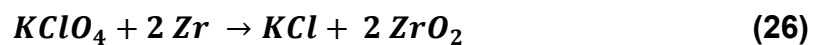


Zudem erfolgte die Herstellung des KClO₄/Mn/MgSt 3 Gemisches nach (23) aus

1,909 g KClO_4 , 3,008 g Mn sowie 0,256 g MgSt. Dies führt zu einer prozentualen Zusammensetzung des Gemisches von 36,90/58,15/4,95 % und einer TMD von 5,32 g/cm³.



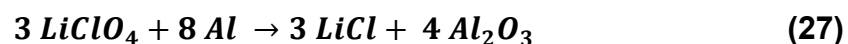
Weiterhin wurde das KClO_4 /Mn/MgSt 4 Gemisch, ausgehend von (24), aus 2,394 g KClO_4 , 2,503 g Mn sowie 0,254 g MgSt hergestellt. Daraus folgt ein Gemisch mit einer prozentualen Zusammensetzung von 46,46/48,57/4,97 % und der TMD von 4,85 g/cm³.



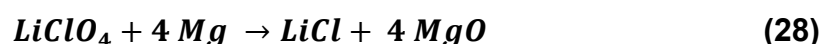
Abschließend erfolgte die Herstellung des KClO_4 /Zr/MgSt Gemisches aus 0,998 g KClO_4 , 1,304 g Zr sowie 0,121 g MgSt. Dies resultiert in einer prozentualen Zusammensetzung des Gemisches von 41,19/53,82/4,99 % und einer TMD von 4,59 g/cm³.

3.2.6 Lithiumperchlorat-Gemische und Pellets

Das Lithiumperchlorat musste vor der Verwendung gemahlen werden. Dadurch wurde ein Korngrößenbereich von 20 – 63 µm erzielt. Die Herstellung der Pellets erfolgte an der Tablettenpressen TDP 0. Im Folgenden sind die verwendeten Einwaagen der Gemische sowie die dazugehörigen Reaktionsgleichungen aufgeführt. Auf die Berechnung der prozentualen Zusammensetzung der Gemische sowie deren TMDs wurde hier aufgrund der im Kapitel 4 vorliegenden Ergebnisse jedoch verzichtet.

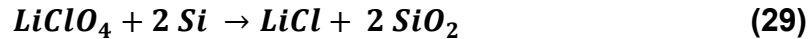


Zur Herstellung des LiClO_4 /Al/MgSt Gemisches wurden 1,503 g LiClO_4 , 0,995 g Al sowie 0,131 g MgSt verwendet. Daraus ergibt sich eine prozentuale Zusammensetzung des Gemisches von 57,17/37,85/4,98 % und eine TMD von 2,42 g/cm³.

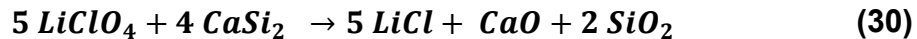


Das LiClO_4 /Mg/MgSt Gemisch wurde aus 1,507 g LiClO_4 , 1,332 g Mg und 0,149 g MgSt hergestellt. Daraus folgt eine prozentuale Zusammensetzung des

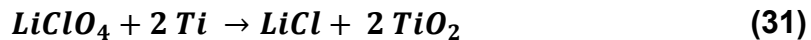
Gemisches von 50,44/44,57/4,99 % und eine TMD von 2,15 g/cm³.



Das LiClO₄/Si/pSi/MgSt Gemisch bestand aus 1,506 g LiClO₄, 0,384 g pSi, 0,384 g Si sowie 0,120 g MgSt. Daraus resultiert eine prozentuale Zusammensetzung des Gemisches von 62,91/16,04/16,04/5,01 % mit einer TMD von 1,85 g/cm³.



Das LiClO₄/CaSi₂/MgSt Gemisch wurde aus 1,502 g LiClO₄, 1,054 g CaSi₂ sowie 0,134 g MgSt hergestellt. Das Gemisch hat eine prozentuale Zusammensetzung von 55,84/39,18/4,98 % und eine TMD von 2,28 g/cm³.



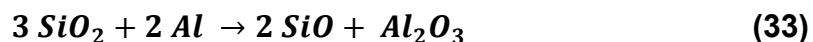
Für die Herstellung des LiClO₄/Ti/MgSt Gemisches wurden 1,507 g LiClO₄, 1,313 g Ti sowie 0,148 g MgSt verwendet. Daraus folgt eine prozentuale Zusammensetzung von 50,77/44,24/4,99 % mit einer TMD von 3,26 g/cm³.



Abschließend erfolgte die Herstellung des LiClO₄/Zr/MgSt Gemisches aus 1,006 g LiClO₄, 1,665 g Zr sowie 0,140 g MgSt. Daraus resultiert eine prozentuale Zusammensetzung von 35,79/59,23/4,98 % mit einer TMD von 5,47 g/cm³.

3.2.7 Siliziumdioxid-Gemische und Pellets

Das verwendete Siliziumdioxid wurde vor der Verwendung nicht gemahlen, da das Pulver bereits einen Korngrößenbereich von 20 – 45 µm aufwies. Die Pelletterstellung erfolgte an der Tablettenpresse TDP0. Im Folgenden sind die Einwaagen sowie die dazugehörigen Reaktionsgleichungen aufgelistet. Hier wurde ebenfalls auf die Berechnung der TMD und der prozentualen Zusammensetzung der Gemische aufgrund der Ergebnisse verzichtet, mit der Ausnahme des Gemisches mit Magnesium.



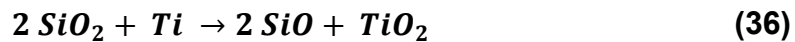
Zur Herstellung des SiO₂/Al/MgSt Gemisches wurden 1,847 g SiO₂, 0,557 g Al und 0,127 g MgSt verwendet.



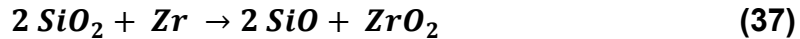
Zur Herstellung des SiO₂/Mg/MgSt Gemisches wurden 1,734 g SiO₂, 0,705 g Mg und 0,130 g MgSt verwendet. Die prozentuale Zusammensetzung lag somit bei 67,50/27,44/5,06 %. Daraus ergibt sich eine TMD von 2,02 g/cm³.



Zur Herstellung des SiO₂/Ti/MgSt 1 Gemisches wurden 1,385 g SiO₂, 1,106 g Ti und 0,130 g MgSt verwendet.



Zur Herstellung des SiO₂/Ti/MgSt 2 Gemisches wurden 1,765 g SiO₂, 0,707 g Ti und 0,129 g MgSt verwendet. Zudem wurden zwei Gemische nach (36) hergestellt.



Zur Herstellung des SiO₂/Zr/MgSt 1 Gemisches wurden 0,993 g SiO₂, 1,515 g Zr und 0,130 g MgSt verwendet. Dieses Gemisch wurde unterstöchiometrisch eingewogen (1 Mol Dioxid zu 1 Mol Zirkonium). Das Gemisch SiO₂/Zr/MgSt 2 wurde hingegen im stöchiometrischen Gleichgewicht eingewogen (2 Mol Dioxid zu 1 Mol Zirkonium). Zur Herstellung des SiO₂/Zr/MgSt 2 Gemisches wurden 1,453 g SiO₂, 1,709 g Zr und 0,135 g MgSt verwendet.

3.3 Ermittlung der Brenndauer

Die Ermittlung der Brenndauer erfolgte in Anlehnung an die DIN EN 13763-16:2004-03(D) „Explosivstoffe für zivile Zwecke – Zünder und Verzögerungselemente – Teil 16: Bestimmung der Verzögerungsgenauigkeit“ (vgl. CEN, 2003a). Der schematische Versuchsaufbau ist unter Abbildung 12 dargestellt.

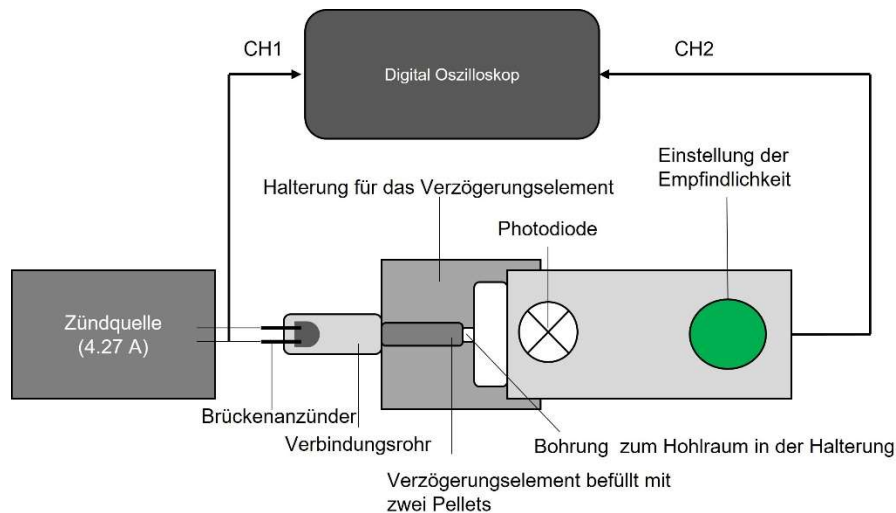


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Messaufbaus

Zur Ermittlung der Brenndauer wurde ein Lichtsensor sowie ein digital Oszilloskop (Tektronix DPO 3012, 100 MHz, 2.5 GS/s) verwendet. Das Anzünden des Brückenanzünders mit einem Zündstrom von 4,27 A stellte das Startsignal (CH1) der Messung dar. Eine Photodiode (Wellenlänge: 430 – 1100 nm), ausgelöst durch den Lichtimpuls, der bei während der Verbrennung des Verzögerungssatzes entsteht, löste das Stoppsignal (CH2) am Digitaloszilloskop aus. Die Empfindlichkeit der Photodiode war so eingestellt, dass die abbrennenden Pellets diese gerade noch auslösen konnten. Würde die Empfindlichkeit weiter gesenkt werden, wäre keine Messung mehr möglich. Dadurch sollte verhindert werden, dass die Photodiode einen zu frühen Lichtimpuls detektiert und somit das Messergebnis verfälscht. Dies wäre möglich, da die Verzögerungssätze als Pellets geladen wurden und dadurch ein gewisser Freiraum zwischen dem Pellet und der Hülse von etwa 0,1 mm entstand, durch den das Licht zur Photodiode gelangen kann. Der Messaufbau ist unter Abbildung 13 dargestellt.

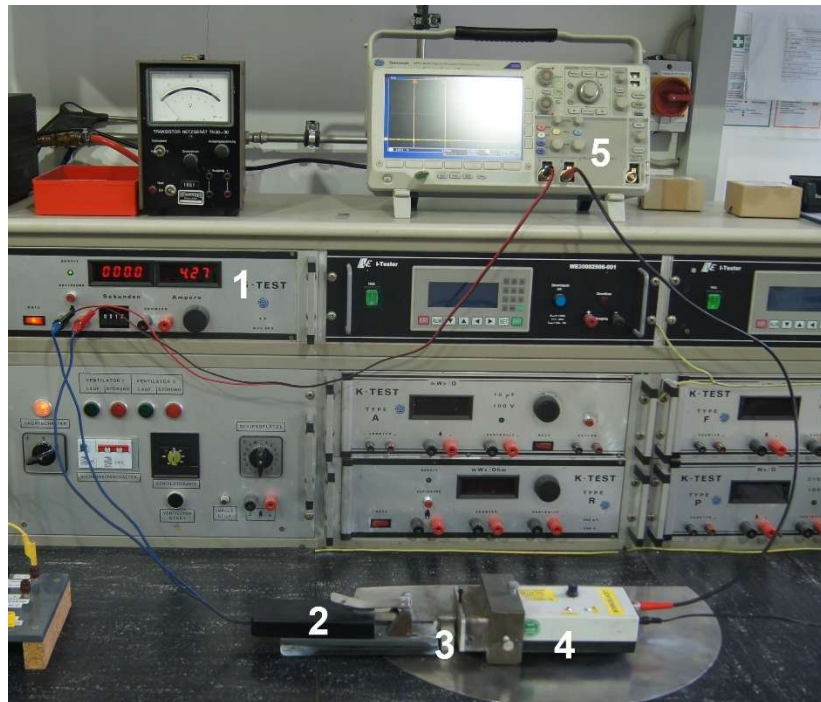


Abbildung 13: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Brenndauer

1. Zündquelle (4,27 A)
2. Zündklemme für die Brückenanzünder
3. Verbindungsrohr zwischen Brückenanzünder und Zündverzugskörper
4. Lichtsensor mit Einspannvorrichtung für den Zündverzugskörper
5. Digitaloszilloskop zur Auswertung der Messergebnisse

3.3.1 Ermittlung der Messabweichung des Versuchsaufbaus

Vor der Ermittlung der Brenndauer war es notwendig eine mögliche Messabweichung zu ermitteln, welche sowohl durch die elektrischen Komponenten als auch durch die Einstellung der Empfindlichkeit der Photodiode verursacht werden konnte. Hierzu wurde eine LED verwendet, welche einen einstellbar verzögerten Lichtimpuls auslöste. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist unter Abbildung 14 abgebildet.

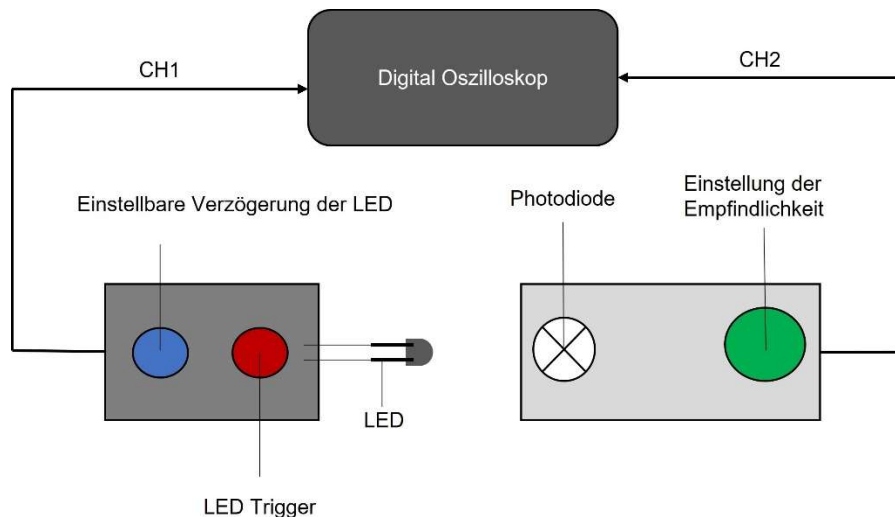


Abbildung 14: Messaufbau zur Ermittlung der Messabweichung mittels einstellbarer LED

Die Prüfung erfolgte mit einer Verzögerung von 1 ms und 5 ms. Die Bestimmung der Messergebnisse erfolgte direkt am Digitaloszilloskop.

3.3.2 Ermittlung der Verzögerungszeit der Anzündpille SO7A

Zusätzlich zur Ermittlung der Messabweichung des Versuchsaufbaus war es nötig die Verzögerungszeit der verwendeten Brückenanzünder SO7A zu ermitteln. Dazu wurden die Brückenanzünder in die Zündklemme gespannt. Der Lichtsensor wurde jedoch ohne Einspannvorrichtung für die Zündverzugskörper verwendet. Es wurden 30 Brückenanzünder getestet und der Mittelwert sowie die Standardabweichung wurden aus den Ergebnissen gebildet.

3.3.3 Ermittlung der Brenndauer der pyrotechnischen Gemische

Vor der Ermittlung der Brenndauer wurden das Gewicht sowie die Höhe und der Durchmesser der verwendeten Pellet ermittelt. Der Durchmesser und die Höhe der Pellets wurden mittels eines digitalen Messschiebers mit Glasmaßstab DIN 862 (MIB Messzeuge GmbH, Genauigkeit = 0,03 mm) bestimmt. Die ermittelten Gewichte, Höhen und Durchmesser wurden zur Berechnung der Dichte sowie der Verbrennungsrate verwendet.

Nach dem Wiegen und Vermessen eines Pellets, wurde dieses in eine Hülse aus rostfreiem Stahl (V2A) eingesetzt. Eine technische Zeichnung der Hülse ist der Abbildung 15 zu entnehmen. Es wurden jeweils zwei Pellets pro Versuch in die Hülse eingesetzt. Am Boden der Hülse befand sich eine Bohrung mit einem

Durchmesser von 2 mm, um das vom Pellet erzeugte Lichtsignal zum Detektor durchzulassen. Die verwendeten Hülsen wiesen einen Innendurchmesser von 4,16 mm auf. Weiterhin wurden Hülsen mit einem Innendurchmesser von 3,05 mm und 3,67 mm hergestellt und für einzelne Versuche verwendet. Der Außendurchmesser der Hülsen wurde entsprechend angepasst, sodass die Wandstärke von 1 mm für alle Versuche beibehalten wurde. Zusätzlich zu der V2A Hülse wurden Hülsen aus Aluminium hergestellt und einzelne Versuche wurde unter Einsatz dieser durchgeführt. Der Einsatz der Aluminiumhülse sowie von V2A Hülsen mit einem unterschiedlichen Innendurchmesser ist bei den entsprechenden Versuchen vermerkt.

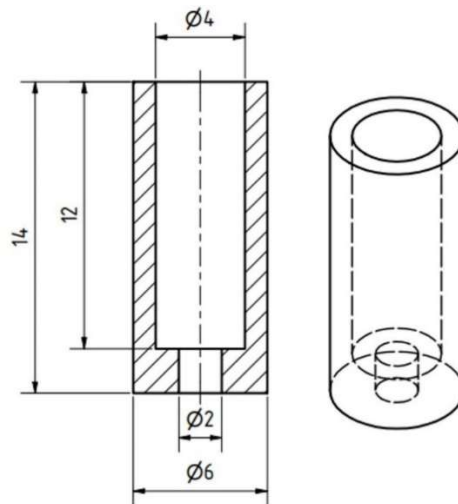


Abbildung 15: Technische Zeichnung der verwendeten Hülsen zur Bestimmung der Brenndauer

Die befüllte Hülse wurde in die Halterung für das Verzögerungselement gesteckt. Eine Zündklemme, in der sich der Brückenanzünder befand, wurde mit einem Verbindungsrohr vor das Verzögerungselement gestellt. Nach dem Auslösen des Zündschalters, wurde der Brückenanzünder ausgelöst. Die dabei entstehende Flammfront sollte die Verzögerungspellets anzünden. Nach dem Durchbrennen der Pellets wurde die Brenndauer mittels des Digitaloszilloskops ermittelt. Bei nicht erfolgreicher Anzündung des Satzes wurde das Anzündprozedere bis zu 5-mal wiederholt. Konnte das Pellet nach fünf Versuchen nicht angezündet werden, wurde mit dem nächsten Verzögerungselement fortgefahren. Es wurden jeweils zehn Versuche zur Ermittlung der Brenndauer pro Gemisch durchgeführt.

3.4 Bestimmung der mechanischen Stabilität der Pellets

In folgendem werden die Versuche erläutert, welche zur Bestimmung der mechanischen Pelletstabilität durchgeführt wurden.

3.4.1 Ermittlung der maximalen Gewichtsbelastung

Zur Ermittlung der maximalen Gewichtsbelastung bis zum Eintritt eines Bruches wurde der unter Abbildung 16 dargestellte Versuchsaufbau realisiert.

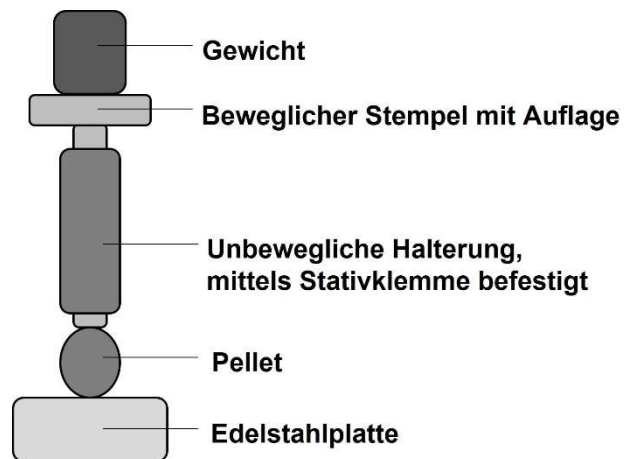


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Prüfaufbaus zur Ermittlung der Bruchbelastung

Der verwendete Auswerferstift (Gesamtgewicht: 40,14 g) bestand aus einem beweglichen Stempel (Gewicht: 16,67 g) und einer unbeweglichen Halterung (Gewicht: 23,47 g). Mittels einer Stativklemme wurde der Auswerferstift über einer Edelstahlplatte befestigt. Anschließend wurde das Pellet mittig zwischen den Stempel und die Platte positioniert (Abbildung 17). Dabei wurde sowohl die maximale axiale als auch radiale Gewichtsbelastung bis zum Brucheintritt ermittelt.



Abbildung 17: Radial eingespanntes Pellet vor der Belastung mit Gewichten

Der Stempel wurde mit einem 100 g Gewicht belastet und Schrittweise durch ein um jeweils 100 g schwereres Gewicht ersetzt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis das zu prüfende Pellet einen Bruch erlitt (Abbildung 18). Dabei lag die maximale zur Verfügung stehende Gewichtsbelastung des Prüfkörpers bei 3000 g.



Abbildung 18: Pellet nach Bruch durch radiale Gewichtsbelastung

Die verwendeten Gewichte wiesen dabei eine Abweichung von minimal $\pm 0,01$ g und maximal $\pm 0,05$ g auf. Der verwendete Edelstahlblock wurde in Vorversuchen durch eine Waage (Kern PCB 2500-2, Kern & Sohn GmbH, $d = 0,01$ g) ersetzt. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass keine Gewichtsverluste am unteren Ende des beweglichen Stempels auftreten. Es wurde keine Abweichung des Gesamtgewichts festgestellt. Die Gewichtskraft, unter welcher die Pellets zu Bruch kamen, wurde nach Gleichung 2 berechnet.

$$F = m * g$$

Gleichung 2

Es wurden Versuche mit SrO₂/Al Pellets und MgSt als Bindemittel durchgeführt. Dabei wurde ein Binderanteil von 2,5 %, 5 %, 7,5 % und 10 % verwendet. Die Zusammensetzung der Gemische für die Herstellung der SrO₂/Al Pellets mit MgSt als Bindemittel entspricht den im Kapitel 3.1.1.3 aufgeführten Zusammensetzungen.

Zudem erfolgte die Untersuchung von CaO₂/Mg Pellets. Dabei wurde der Binderanteil bei 5 % belassen, die verwendeten Binder wurden jedoch variiert. Die Pelletherstellung erfolgte ausgehend von den im Kapitel 3.1.1.1 aufgeführten CaO₂/Mg Zusammensetzungen. Es kamen die Bindemittel PEG1, PEG2, MgSt, HPMC sowie PVP zum Einsatz.

Abschließend wurde der CaO₂/Mg Versuch mit den verschiedenen Bindemitteln zu je 5 % wiederholt, als Oxidationsmittel wurde jedoch SrO₂ verwendet (analog zum SrO₂/Mg Gemisch aus Kapitel 3.1.1.3).

3.4.2 Falltest aus einem Meter Höhe

Der Falltest aus einem Meter Höhe wurde als einfacher Versuchsaufbau überlegt und ist angelehnt an einen Falltest aus der Norm DIN EN 13763-11:2003(D) „Explosivstoffe für zivile Zwecke – Zünder und Verzögerungselemente – Teil 11: Bestimmung der Widerstandsfähigkeit von Zündern und Verzögerungselementen gegen Fall“ (vgl. CEN, 2003b). Der Versuchsaufbau und die Durchführung wurden für die Verwendung von losen Pellets angepasst (vgl. Voigt und Fahr, 2000: 203).

Die Stabilität von SrO₂/Zr/MgSt Pellets durch einen Falltest aus einem Meter Höhe ermittelt. Dabei wurden die Pellets mit einem Binderanteil von 2,5 %, 5 %, 7,5 % und 10 % aus einem Meter Höhe auf eine Stahlplatten fallen gelassen. Die Zusammensetzung der SrO₂/Zr/MgSt Gemische entspricht den unter Kapitel 3.1.1.3 aufgeführten Einwaagen. Der Versuchsaufbau ist unter Abbildung 19 dargestellt.

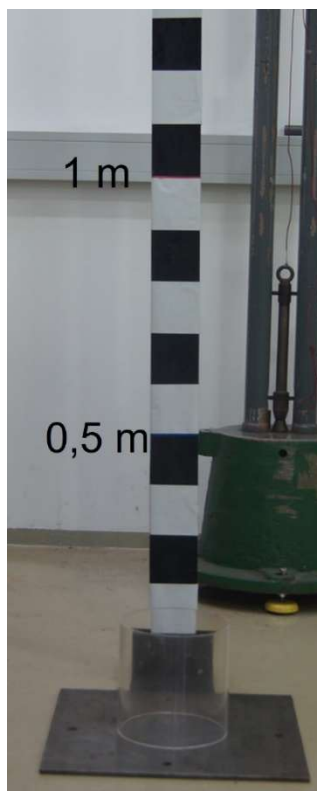


Abbildung 19: Versuchsaufbau für den Falltest aus 1 m Höhe

Zusätzlich wurde das $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Gemisch mit 5 % Binderanteil für die Herstellung von weiteren Pellets verwendet, bei welchen das Gesamtgewicht der Pellets erhöht wurde. Dadurch sollte ein Grenzwert für das Eigengewicht der Pellets ermittelt werden, bei dem kein Bruch eintritt.

3.5 Ermittlung pyrotechnischer Kennwerte

Im Folgenden werden die verwendeten Methoden zur Ermittlung des Verpuffungspunktes sowie der Reib- und Schlagempfindlichkeit erläutert.

3.5.1 Bestimmung des Verpuffungspunktes

Der Verpuffungspunkt wurde mittels eines Verpuffungsapparates (HT Heizblock Thermostat DT 400, Reichel & Partner GmbH) bestimmt. Hierzu wurden zunächst drei Reagenzgläser mit je 200 mg der Probe befüllt. Der Verpuffungsapparat wurde auf 100 °C vorgeheizt und die drei Reagenzgläser wurden für zwei Minuten in den Heizblock gestellt. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 12 °C/min. weiter erhitzt. Die Bestimmung des Verpuffungspunktes war abgeschlossen, nachdem sich alle drei Proben umsetzten oder die Maximaltemperatur von 400 °C erreicht wurde. Die ermittelten Entzündungstemperaturen wur-

den verwendet um den Mittelwert aus der Dreifachbestimmung zu bilden. Der Versuchsaufbau ist unter Abbildung 20 dargestellt.

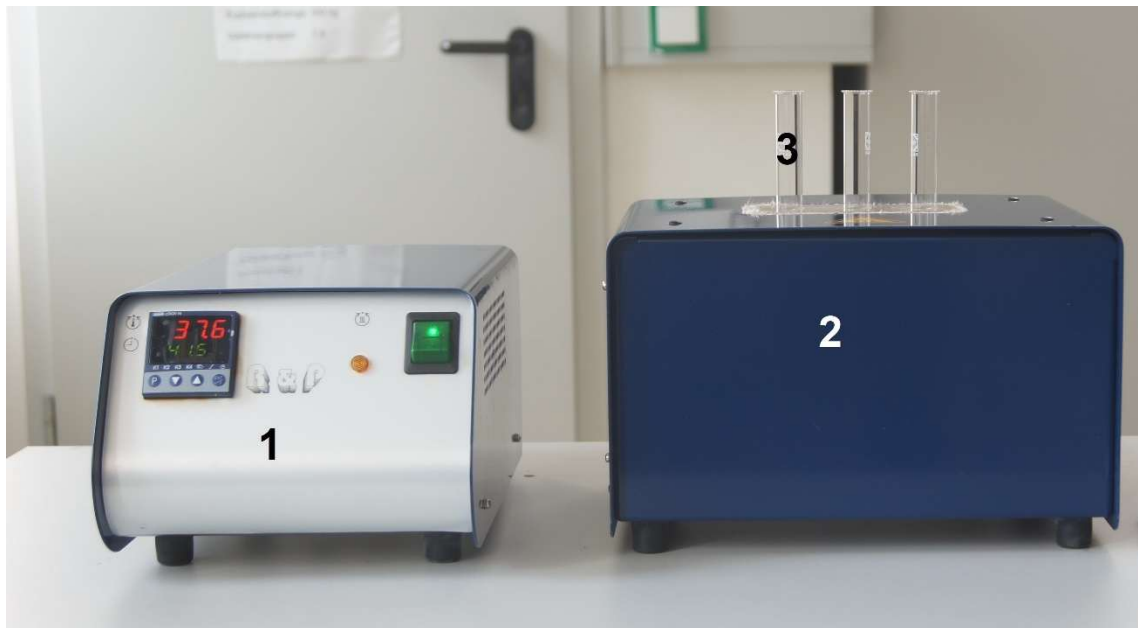


Abbildung 20: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Verpuffungspunktes

1. Einstellung der Starttemperatur und Heizraten
2. Heizblock
3. Reagenzgläser befüllt mit Probesubstanz (je 200 mg)

Es wurden Versuche mit Li_2O_2 und verschiedenen Brennstoffen durchgeführt. Dabei wurden die Gemische sowohl unter Einsatz von 5 % MgSt als Bindemittel als auch ohne den Einsatz eines Bindemittels gefertigt. Die Einwaagen der Gemische können der Tabelle 8 entnommen werden.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Li_2O_2 -Gemische zur Bestimmung des Verpuffungspunktes

$m(\text{Li}_2\text{O}_2)$	$m(\text{Mg})$	$m(\text{Si})$	$m(\text{pSi})$	$m(\text{Zr})$	$m(\text{MgSt})$
[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
0,473	0,226	-	-	-	0,037
0,545	-	0,151	-	-	0,037
0,545	-	-	0,151	-	0,037
0,252	-	-	-	0,453	0,036

Zusätzlich wurden Versuche mit $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ wiederholt, wobei MgSt als Bindemittel

tel durch HPMC, PEG1, PEG2 und PVP ersetzt wurde. Die Zusammensetzung entsprach jeweils dem Gemisch $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ aus Tabelle 8.

Weiterhin wurden CaO_2/Mg Gemische unter Einsatz aller 5 Bindemittel untersucht. Dafür wurden Gemische bestehend aus 0,834 g CaO_2 , 0,212 g Mg und 0,055 g des jeweiligen Bindemittels hergestellt. Als Bindemittel kamen HPMC, MgSt, PEG1, PEG2 sowie PVP zum Einsatz.

Weitere Versuche verwendeten das SrO_2/Al sowie SrO_2/Mg Gemisch. Dabei wurde für die Al Versuche der Binderanteil des MgSt von 2,5 %, 5 %, 7,5 % und 10 % variiert. Der Versuch mit Mg verwendete die Binderanteile von 5 % und 10 % MgSt. Die Einwaagen können Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Zusammensetzung der SrO_2 -Gemische zur Bestimmung des Verpuffungspunktes

$m(\text{SrO}_2)$	$m(\text{Al})$	$m(\text{Mg})$	$m(\text{MgSt})$	Binderanteil
[g]	[g]	[g]	[g]	[%]
0,701	0,104	-	0,021	2,5
0,696	0,102-	-	0,042	5
0,702	0,105-	-	0,065	7,5
0,701	0,105	-	0,089	10
0,691	-	0,137	0,043	5
0,700	-	0,139	0,093	10

Zusätzlich wurde das KClO_4/Zr Gemisch hinsichtlich des Verpuffungspunktes untersucht. Dabei wurde das Gemisch sowohl ohne den Einsatz eines Bindemittels als auch unter Einsatz von HPMC, MgSt, PEG1, PEG2 und PVP als Bindemittel untersucht. Die Gemische bestanden dabei aus 0,349 g KClO_4 , 0,456 g Zr und 0,042 g des jeweiligen Bindemittels.

3.5.2 Bestimmung der Reibempfindlichkeit

Die Reibempfindlichkeiten wurden mittels eines Reibapparats Modell BAM (Reichel & Partner GmbH) bestimmt. Hierzu wird die Probesubstanz ($V = 10 \text{ mm}^3$) zunächst auf eine Porzellanplatte aufgebracht. Anschließend wird der Belastungsarm herabgesenkt, wodurch ein Porzellanstift auf der Probesubstanz

aufliegt. Der Belastungsarm wurde mit einem Gewicht bestückt und der Apparat führt eine Vorwärts-Rückwärts-Bewegung aus. Es wurde sowohl die Belastung ermittelt, bei welcher keine Umsetzung der Probe erfolgte (No-Go-Schwelle), als auch die Belastung, bei der mindestens einer der sechs Versuche zur Umsetzung der Probe führte (BAM, 2023: 138 f.). Eine schematische Darstellung der Reibapparat ist der Abbildung 21 zu entnehmen.

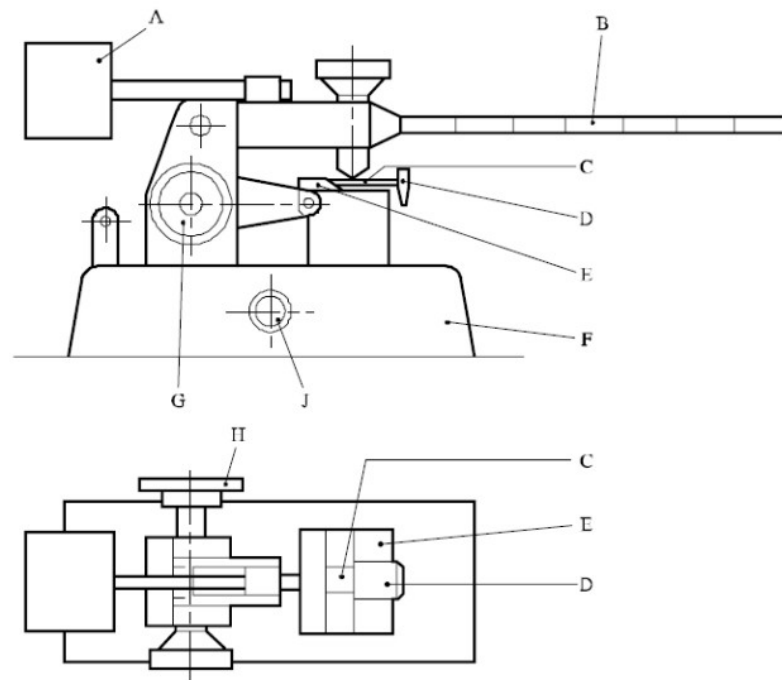


Abbildung 21: BAM-Reibapparat (BAM, 2023: 142)

- a) *Gegengewicht*
- b) *Belastungsarm*
- c) *Porzellanplatte auf Schlitten befestigt*
- d) *Feststellschraube*
- e) *Schlitten*
- f) *Grundplatte*
- g) *Handrad zur Einstellung des Schlittens in die Ausgangsposition*
- h) *Anzeige für die Drehrichtung des Elektromotors*
- j) *Schalter* (BAM: Beförderung Gefährlicher Güter, 2023: 142)

Es wurden Gemische von CaO_2 , Li_2O_2 , SrO_2 und KClO_4 mit Al/Mg/pSi/Zr als Brennstoff hergestellt. Die Zusammensetzungen entsprechen den im Kapitel 3.1 aufgeführten Gemischen. Zunächst wurden Gemische ohne Zugabe eines Binders geprüft. Anschließend wurden gleiche Gemische mit der Zugabe von 5 % des jeweiligen Binders (HPMC, MgSt, PEG1, PEG2, PVP) hergestellt und

die Reibempfindlichkeiten wiederholt ermittelt. Zudem wurden auch thermisch gealterte Proben von $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$, $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$, $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ und $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ untersucht.

3.5.3 Bestimmung der Schlagempfindlichkeit

Die Schlagempfindlichkeit der Gemische wurde mit einer Apparatur, welche ähnlich dem unter Abbildung 22 dargestellten BAM-Fallhammer realisiert wurde, ermittelt. Hierzu wurde die Probesubstanz ($V = 40 \text{ mm}^3$) zwischen zwei Stahlzylinder eingebracht und anschließend mit einem Fallgewicht aus verschiedenen Höhen belastet. Die Grenzschlagenergie ist dabei die Energie, bei der mindestens einer von sechs Versuchen eine Umsetzung der Substanz zufolge hat (BAM, 2023: 102 ff.). Es wurde sowohl die Grenzschlagenergie als auch die No-Go-Schwelle (keine Umsetzung bei 6 Versuchen) ermittelt.

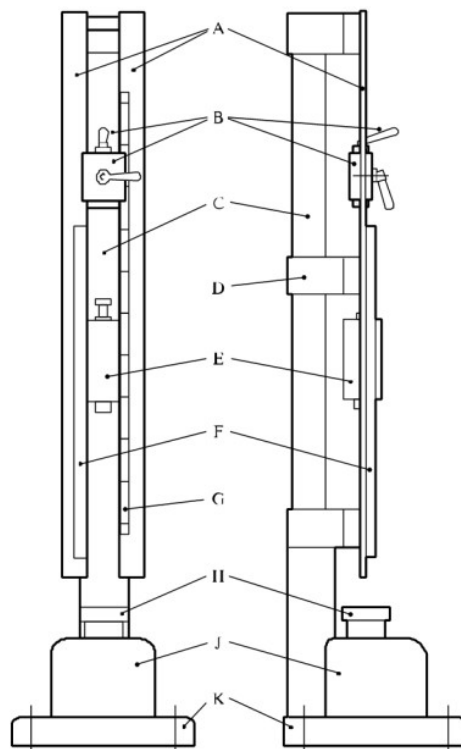


Abbildung 22: BAM-Fallhammer: Allgemeine Ansicht Front und Seite (BAM, 2023: 106)

- a) *Zwei Gleitschienen*
- b) *Halte- und Auslösevorrichtung*
- c) *Säule*
- d) *Mittleres Kreuzstück*
- e) *Gewichtsstück*

- f) Zahnstange
- g) Messlineal
- h) Amboss Durchmesser 100 mm x 70 mm
- j) Stahlblock 230 mm x 250 mm x 200 mm
- k) Fuß 450 mm x 450 mm x 60 mm (BAM, 2023: 106)

Das verwendete Fallgewicht betrug dabei 3,182 kg und die Fallhöhe konnte zwischen 10 und 130 cm variiert werden. Die Berechnung der Schlagenergie erfolgte dabei nach Gleichung 3 (Klapötke, 2017: 175).

$$E = m * g * h \qquad \text{Gleichung 3}$$

Es wurden die gleichen Gemische wie bei der Bestimmung der Reibempfindlichkeit untersucht. Auch hier wurden zunächst Gemische ohne Binder untersucht. Bei einer erfolgreichen Umsetzung der Probe wurde der Versuch mit einem Anteil von 5 % der verschiedenen Binder wiederholt. Zudem erfolgte die Untersuchung der thermisch gealterten Gemische, wie es bereits bei der Untersuchung der Reibempfindlichkeit der Fall war.

3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Untersuchung der pyrotechnischen Gemische mit den verschiedenen Bindern sowie von Gemischen mit unterschiedlichen Anteilen an MgSt als Binder wurde das dynamische Differenzkalorimeter DSC214 Polyma von Netsch verwendet. Dazu wurden ca. 3,5 mg der jeweiligen Probesubstanz in einen Aluminiumtiegel überführt und untersucht. Der zu untersuchende Temperaturbereich lag bei 100 °C bis 400 °C, wobei eine Heizrate von 10 °C/min gewählt wurde. Zwar war das Gerät grundsätzlich in der Lage Proben bis zu einer Temperatur von 600 °C zu heizen, dies war jedoch aufgrund der verwendeten Gerätekalibrierung von max. 400 °C nicht möglich. Es wurden die Gemische Li₂O₂/Mg/Binder, mit HPMC, MgSt, PEG1, PEG2 und PVP als Binder, sowie Li₂O₂/Mg/MgSt und SrO₂/Al/MgSt mit jeweils 5 %, 7,5 % und 10 % Binderanteil untersucht. Die Auswertung der Messergebnisse (z.B. Enthalpieänderung) erfolgte durch die Gerätesoftware.

3.7 Thermische Alterung

Die Gemische CaO₂/pSi, Li₂O₂/Mg, SrO₂/Al und SrO₂/Zr, mit jeweils 5 % MgSt

als Bindemittel, wurden zu Pellets verarbeitet und einer simulierten Alterung unterzogen (vgl. Bekhouche et al., 2021; STANAG, 2007). Für die Herstellung der Gemische wurden die im Kapitel 3.2 bereits aufgeführten Einwaagen verwendet. Es wurden sowohl Pellets als auch die pyrotechnischen Gemische in Pulverform thermisch gealtert. Die Pellets wurden hinsichtlich ihrer Brenndauer untersucht, während die Gemische in Pulverform für weitere Untersuchungen mittels Ramanspektroskopie sowie der Ermittlung des Verpuffungspunktes verwendet wurden. Der Umweltsimulationsschrank Binder APT.Line™ (E3.1.) MKFT 115 wurde für die thermische Alterung verwendet. Die Proben wurden für 11 Tage bei 80°C eingelagert (vgl. Chalghoum et al., 2024; Department of Defense, 2019). Die thermische Alterung wurde zudem bei Umgebungsluftfeuchtigkeit durchgeführt (30 – 50 %). Eine Temperaturwechselbelastung wurde nicht verwendet, da die MIL-STD-810H auf bekannte Probleme bei der Verwendung von Pellets hinweist (vgl. Department of Defense, 2019).

3.8 Raman Spektroskopie

Die spektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit dem mobilen Raman Spektrometer Pendar X10. Es wurden die Peroxide CaO_2 , Li_2O_2 und SrO_2 mittels Raman Spektroskopie sowie die Reaktionsprodukte der Gemische $\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ und $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ untersucht. Dabei sollte ermittelt werden, ob Rückstände der Peroxide in den Reaktionsprodukten detektierbar sind. Zudem wurden die Gemische $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$, $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$, $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ und $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ sowohl vor als auch nach der thermischen Alterung untersucht, um zu ermitteln, ob Alterungsprozesse mittels der Ramanspektroskopie nachweisbar sind. Abschließend fand eine Untersuchung der beiden verwendeten Siliziumpulver statt. Hierbei sollte ermittelt werden, ob es sich bei dem pSi Pulver um, wie durch den Lieferanten angegeben, amorphes Silizium handelt.

Die verwendete Wellenlänge des Lasers lag bei 830 nm und die Proben wurden zur Messung auf einem Objektträger ca. 30 cm von dem Spektrometer entfernt platziert. Während die Wellenlänge des Lasers mit 830 nm angegeben war, verwendete das Gerät zwei Laser, welche jeweils eine geringfügig unterschiedliche Wellenlänge besaßen (keine genauen Angaben zu den beiden Wellenlängen). Beide Spektren wurden vom Gerät aufgenommen und genutzt um mögli-

che Fluoreszenzinterferenzen zu beseitigen. Die aufgenommen Raman-Spektren, welche durch die verschiedenen Wellenlängen leicht verschoben waren, wurden von einander subtrahiert. Das Ergebnis war ein Differenz-Spektrum ohne Fluoreszenz, da diese weniger stark auf die Veränderung der Wellenlänge reagiert als die Raman-Streuung. Der Versuchsaufbau ist der Abbildung 23 zu entnehmen.

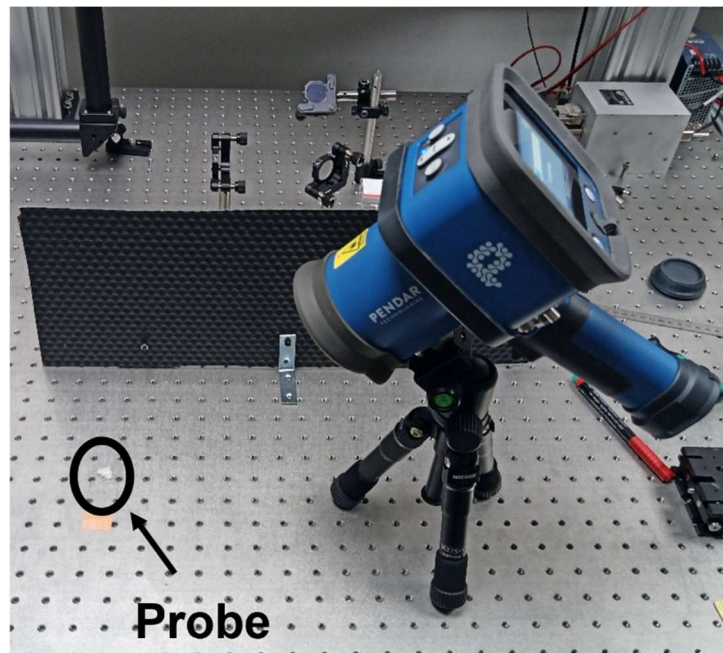


Abbildung 23: Versuchsaufbau zur Ramanspektroskopie

3.9 Untersuchung der Siliziumpulver

Zur Ermittlung von Unterschieden der verwendeten Siliziumpulver Si (schwarzes, reflektierendes Pulver) und pSi (braunes, mattes Pulver), wurden beide Stoffe, abgesehen von der Ramanspektroskopie, sowohl einer Oberflächenbestimmung als auch einer Korngrößenanalyse unterzogen. Dies war notwendig, da der Lieferant des pSi Pulvers die verwendete Chemikalie in seinem Katalog zwar als porös deklariert hat, auf dem Gebinde wurde das Pulver jedoch als „amorphes Silizium“ beschrieben. Für eine klare Zuordnung der beiden Pulver wurde der Begriff pSi im Rahmen dieser Arbeit beibehalten.

3.9.1 Oberflächenbestimmung

Die Bestimmung der Oberfläche der beiden Siliziumpulver wurde am Monosorb Rapid Surface Area Analyzer von Quantachrome Instruments durchgeführt. Als

Adsorptiv kam Stickstoff zum Einsatz, während die beiden Siliziumpulver Si ($m = 0,0191 \text{ g}$) und pSi ($m = 0,0185 \text{ g}$) als Adsorbens verwendet wurden. Dabei wurde der Stickstoff im Probegefäß mittels Kühlfalle auf -196 °C abgekühlt. Die gemessene Oberfläche resultierte aus dem desorbierten Stickstoff, nach dem das Probegefäß erhitzt wurde. Es wurde eine Dreifachbestimmung der Oberfläche durchgeführt und abschließend die Oberfläche in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ berechnet.

3.9.2 Korngrößenanalyse

Zur Ermittlung der Korngrößenverteilung beider Siliziumpulver wurde der BLUEWAVE Particle Size Analyser von Microtrac verwendet. Die Korngrößenbestimmung erfolgte mittels der lasergranulometrischen Messung eingesetzter Pulverpartikel. Dabei konnten Korngrößen $0,01$ bis $2800 \text{ }\mu\text{m}$ detektiert werden. Als Dispersionsmedium wurde Wasser verwendet. Hierfür wurde eine geringe Probemenge in die Dispergiereinheit des Messgeräts gegeben, bis die nötige Verdunklung zur Bestimmung der Korngrößenverteilung erreicht wurde (Anzeige am Messgerät).

3.10 Ermittlung der Druckänderung bei der Verbrennung von Pellets

Zur Ermittlung der bei der Auslösung des Brückenanzünders entstehenden Druckänderung wurde eine Druckbombe (rostfreier Stahl V2A, $V = 3,4 \text{ mL}$) mit einem piezoelektrischen Drucksensor S112A21 (PCB Piezotronics, maximal messbare Druckänderung: $13,8 \text{ Bar}$) verwendet. Der Hohlraum der Druckbombe hatte dabei eine Höhe von $85,22 \text{ mm}$ und einen Durchmesser von $7,13 \text{ mm}$. Die verwendeten Brückenanzünder wurden mit einem Stopfen versehen, um mögliche Druckentweichung so gering wie möglich zu halten. Die geometrischen Abmessungen der Druckbombe sind ähnlich denen von Sprengkapseln. Die Druckbombe ist unter Abbildung 24 dargestellt.



Abbildung 24: Druckbombe mit einem piezoelektrischen Druckaufnehmer und einem bereits eingesetzten Brückenanzünder

1. Zünddrähte der Brückenanzünder
2. Druckbombe
3. Piezoelektrischer Drucksensor

Zunächst wurde die von den verwendeten Brückenanzündern entstehende Druckänderung ermittelt. Hierfür werden 10 Brückenanzünder untersucht. Zusätzlich wurden Pellets des Gemisches $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ mit 5 % und mit 10 % des Bindemittels untersucht. Dazu wurden die hergestellten Pellets direkt in die Druckbombe gelegt, mittels des Brückenanzünders zur Umsetzung gebracht und die daraus resultierende Druckänderung ermittelt.

4 Ergebnisse und Auswertung

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche ausgewertet. Zur Darstellung einiger Messergebnisse wurden Python-Skripte geschrieben, welche dem Anhang zu entnehmen sind (Anhang: Python-Skripte).

4.1 Ergebnisse der Ermittlung von Verzugszeiten

Die Ergebnisse der Vorversuche sowie der eigentlichen Versuche zur Bestimmung der Verzögerungszeiten bzw. der Brenndauer der verwendeten pyrotechnischen Verzögerungspellets sind in den folgenden Unterkapiteln dargestellt.

4.1.1 Ermittlung der Messabweichung des Versuchsaufbaus

Bei der Auswertung der Verzögerungszeiten wurde jeweils das erste Signalmaximum der jeweiligen Signale als Start und Endpunkt der Messung verwendet. Abbildung 25 stellt die Ergebnisse der Messung mit einer Verzögerung von 1 ms dar.

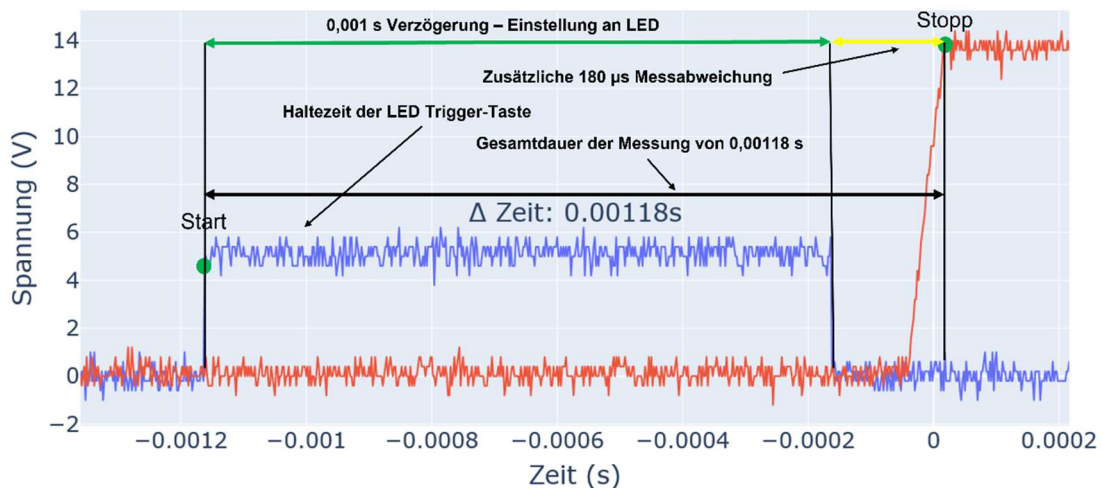


Abbildung 25: Messung mit LED bei 1 ms Verzögerung mit für die Versuche verwendeter Empfindlichkeit

Das Auslösen der LED sowie das Empfangen des Lichtimpulses durch die Photodiode sind in der obigen Abbildung durch die Punkte Start und Stopp dargestellt. Die Länge der blauen Kurve ist dabei nicht relevant, da es sich hierbei um die Haltedauer des LED-Triggers handelt. Der eingestellte Auslöseverzögerung der LED betrug dabei 1 ms (grüner Pfeil). Die tatsächlich gemessene Zeit (Δ Zeit)

zwischen dem Auslösen der LED und dem gemessenen Signal am Oszilloskop betrug 1,18 ms (schwarzer Pfeil). Die Differenz aus dem schwarzen und grünem Pfeil beträgt 180 μ s (gelber Pfeil). Abbildung 26 stellt die Messung mit einer, an der LED eingestellten, Verzögerung von 5 ms dar.

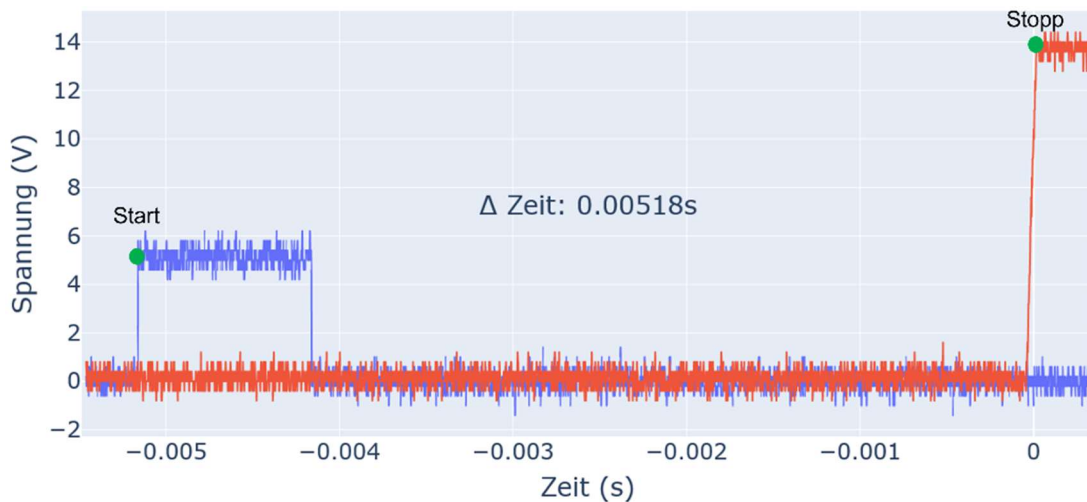


Abbildung 26: Messung mit LED bei 5 ms Verzögerung bei gleicher Empfindlichkeit wie bei der Versuchsdurchführung

Die tatsächlich gemessene Zeit lag hier bei 5,18 ms. Daraus ergibt sich wieder eine um 180 μ s längere Messung. In den weiteren Versuchen wurde die Empfindlichkeit der Photodiode erhöht, um zu ermitteln ob sich dabei die Messabweichung verändert. Abbildung 27 stellt dabei die Messung mit einer eingestellten Verzögerung von 1 ms dar.

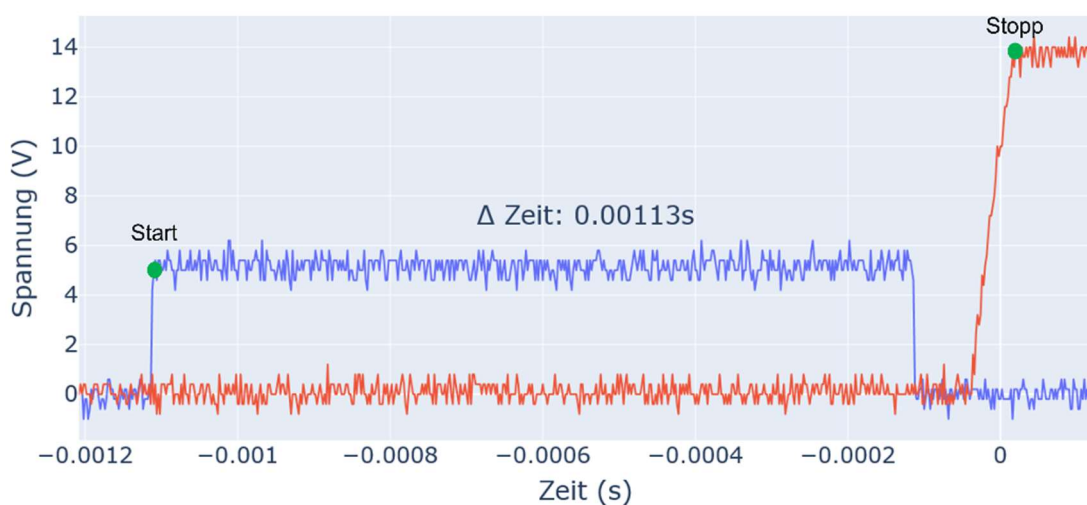


Abbildung 27: Messung mit LED bei 1 ms Verzögerung mit höher Empfindlichkeit als bei der Versuchsdurchführung

Bei einer höheren Empfindlichkeit der Photodiode kam es bei der Messung zu

geringeren Abweichungen. Für die Messung mit 1 ms Betrug die gemessene Zeit 1,13 ms. Die Messabweichung hat sich somit von 180 μs auf 130 μs verringert und ist entsprechend um 50 μs geringer. Abbildung 28 stellt die Messung mit einer eingestellten Verzögerung von 5 ms dar.

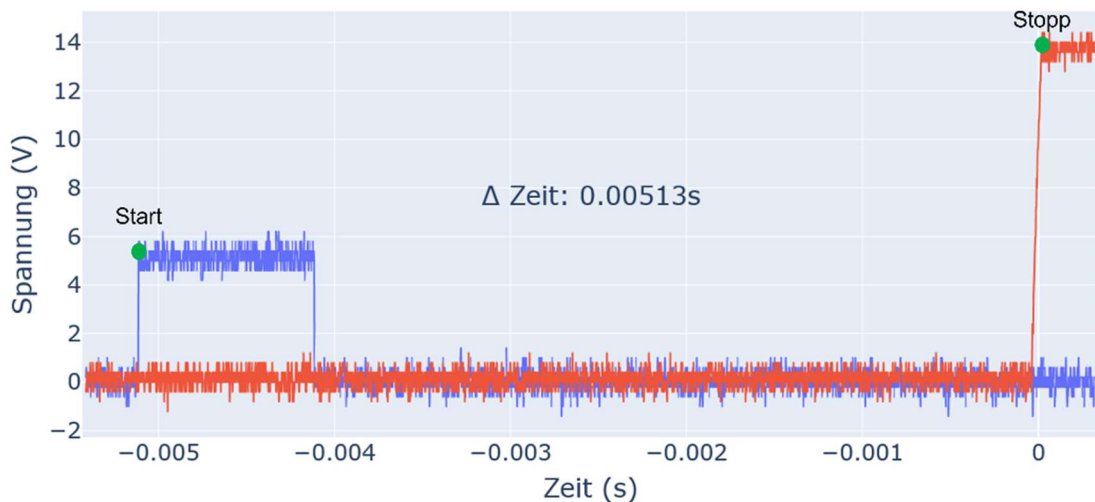


Abbildung 28: Messung mit LED bei 5 ms Verzögerung mit höher Empfindlichkeit als bei der Versuchsdurchführung

Die gemessene Zeit lag hierbei bei 5,13 ms. Somit ergibt sich auch für diesen Versuch eine Abweichung von 130 μs , welche 50 μs geringer ausfällt, als bei den verwendeten Einstellungen zur Ermittlung der Brenndauer von Pellets.

4.1.2 Ermittlung der Verzögerungszeit der Brückenanzünder

Die Ermittlung der Verzögerungszeit der verwendeten Brückenanzünder ist exemplarisch unter Abbildung 29 dargestellt.

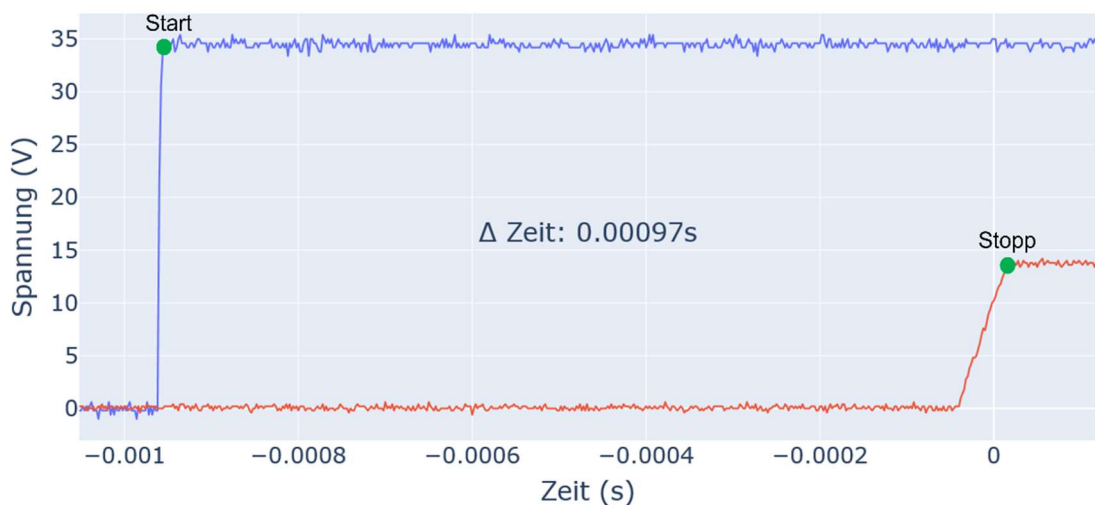


Abbildung 29: Ermittlung der Zündverzugszeit des Brückenanzünders SO7A

Die Zeit zwischen dem Auslösen des Brückenanzünders und dem von der Photodiode detektierten Lichtimpuls lag bei dem dargestellten Versuch bei $970\ \mu\text{s}$. Eine Übersicht der gesamten Messreihe ist unter Abbildung 30 dargestellt.

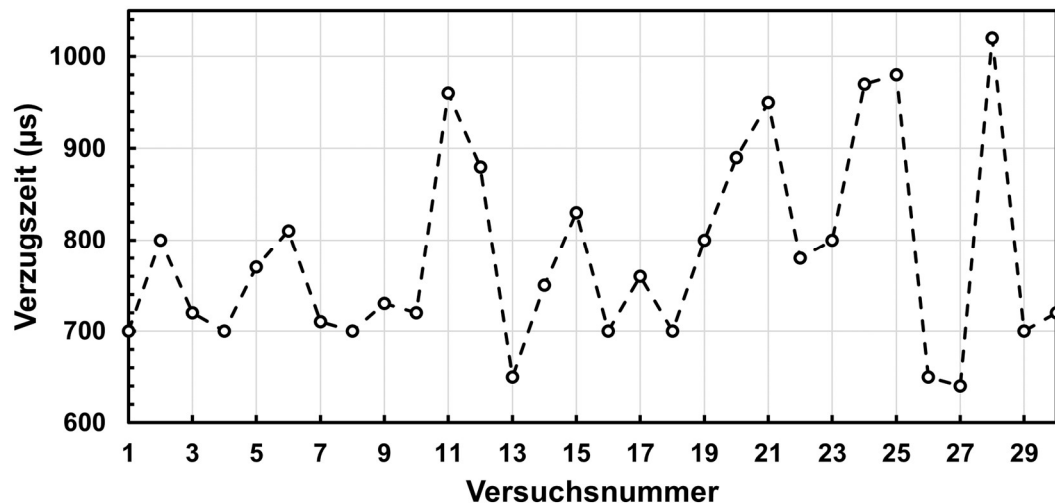


Abbildung 30: Ergebnisse der gesamten Versuchsreihe zur Ermittlung der Zündverzugszeit des Brückenanzünders SO7A

Die Brückenanzünder weisen eine Schwankung zwischen $640 - 1020\ \mu\text{s}$ auf. Im Mittelwert liegen die Brückenanzünder bei $783 \pm 105\ \mu\text{s}$.

4.1.3 Ermittlung der Brenndauer bzw. Verbrennungsrate

Im Folgenden ist davon auszugehen, dass der Durchmesser der verwendeten Pellets bei $4,04\ \text{mm}$ lag. Falls für die Versuche Pellets eines kleineren Durchmessers verwendet wurden, ist dies in den entsprechenden Abschnitten vermerkt. Es gilt zu beachten, dass die Skalierung der Ordinatenachse bei den jeweiligen Versuchen unterschiedlich sein kann. Für Pellets, die nur durch mehrfachen Beschuss mit den Brückenanzündern zur Umsetzung gebracht werden konnten, ist dies explizit in den einzelnen Versuchen erläutert.

4.1.3.1 CaO_2 Versuche

CaO_2/Al Pellets konnten mittels Brückenanzünder zur Umsetzung gebracht werden, jedoch erfolgte keine Entzündung des zweiten Pellets. Die Brenndauer der einzelnen Pellets wurde nicht bestimmt. Die Ergebnisse der Ermittlung der Brenndauer von CaO_2/Mg Pellets mit MgSt als Binder wird exemplarisch unter Abbildung 31 dargestellt.

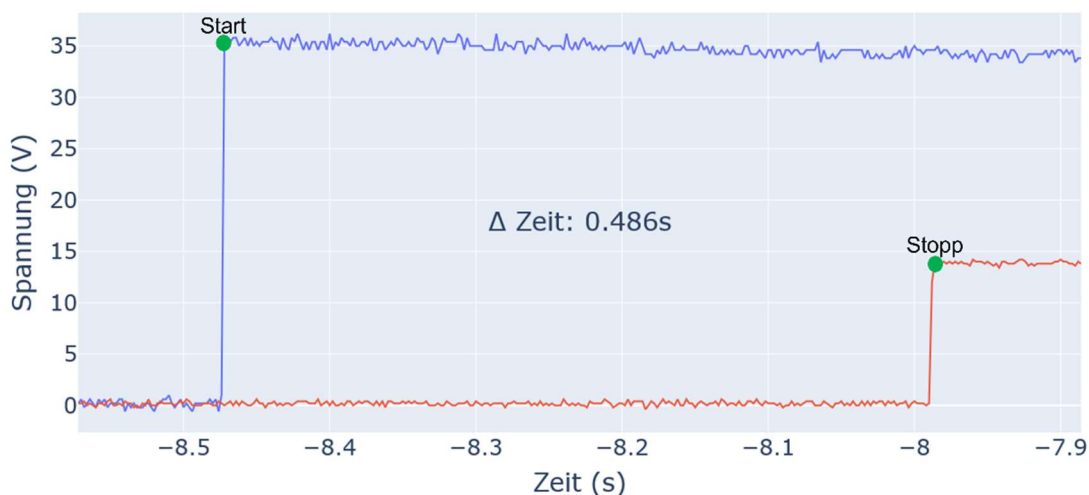


Abbildung 31: Ermittlung der Brenndauer von CaO_2/Mg Pellets mit MgSt als Bindemittel

Die Zeit zwischen dem Auslösen des Brückenanzünders und dem detektierten Lichtimpuls lag im oben dargestellten Versuch bei 486 ms. Die Ergebnisse der Bestimmung der Brenndauer, des Gewichts und der Höhe der Pellets sind exemplarisch in Tabelle 10 und Tabelle 11 aufgeführt. Alle weiteren Tabellen sind bei Bedarf dem Anhang (Ergebnisse der Brenndauer) zu entnehmen.

Tabelle 10: Ergebnisse der CaO_2/Mg Versuche mit MgSt als Bindemittel

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,89	79	3,82	76	345,1	22,4
2	3,85	78	3,75	74	486,0	15,6
3	4,20	85	4,01	82	598,9	13,7
4	4,04	83	4,05	82	479,3	16,9
5	4,19	85	4,30	86	317,0	26,8
6	3,70	76	3,63	74	327,2	22,4
7	4,36	85	4,21	84	553,4	15,5
8	4,12	85	3,78	76	447,0	17,7
9	4,32	87	3,78	76	539,1	15,0
10	3,75	72	4,26	84	353,3	21,6

Die Höhe der Pellets schwankte zwischen 3,63 mm und 4,36 mm, wobei das Pelletgewicht zwischen 72 mg und 87 mg lag. Daraus ergibt sich eine Pelletdichte von $0,76 \text{ mg mm}^{-3}$ – $0,80 \text{ mg mm}^{-3}$. Folglich wiesen die Pellets zwischen 29 % und 31 % der TMD auf. Die Pellets wiesen eine durchschnittliche Brenndauer von $444,5 \pm 97,9 \text{ ms}$, mit einem Minimum bei 317,0 ms und einem Maximum bei 598,9 ms, auf. Die wiederholten Versuche zur Reproduzierbarkeit sind unter Tabelle 11 gelistet.

Tabelle 11: Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit der CaO_2/Mg Versuche mit MgSt als Bindemittel

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,07	90	4,10	93	507,0	16,1
2	4,29	97	4,23	95	424,6	20,1
3	4,28	93	4,29	95	397,1	21,6
4	4,12	89	4,15	91	389,2	21,2
5	4,06	88	4,21	93	680,0	12,2
6	4,30	98	4,27	97	567,2	15,1
7	4,02	88	4,15	89	402,8	20,3
8	4,13	93	4,12	91	313,2	26,3
9	4,08	89	4,03	87	338,5	24,0
10	4,15	90	3,93	81	441,5	18,3

Bei dem Wiederholungsversuch schwankte die Höhe der Pellets zwischen 3,94 mm und 4,30 mm, hier lag das Pelletgewicht zwischen 81 und 98 mg. Daraus ergibt sich eine Pelletdichte zwischen $0,80$ und $0,89 \text{ mg mm}^{-3}$. Hieraus folgt, dass die Pellets zwischen 31 % und 34 % der TMD erreicht haben. Die Brenndauer der Pellets liegt im Durchschnitt bei 446,1 ms mit einem Minimum bei 313,2 ms und einem Maximum bei 680,0 ms. Die Standardabweichung lag bei 105,0 ms. Im direkten Vergleich zum ersten Versuch ist eine leicht erhöhte Pelletdichte der Pellets feststellbar.

Da bei der Betrachtung der Brenndauer die Länge der Pellets nicht berücksichtigt wird, die Länge des Verzögerungssatzes jedoch eine wesentliche Rolle in seiner Brenndauer spielt, wurde für die Vergleichbarkeit sowie graphische Darstellung der Ergebnisse die Verbrennungsrate in mm s^{-1} verwendet.

Eine grafische Darstellung der ermittelten Verbrennungsraten beider Versuche ist der Abbildung 32 zu entnehmen.

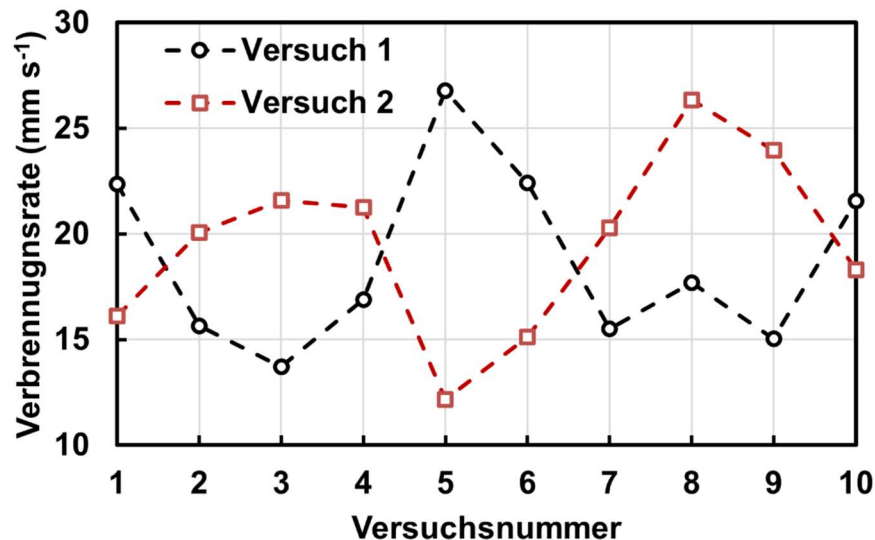
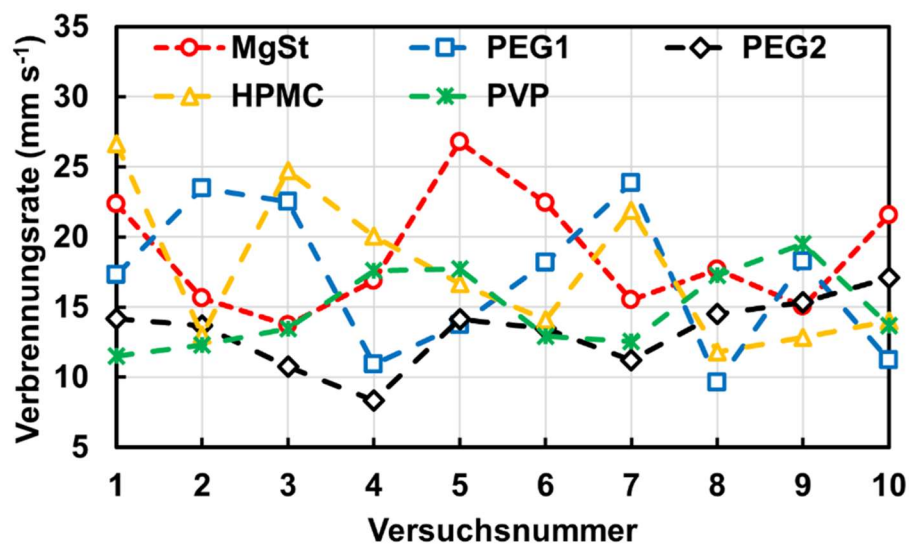


Abbildung 32: Verbrennungsraten der beiden Versuche mit $\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Pellets (schwarz: Versuchsreihe 1 und rot: Versuchsreihe 2)

Die aus den Ergebnissen der Tabelle 10 resultierenden Verbrennungsraten lagen im Durchschnitt bei $18,8 \pm 4,0 \text{ mm s}^{-1}$ (Min. $13,7 \text{ mm s}^{-1}$ und Max. $26,8 \text{ mm s}^{-1}$). Die Ergebnisse des wiederholten Versuches zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit der $\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Versuche, führten zu einer durchschnittlichen Verbrennungsrate von $19,5 \pm 4,0 \text{ mm s}^{-1}$ (Min. $12,2 \text{ mm s}^{-1}$ und Max. $26,3 \text{ mm s}^{-1}$).

Im Weiteren wird die TMD als der prozentuale Anteil der maximalen theoretischen Dichte angegeben (%-TMD). Die ermittelten Brenndauern sind dem Fließtext oder dem Anhang (Ermittlung der Brenndauer) zu entnehmen, während die Mittelwerte und Standardabweichungen der Verbrennungsraten in den entsprechenden Abbildungen aufgeführt werden.

Die Verbrennungsraten der Versuche mit den verschiedenen Bindemitteln sind unter Abbildung 33 dargestellt.



Verbrennungsrate HPMC [mm s ⁻¹]		Verbrennungsrate PEG1 [mm s ⁻¹]	
Mittelwert	17,6	Mittelwert	16,9
Standardabweichung	5,1	Standardabweichung	5,1
Verbrennungsrate MgSt [mm s ⁻¹]		Verbrennungsrate PEG2 [mm s ⁻¹]	
Mittelwert	19,5	Mittelwert	13,3
Standardabweichung	4,0	Standardabweichung	2,4
Verbrennungsrate PVP [mm s ⁻¹]			
Mittelwert		2,5	
Standardabweichung		0,1	

Abbildung 33: Verbrennungsraten de CaO₂/Mg/Binder Versuche (rot: MgSt, blau: PEG1, schwarz: PEG2, gelb: HPMC und grün: PVP als Binder)

CaO₂/Mg Pellets mit HPMC als Bindemittel hatten eine durchschnittliche Brenndauer von $511,4 \pm 137,1$ ms mit einem Minimum von 306,3 ms und einem Maximum von 728,1 ms. Die Pellets erzielten dabei eine %-TMD zwischen 30 % und 34 %. Im Vergleich wurde eine etwas langsamere Verbrennungsrate als mit MgSt erzielt.

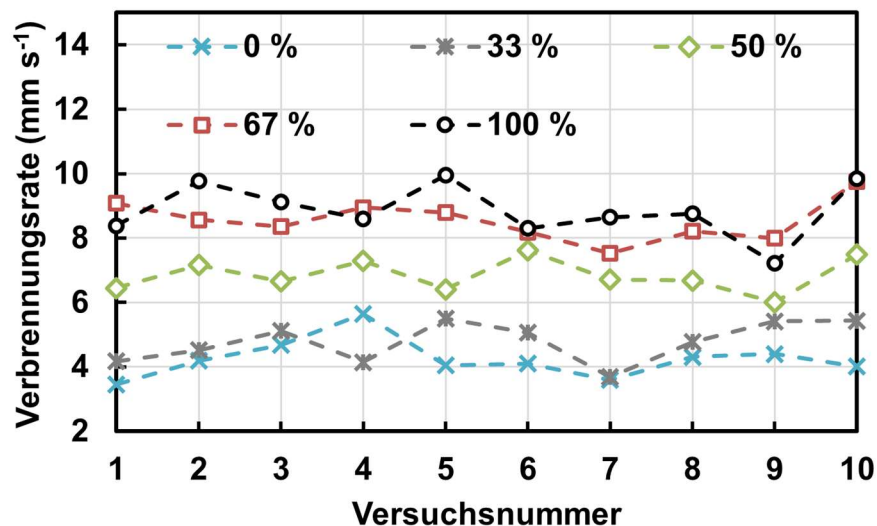
Die CaO₂/Mg Pellets mit PEG1 als Bindemittel hatten eine durchschnittliche Brenndauer von $538,9 \pm 171,9$ ms, mit einem Minimum bei 352,2 ms und einem Maximum bei 847,5 ms. Die von den Pellets erreichte %-TMD lag dabei zwischen 32 % und 34 %. Auch hier liegt die Verbrennungsrate unter der Geschwindigkeit der MgSt Versuche.

CaO₂/Mg Pellets mit PEG2 als Bindemittel hatten eine durchschnittliche Brenndauer von $650,7 \pm 137,4$ ms, mit einem Minimum bei 478,1 ms und einem Ma-

ximum bei 961,9 ms. Es wurde eine %-TMD zwischen 33 % und 34 % erzielt. Hier fällt eine deutliche Verringerung der Verbrennungsrate im Vergleich zu den vorherigen Versuchen auf.

Abschließend wiesen CaO_2/Mg Pellets mit PVP als Bindemittel eine durchschnittliche Brenndauer von $568,0 \pm 98,1$ ms mit einem Minimum von 426,2 ms und meiner Maximum von 699,1 ms auf. Die %-TMD lag bei diesen Versuchen zwischen 31 % und 33 %. Auch hier liegt die Verbrennungsrate unter den Ergebnissen mit MgSt als Bindemittel, diese fällt jedoch höher aus als bei den Versuchen mit PEG2.

Die Verbrennungsrate der Versuche mit Calciumperoxid und Silizium, unter Verwendung von unterschiedlichen Gehalten der beiden Siliziumpulver sind unter Abbildung 34 dargestellt.



Verbrennungsrate 0 %	[mm s⁻¹]	Verbrennungsrate 33 %	[mm s⁻¹]
Mittelwert	4,3	Mittelwert	4,8
Standardabweichung	0,8	Standardabweichung	0,6
Verbrennungsrate 50 %	[mm s⁻¹]	Verbrennungsrate 67 %	[mm s⁻¹]
Mittelwert	6,8	Mittelwert	8,5
Standardabweichung	0,5	Standardabweichung	0,6
Verbrennungsrate 100 %	[mm s⁻¹]		
Mittelwert	8,9		
Standardabweichung	0,8		

Abbildung 34: Verbrennungsrate der $\text{CaO}_2/\text{Si}/\text{MgSt}$ Versuche mit verschiedenen Anteilen an Si und pSi (blau 0 % pSi, grau: 33 % pSi, grün: 50 % pSi, rot: 67 % pSi und Schwarz 100 % pSi)

CaO₂/Si/MgSt Pellets mit 0 % pSi Pulver und 100 % Si Pulver als Brennstoff erzielten eine durchschnittliche Brenndauer von $1,8 \pm 0,3$ s wobei das Minimum bei 1,2 s und das Maximum bei 2,2 s lag. Die Pellets erzielten dabei eine %-TMD zwischen 29 % und 31 %.

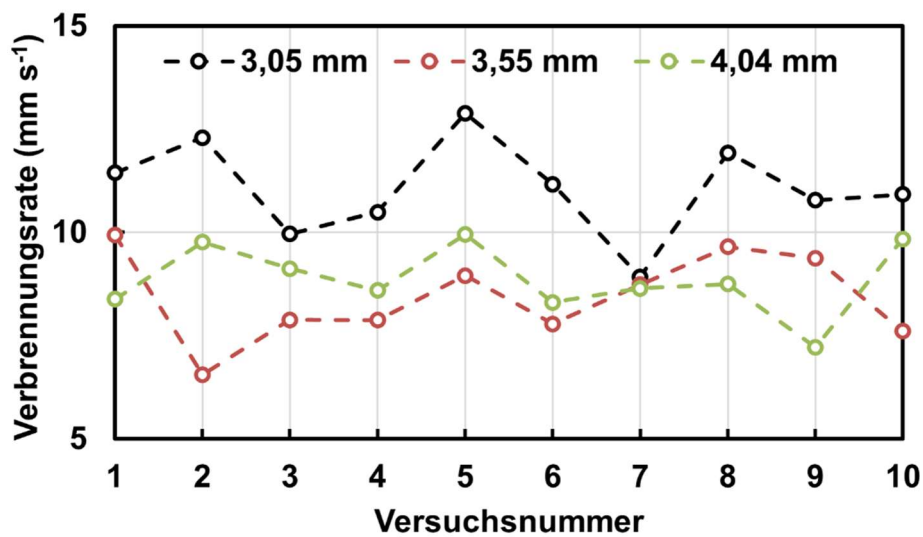
Die CaO₂/Si/MgSt Pellets, bestehend aus einem Gemisch von 33 % pSi und 67 % Si, erzielten eine durchschnittliche Brenndauer von $1,7 \pm 0,2$ s, mit einem Minimum von 1,4 s sowie einem Maximum von 2,2 s. Die Pellets erzielten eine %-TMD im Bereich zwischen 28 % und 31 %. Hier ist die Verbrennungsrate ähnlich wie bei den Versuchen, welche nur das kristalline Silizium verwendeten.

Für die CaO₂/Si/MgSt Pellets, bestehend aus 50 % pSi und 50 % Si, wurde die durchschnittliche Brenndauer von $1,2 \pm 0,1$ s ermittelt, wobei das Minimum bei 1,1 s und das Maximum bei 1,4 s lag. Die %-TMD dieser Pellets befand sich zwischen 31 % und 33 %. Die Verbrennungsrate liegt zwischen den Gemischen die 100 % des respektiven Siliziumpulver verwendeten.

Weiterhin erzielten CaO₂/Si/MgSt Pellets, bestehend aus 67 % pSi und 33 % Si als Brennstoff, eine durchschnittliche Brenndauer von $995,5 \pm 61,6$ ms. Das Minimum lag hier bei 861,0 ms und das Maximum bei 1087,0 ms. Die Pellets erzielten eine %-TMD zwischen 26 % und 31 %.

Abschließend führten die CaO₂/Si/MgSt Pellets mit 100 % pSi als Brennstoff zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $870,1 \pm 77,5$ ms, mit einem Minimum von 762,4 ms und einem Maximum von 1032,2 ms. Die %-TMD der Pellets lag dabei zwischen 28 % und 31 %. Hier ist die Verbrennungsrate etwas mehr als doppelt so hoch wie bei den Versuchen mit dem kristallinen Silizium und sehr nah an den Ergebnissen mit 67 % pSi als Brennstoff.

Die Verbrennungsraten der CaO₂/pSi/MgSt Versuche mit verschiedenen Hülsendurchmessern sind der Abbildung 35 zu entnehmen. Dabei wurde der Versuch mit CaO₂/Si/MgSt mit 100 % pSi in der Abbildung noch einmal dargestellt, um eine bessere Übersicht und Vergleichbarkeit der Versuche zu ermöglichen. Die Ergebnisse werden im Folgenden jedoch nicht noch einmal beschrieben.



Verbrennungsrate 3,05 mm [mm s ⁻¹]		Verbrennungsrate 3,55 mm [mm s ⁻¹]	
Mittelwert	11,1	Mittelwert	8,4
Standardabweichung	1,1	Standardabweichung	1,0
Verbrennungsrate 4,04 mm [mm s ⁻¹]			
Mittelwert	8,9		
Standardabweichung	0,8		

Abbildung 35: Verbrennungsrate der CaO₂/pSi/MgSt Versuche mit verschiedenen Pelletdurchmessern (schwarz: 3,05 mm, rot: 3,55 mm und grün 4,04 mm)

Die Brenndauer der CaO₂/pSi/MgSt Pellets mit einem Pelletdurchmesser von 3,05 mm betrug im Durchschnitt $825,1 \pm 86,0$ ms mit einem Minimum von 708,8 ms sowie einem Maximum von 1004,0 ms. Daraus ergibt sich eine um $2,6 \text{ mm s}^{-1}$ schnellere Verbrennungsrate als bei den Versuchen mit einem Pelletdurchmesser von 4,04 mm. Die %-TMD der Pellets lag hier zwischen 33 % und 37 %.

Für die Pellets mit einem Durchmesser von 3,55 mm wurde eine durchschnittliche Brenndauer von $1003,0 \pm 132,3$ ms, mit einem Minimum von 846,8 ms und einem Maximum von 1286,0 ms ermittelt. Die Pellets erzielten eine %-TMD zwischen 34 % und 40 %.

Die Ergebnisse der CaO₂/pSi/MgSt Versuche, wobei Pellets in der V2A-Hülse nachverpresst wurden, sowie die Versuche mit den Pellets lose in der Alu-Hülse sind unter Abbildung 36 dargestellt. Auch hier wurde als Referenz der erste Versuch mit 100 % pSi im Graphen dargestellt, dieser wird jedoch nicht weiter beschrieben.

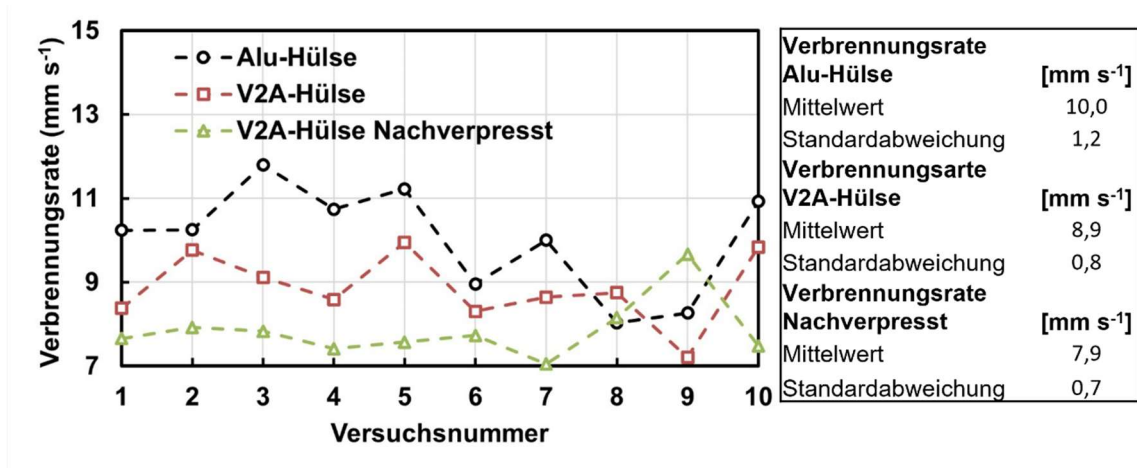


Abbildung 36: Verbrennungsrate der $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Versuche mit Pellets in der V2A Hülse (rot), Pellets in der Alu-Hülse (schwarz) und Pellets Nachverpresst in der V2A Hülse (grün)

$\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Pellets in der Alu-Hülse wiesen eine durchschnittliche Brenndauer von $892,6 \pm 137,1$ ms, mit einem Minimum von 752,8 ms und einem Maximum von 1145,0 ms, auf. Die Verbrennungsrate liegt hier $1,1 \text{ mm s}^{-1}$ höher als bei der Verwendung einer V2A-Hülse. Die Pellets hatten dabei eine %-TMD zwischen 35 % und 40 %.

Das Nachverpressen der Pellets in die Hülse (grüne Ergebnisse in Abbildung 36) führte zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $940,4 \pm 75,2$ ms, mit einem Minimum bei 745,8 ms sowie einem Maximum bei 1040,0 ms. Das Nachverpressen der Pellets in die V2A-Hülse führte zu einer %-TMD zwischen 37 % und 41 %. Hier liegt die Verbrennungsrate unter der von losen Pellets in der V2A- sowie Alu-Hülse.

Die Verbrennungsraten der Versuche mit Calciumperoxid und pSi nach thermischer Alterung sind unter Abbildung 37 dargestellt.

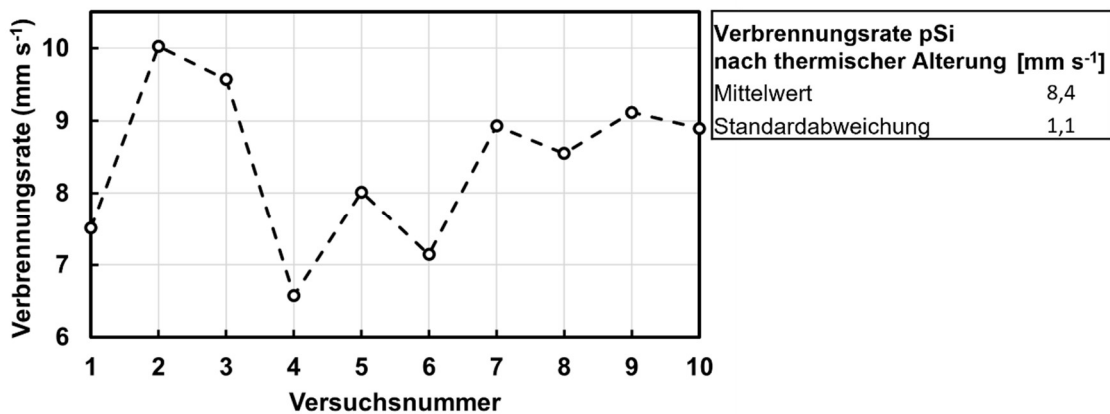


Abbildung 37: Verbrennungsrate der CaO₂/pSi Versuche nach thermischer Alterung

Die thermisch gealterten CaO₂/pSi/MgSt Pellets wiesen eine durchschnittliche Brenndauer von $975,7 \pm 134,1$ ms auf, wobei das Minimum bei 804,0 ms und das Maximum bei 1257,0 ms lag. Die Pellets erzielten dabei eine %-TMD zwischen 35 % und 38 %.

Die Ergebnisse der Verbrennungsratermittlung für das Gemisch aus Calciumperoxid und Calciumsilizid sind unter Abbildung 38 dargestellt.

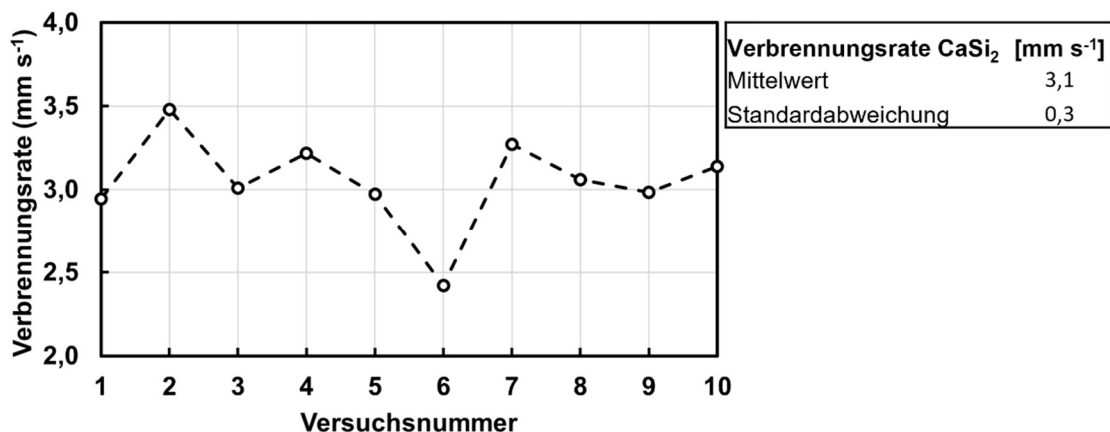


Abbildung 38: Verbrennungsrate der CaO₂/CaSi₂/MgSt Versuche

Die CaO₂/CaSi₂/MgSt Pellets hatten eine durchschnittliche Brenndauer von $2,5 \pm 0,3$ s, mit einem Minimum bei 2,2 s und einem Maximum bei 3,3 s. Die Pellets erzielten dabei eine %-TMD von 30 % bis 32 %.

CaO₂/Ti/MgSt Pellets konnten zwar mittels Brückenanzünder zur Umsetzung gebracht werden, jedoch erfolgte wie bei den Versuchen mit CaO₂/Al/MgSt keine Entzündung des zweiten Pellets. Auch hier wurde auf die Ermittlung der

Brenndauer von einzelnen Pellets verzichtet.

4.1.3.2 Li₂O₂ Versuche

Die Li₂O₂/Al/MgSt Pellets ließen sich, wie bei den CaO₂ Versuchen, zwar mittels des Brückenanzünders zur Umsetzung bringen, das zweite Pellet konnte jedoch nicht entzündet werden. Eine Bestimmung der Brenndauer einzelner Pellets wurde nicht durchgeführt.

Die Li₂O₂/Mg/MgSt Pellets (Korngröße des Peroxids 63 – 100 µm, hergestellt an der Pneumatik Presse) konnten zwar untersucht werden, jedoch wurden die Pellets bei den Versuchsnummern 2, 3, 5 und 8 während der Reaktion zerstört. Es wurden nicht abreagierte Pelletbruchstücke aus der Hülse rausgeschleudert und konnten in naher Umgebung des Versuchsaufbaus gefunden werden. Die Brenndauern wurden dennoch aufgenommen und die daraus resultierenden Verbrennungsraten sind unter Abbildung 39 dargestellt.

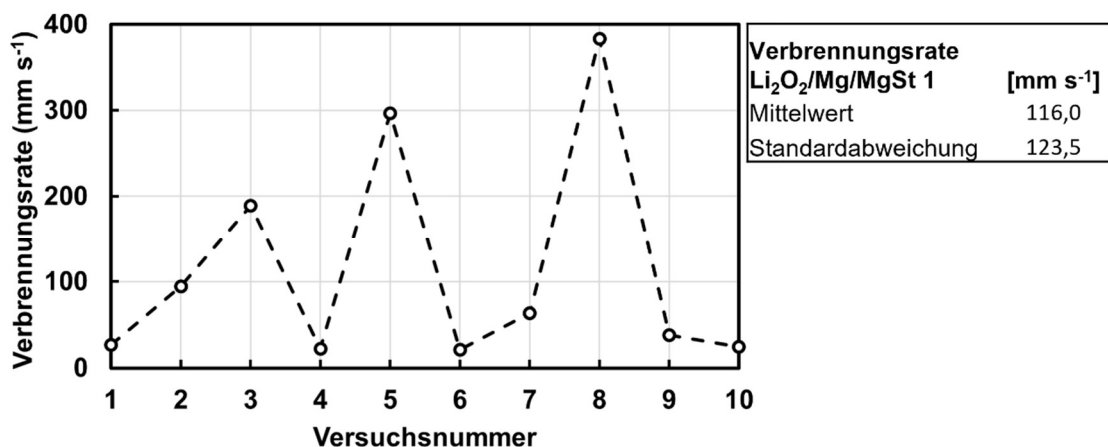


Abbildung 39: Verbrennungsrates der Li₂O₂/Mg/MgSt 1 Versuche an der Pneumatikpresse

Die Li₂O₂/Mg/MgSt 1 Pellets wiesen eine durchschnittliche Brenndauer von $167,5 \pm 120,9$ ms, mit einem Minimum bei 18,0 ms und einem Maximum bei 321,0 ms, auf. Die Pellets erzielten eine %-TMD zwischen 31 % und 34 %.

Die Verbrennungsrates der Versuche mit Lithiumperoxid und Magnesium mit unterschiedlichen Korngrößen (hergestellt an der Tablettenpresse TDP0) sind unter Abbildung 40 dargestellt.

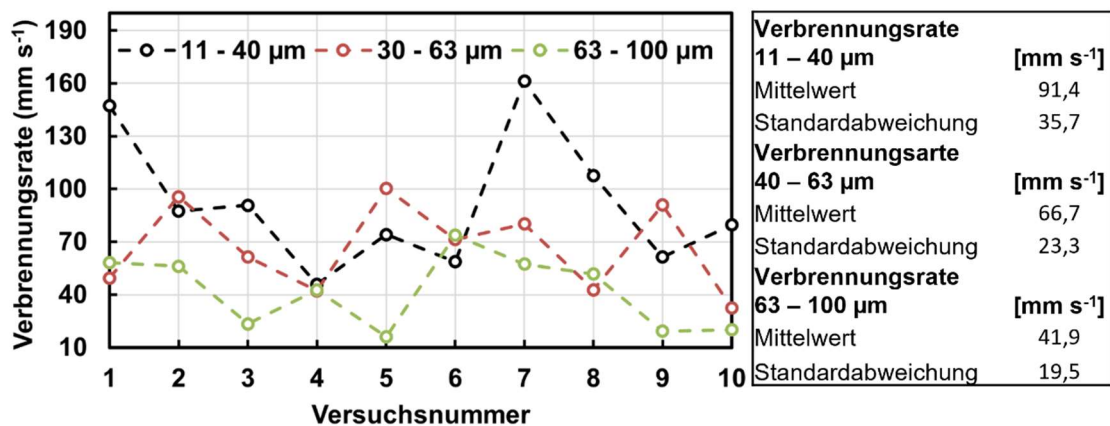


Abbildung 40: Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Versuche mit unterschiedlichen Korngrößenbereichen (schwarz: 11 – 40 µm, rot: 30 – 63 µm und grün: 63 – 100 µm)

Die $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 2 Pellets (Korngröße zwischen 63 µm und 100 µm, hergestellt an der Tablettenpresse) hatten eine durchschnittliche Brenndauer von $186,5 \pm 100,8$ ms, wobei das Minimum bei 86,0 ms und das Maximum bei 368,2 ms lag. Die %-TMD der Pellets lag dabei zwischen 31 % und 35 %.

Die $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 3 Pellets (Korngröße zwischen 40 µm und 63 µm, hergestellt an der Tablettenpresse) führten zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $120,3 \pm 47,9$ ms, mit einem Minimum bei 67,4 ms sowie einem Maximum bei 212,8 ms. Die Pellets erzielten eine %-TMD zwischen 29 % und 37 %. Die Verbrennungsrate ist 59 % höher als bei den Versuchen mit einer Korngröße zwischen 63 µm und 100 µm.

Die $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 4 Pellets (Korngröße zwischen 11 µm und 40 µm, hergestellt an der Tablettenpresse) wiesen eine durchschnittliche Brenndauer von $95,0 \pm 3$ ms, mit einem Minimum von 48,3 ms und einem Maximum von 160,4 ms, auf. Die Pellets erzielten eine %-TMD zwischen 31 % und 34 %. Hier ist die Verbrennungsrate um 37 % höher als bei den Pellets mit einer Korngröße zwischen 40 µm und 63 µm.

Weiterhin wurden die $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 5 Pellets (10 % MgSt als Binder) untersucht. Die Pellets ließen sich zwar mittels eines Brückenanzünders entzünden, erloschen aber zügig nach der Entzündung. Die Ermittlung der Verbrennungsrate bzw. der Brenndauer war somit nicht möglich. Auch die %-TMD wurde hier nicht ermittelt.

Abbildung 41 stellt die Ergebnisse der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Pellets nach der simulierten Alterung dar.

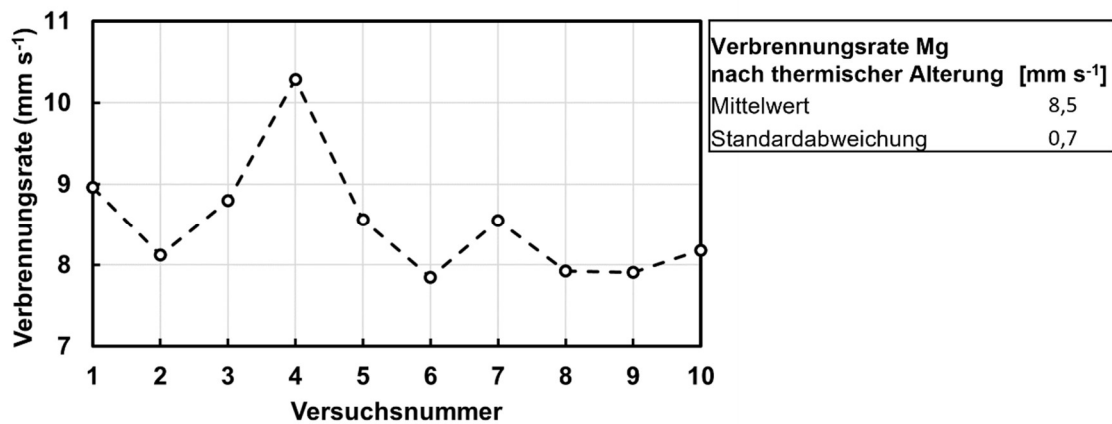


Abbildung 41: Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Pellets mit 5 % Binder nach thermischer Alterung

Thermisch gealterte $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Pellets (5 % Binder) hatten eine durchschnittliche Brenndauer von $992,2 \pm 81,4$ ms, wobei das Minimum bei 817,6 ms und das Maximum bei 1086,0 ms lag. Die Pellets wiesen dabei eine %-TMD zwischen 36 % und 40 % auf.

Die Verbrennungsraten der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}/\text{MgSt}$ Versuche sind unter Abbildung 42 dargestellt.

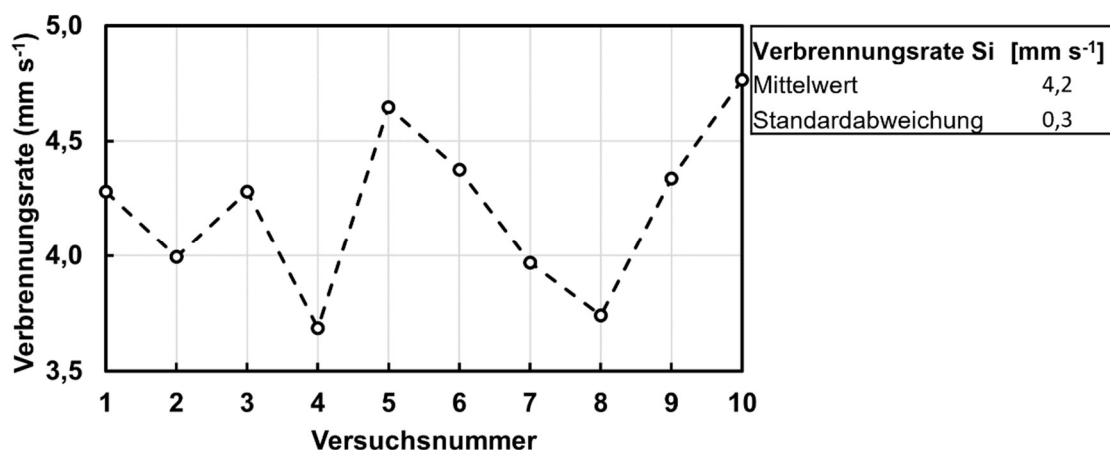


Abbildung 42: Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}/\text{MgSt}$ Versuche

Die $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}/\text{MgSt}$ Pellets wiesen eine durchschnittliche Brenndauer von $2,0 \pm 0,2$ s auf, wobei das Minimum bei 1,7 s und einem Maximum bei 2,4 s lag. Zudem wiesen die Pellets eine %-TMD zwischen 30 % und 35 %.

Die Verbrennungsraten der Pellets bestehend aus Lithiumperoxid und pSi sind unter Abbildung 43 dargestellt.

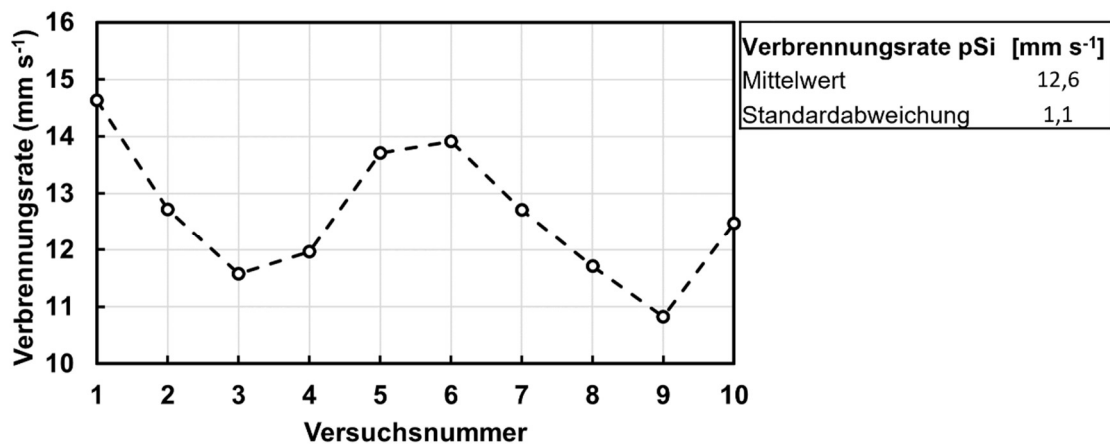


Abbildung 43: Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Versuche

Die $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Pellets erzielten eine durchschnittliche Brenndauer von $648,9 \pm 55,0$ ms, mit einem Minimum von 560,2 ms sowie einem Maximum von 736,4 ms. Weiterhin erzielten die Pellets eine %-TMD zwischen 30 % und 33 %.

Die $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{MgSt}$ Pellets ließen sich zwar mittels des Brückenanzünders zur Umsetzung bringen, konnten jedoch nicht von der Photodiode detektiert werden. Die Detektion durch Erhöhung der Detektorempfindlichkeit war ebenfalls nicht möglich. Somit konnten keine Brenndauern und Verbrennungsraten ermittelt werden.

Die $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Ti}/\text{MgSt}$ Pellets konnten mittels des Brückenanzünders nicht zur Umsetzung gebracht werden. Das Anzünden eines Pellets mittels direkter Flamme war zwar möglich, jedoch war die Reaktion nicht selbsterhaltend und das Pellet erlosch bevor eine vollständige Umsetzung erzielt werden konnte.

Die Verbrennungsrate der Versuche mit Lithiumperoxid und Zirkonium, wobei die Pellets an der Pneumatikpresse hergestellt wurden, ist unter Abbildung 44 dargestellt.

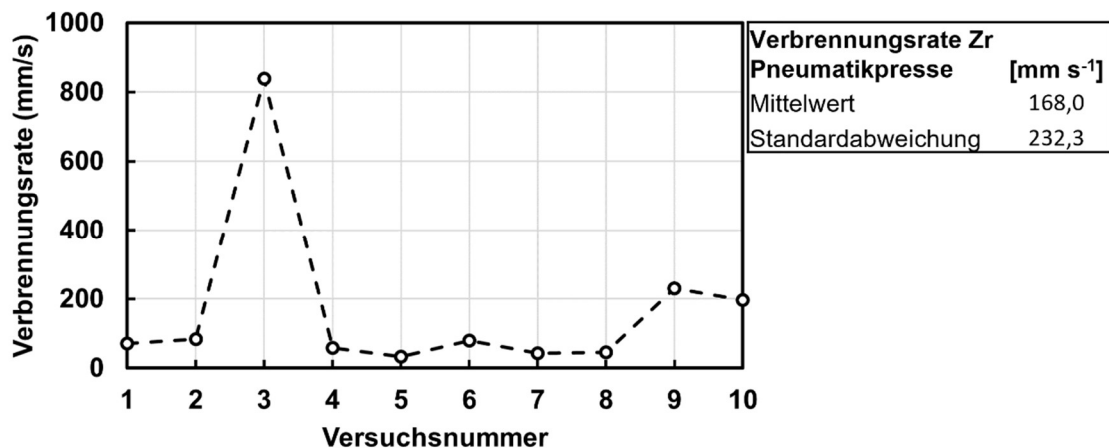


Abbildung 44: Verbrennungsraten der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ 1 Versuche (Pneumatikpresse)

Während sich die and der Pneumatikpresse hergestellten $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ 1 Pellets mittels des Brückenanzünders zur Umsetzung bringen ließen, kam es bei den Versuchen 1, 2, 3, 6, 9 und 10 zur Zerstörung der Pellets während des Verbrennungsvorgangs. Nach der erfolgten Reaktion wurden nicht reagierte Pellerückstände gefunden. Die Ergebnisse sind dadurch verfälscht. Die Pellets wiesen eine %-TMD zwischen 21 % und 23 %.

Der Wiederholungsversuch mit den gleichen Einwaagen, wobei die Pellets an der Tablettenpresse hergestellt wurden, ist unter Abbildung 45 dargestellt.

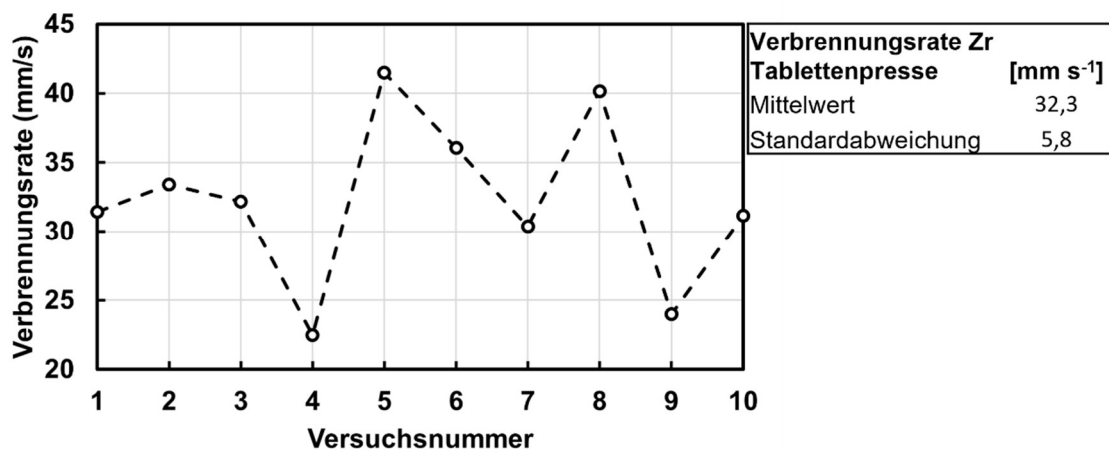


Abbildung 45: Verbrennungsrate der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ 2 Versuche (Tablettenpresse)

Die $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ 2 Pellets (hergestellt an der Tablettenpresse) wiesen eine durchschnittliche Brenndauer von 259,3 ms auf. Dabei lag die Standardabweichung bei 46,7 ms mit einem Minimum bei 197,6 ms und einem Maximum bei

344,2 ms. Daraus folgt eine durchschnittliche Verbrennungsrate von $32,3 \pm 5,8 \text{ mm s}^{-1}$ (Min. $22,5 \text{ mm s}^{-1}$ und Max. $41,5 \text{ mm s}^{-1}$). Dabei erzielten die Pellets eine %-TMD zwischen 24 % und 27 %.

Die Verbrennungsrate der Versuche mit 2 Mol Lithiumperoxid und 1 Mol Zirkonium ist unter Abbildung 46 dargestellt.

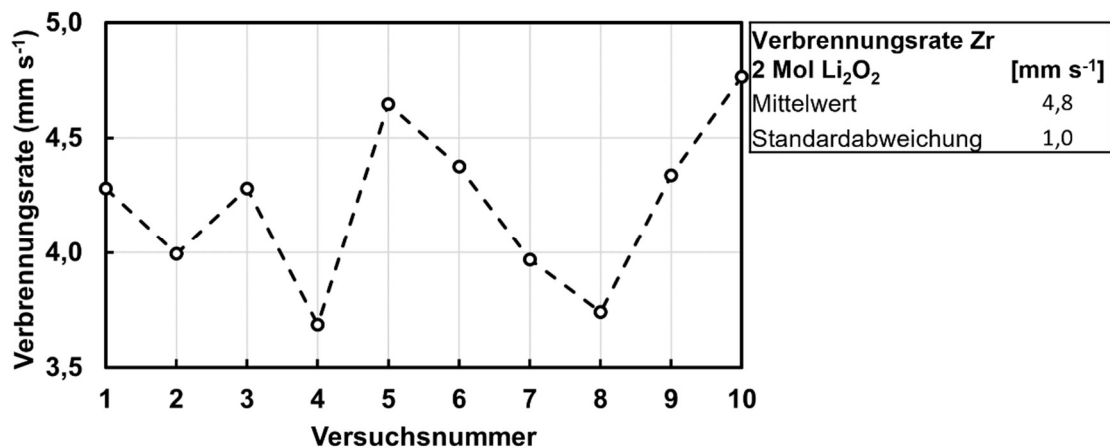
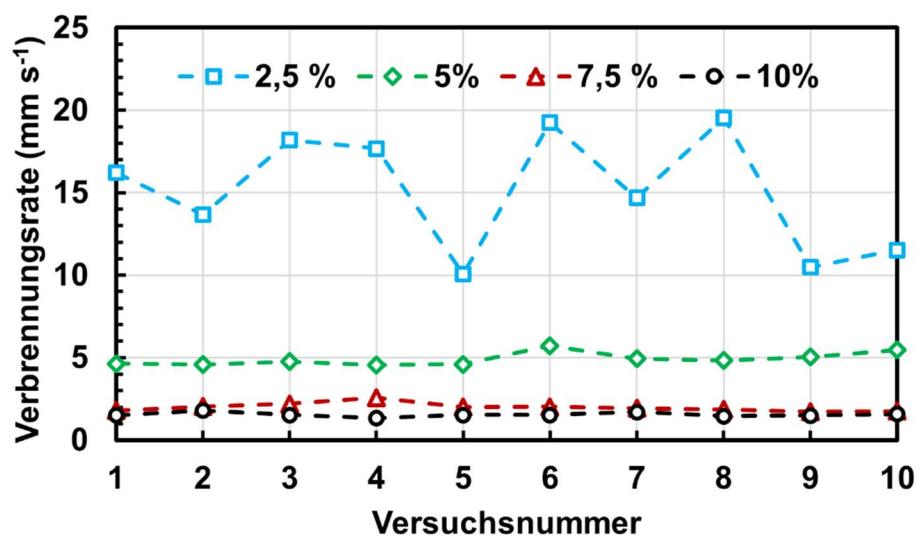


Abbildung 46: Verbrennungsrate der Li₂O₂/Zr/MgSt 3 Versuche

Die Li₂O₂/Zr/MgSt 3 Pellets mit 2 Mol des Peroxids und 1 Mol des Zirkoniums führten zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $1,7 \pm 0,3 \text{ s}$, mit einem Minimum von 1,2 s und einem Maximum von 2,0 s. Die Pellets wiesen dabei eine %-TMD zwischen 21 % und 23 % auf.

4.1.3.3 SrO₂ Versuche

Die Verbrennungsraten der Versuche mit Strontiumperoxid und Aluminium unter Variation des Bindergehalts sind in Abbildung 47 dargestellt.



Verbrennungsrate 2,5 % MgSt		Verbrennungsrate 5 % MgSt	
	[mm s ⁻¹]		[mm s ⁻¹]
Mittelwert	15,1	Mittelwert	4,9
Standardabweichung	3,4	Standardabweichung	0,4
Verbrennungsrate 7,5 % MgSt		Verbrennungsrate 10 % MgSt	
	[mm s ⁻¹]		[mm s ⁻¹]
Mittelwert	2,0	Mittelwert	1,6
Standardabweichung	0,2	Standardabweichung	0,1

Abbildung 47: Verbrennungsrate der SrO₂/Al/MgSt Versuche mit verschiedenem Bindergehalt (2,5 % blau, 5 % grün, 7,5 % rot und 10 % schwarz)

Die SrO₂/Al/MgSt 1 Pellets (2,5% Binder) erreichten eine durchschnittliche Brenndauer von $572,3 \pm 136,7$ ms, mit einem Minimum von 419,0 ms und einem Maximum von 799,0 ms. Die Pellets wiesen eine %-TMD zwischen 33 % und 36 % auf. Vereinzelt sind nicht reagierte Rückstände der Pellets gefunden worden, welche unter Abbildung 48 dargestellt sind.



Abbildung 48: Nicht reagierte Pelletbruchstücke des $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 1 Versuches

Die $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 2 Pellets (5 % Binder) wiesen eine durchschnittliche Brenndauer von $1,7 \pm 0,1$ s auf, wobei das Minimum bei 1,4 s und das Maximum bei 1,8 s lag. Die Pellets erreichten dabei eine %-TMD zwischen 30 % und 33 %.

Zudem führten die $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 3 Pellets (7,5 % Binder) zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $4,2 \pm 0,5$ s, mit einem Minimum von 3,2 s und einem Maximum von 4,8 s. Hier erzielten die Pellets eine %-TMD zwischen 33 % und 35 %.

Weiterhin erzielten die $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 4 Pellets (10 % Binder) eine durchschnittliche Brenndauer von $5,3 \pm 0,3$ s. Das Minimum lag hier bei 4,7 s und das Maximum bei 6,0 s. Die %-TMD dieser Pellets lag zwischen 33 % und 36 %.

Die Verbrennungsrate der Versuche von in der Hülse nachverpressten $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets ist unter Abbildung 49 dargestellt.

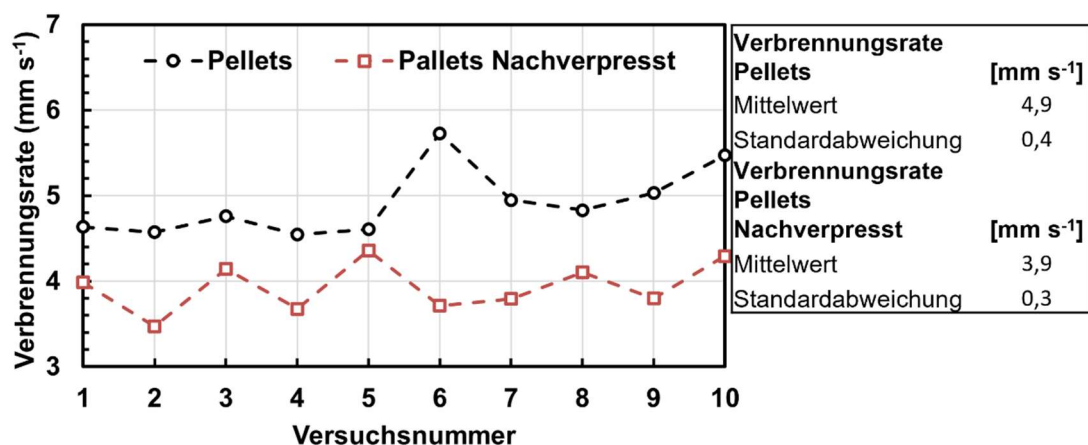


Abbildung 49: $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ 2 vergleich Pellets und Pellets Nachverpresst

Die Brenndauer der nachverpressten Pellets in der Hülse lag im Durchschnitt bei $1,9 \pm 0,2$ s, mit einem Minimum von 1,7 s und einem Maximum von 2,1 s. Die %-TMD der Verzögerungspellets lag zwischen 37 % und 40 %. Die Verbrennungsrate ist hier etwas langsamer als bei losen Pellets.

Die Verbrennungsraten der Versuche mit Strontiumperoxid und Aluminium mit verschiedenen prozentualen Gehalten an Aluminium sind unter Abbildung 50 dargestellt.

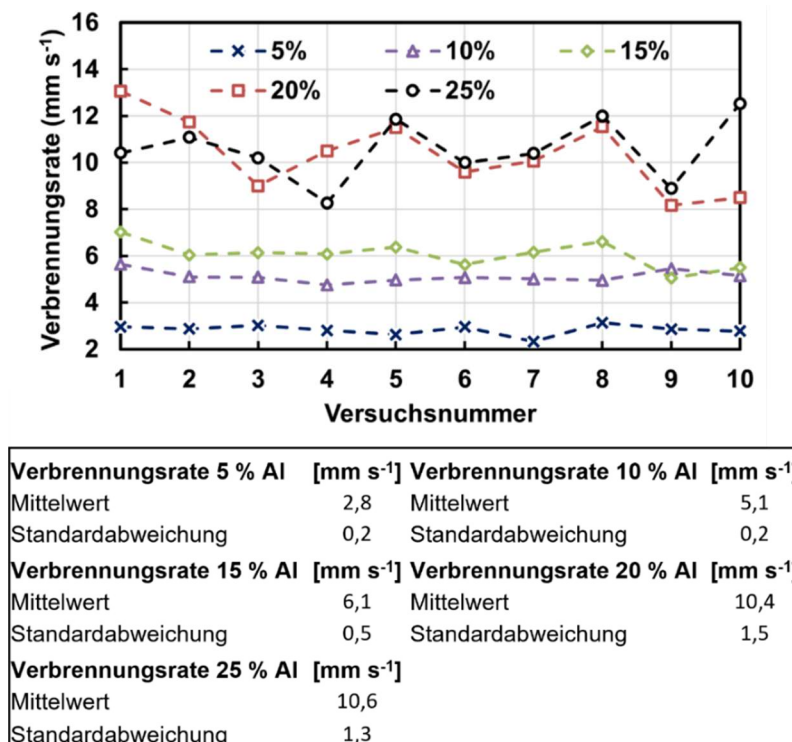


Abbildung 50: Verbrennungsrate der SrO₂/Al/MgSt Versuche mit verschiedenem Aluminiumgehalt 5 % dunkel blau, 10 % hell blau, 15 % grün, 20 % rot und 25 % schwarz)

Die SrO₂/Al/MgSt 5 Pellets (ca. 5 % Al-Gehalt) führten zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $3,1 \pm 0,3$ s, mit einem Minimum bei 2,7 s, einem Maximum von 3,9 s. Die Pellets erreichten dabei eine %-TMD zwischen 33 % und 37 %.

Die Verwendung von SrO₂/Al/MgSt 6 Pellets (ca. 10 % Al-Gehalt) führte zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $1,6 \pm 0,1$ s, mit einem Minimum von 1,5 s sowie einem Maximum von 1,8 s. Die %-TMD der Pellets lag dabei zwischen 34 % und 37 %. Die Verbrennungsrate ist fast doppelt so hoch wie bei den Versuchen mit 5 % Aluminium.

Für die SrO₂/Al/MgSt 7 Pellets (ca. 15 % Al-Gehalt) lag die durchschnittliche Brenndauer bei $1,4 \pm 0,1$ s, wobei das Minimum bei 1,2 s und das Maximum bei 1,7 s lag. Die Pellets erzielten eine %-TMD zwischen 32 % und 36 %. Der Verbrennungsrate ist 1 mm s^{-1} schneller als bei den Versuchen mit 10 % Aluminium.

Die SrO₂/Al/MgSt 8 Pellets (ca. 20 % Al-Gehalt) erreichten eine durchschnittliche Brenndauer von $812,7 \pm 125,2$ ms, mit einem Minimum von 625,6 ms sowie einem Maximum von 1003,0 ms. Die %-TMD der Pellets lag zwischen 34 % und 37 %. Die Verbrennungsrate ist $4,3 \text{ mm s}^{-1}$ und damit 70 % schneller als bei den Versuchen mit 15 % Aluminium.

Weiterhin erzielten die SrO₂/Al/MgSt 9 Pellets (ca. 25 % Al-Gehalt) eine durchschnittliche Brenndauer von $830,5 \pm 112,5$ ms, mit einem Minimum von 697,2 ms und einem Maximum von 1030,0 ms. Die erzielte %-TMD bewegte sich zwischen 33 % und 37 %. Es ist kein Unterschied in der Verbrennungsrate im Vergleich zu den Versuchen mit 20 % Aluminium feststellbar.

SrO₂/Al/MgSt 10 Pellets (ca. 30 % Al-Gehalt) konnten mittels der Brückenanzünder nicht zur Umsetzung gebracht werden, wodurch die Brenndauern sowie Verbrennungsraten nicht ermittelt werden konnten. Die Verbrennungsraten der Versuche mit Strontiumperoxid und Aluminium nach thermischer Alterung sind unter Abbildung 51 dargestellt.

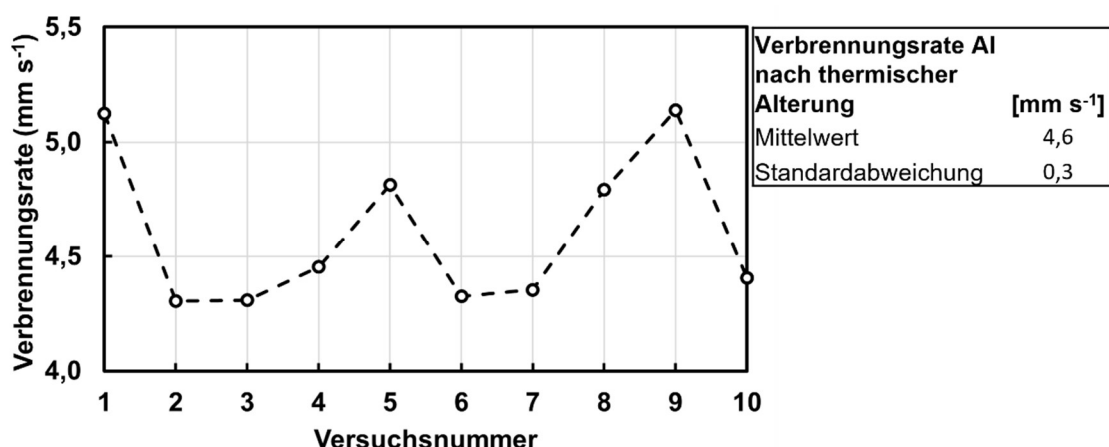


Abbildung 51: Verbrennungsrate der SrO₂/Al/MgSt Pellets nach der simulierten Alterung

Die SrO₂/Al/MgSt Pellets (5 % MgSt) nach der simulierten Alterung wiesen eine

durchschnittliche Brenndauer von $1,8 \pm 0,1$ s mit einem Minimum bei 1,6 s und einem Maximum bei 2,0 s. Die %-TMD der Pellets lag zwischen 34 % und 37 %.

Die Verbrennungsraten der Versuche mit Strontiumperoxid und Calciumsilizid sind unter Abbildung 52 dargestellt.

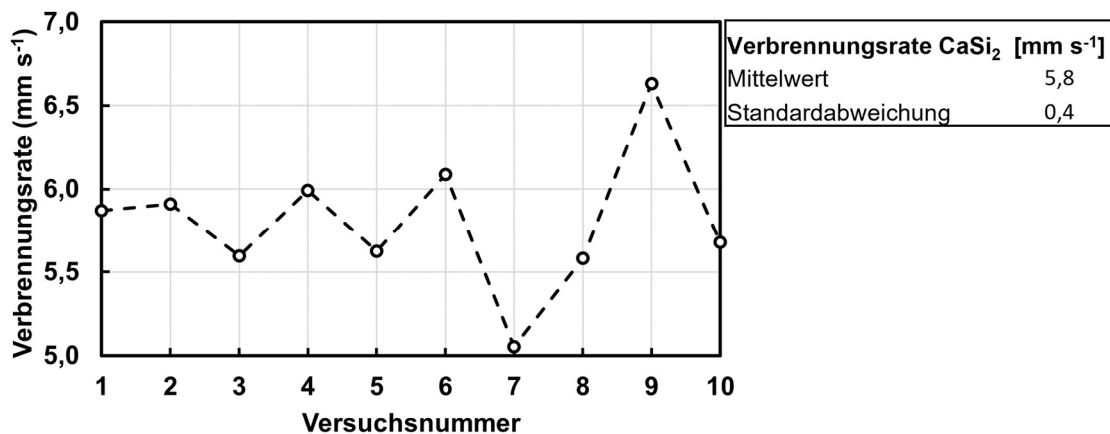


Abbildung 52: Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{CaSi}_2/\text{MgSt}$ Versuche

Die Brenndauer der $\text{SrO}_2/\text{CaSi}_2/\text{MgSt}$ Pellets betrug im Durchschnitt $1,4 \pm 0,1$ s, wobei das Minimum bei 1,3 s und das Maximum bei 1,6 s lag. Die hergestellten Pellets wiesen eine %-TMD zwischen 32 % und 35 % auf.

Die Verbrennungsraten der Versuche mit Strontiumperoxid und Eisen sind unter Abbildung 53 dargestellt.

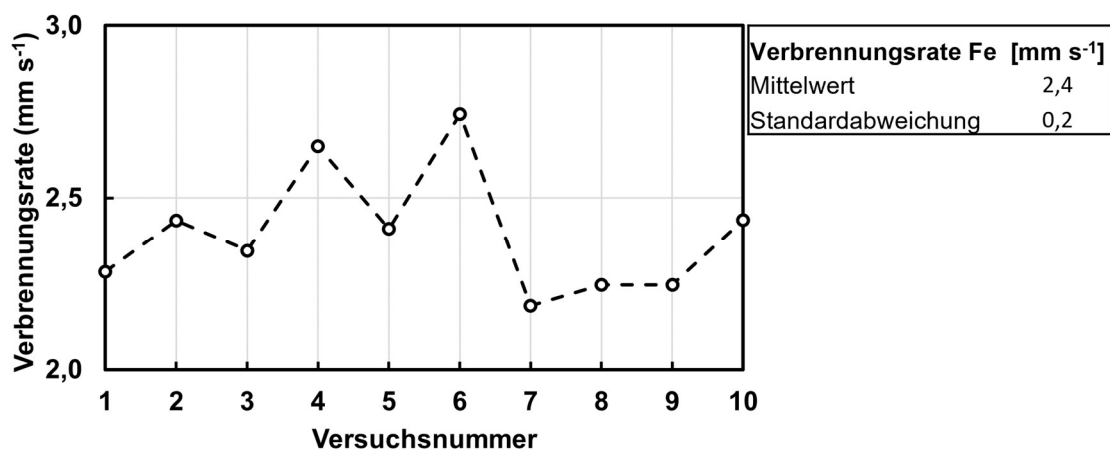


Abbildung 53: Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Fe}/\text{MgSt}$ Versuche

Die Verwendung von $\text{SrO}_2/\text{Fe}/\text{MgSt}$ Pellets führte zu einer durchschnittlichen

Brenndauer 3,5 s mit einer Standardabweichung von 0,3 s und einem Minimum von 3,0 s sowie einem Maximum von 3,8 s. Folglich ergibt sich eine durchschnittliche Verbrennungsrate von $2,4 \pm 0,2 \text{ mm s}^{-1}$ (Min. $2,2 \text{ mm s}^{-1}$ und Max. $2,7 \text{ mm s}^{-1}$). Die %-TMD der Pellets lag dabei zwischen 29 % und 33 %. Abbildung 54 stellt die Ergebnisse der Versuche mit Strontiumperoxid und Magnesium dar.

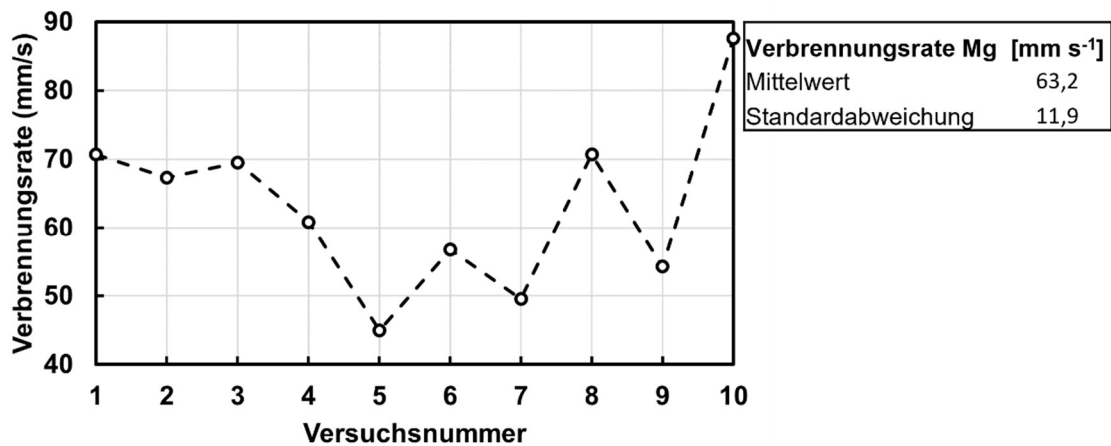


Abbildung 54: SrO₂/Mg/MgSt 1 Versuche mit 5 % des Binders

Die SrO₂/Mg/MgSt 1 Pellets (5 % MgSt) erzielten eine durchschnittliche Brenndauer von $134,2 \pm 25,5 \text{ ms}$, mit einem Minimum von 93,1 ms und einem Maximum von 183,9 ms. Die Pellets erzielten zudem eine %-TMD zwischen 32 % und 35 %.

Die SrO₂/Mg/MgSt 2 Pellets (10 % MgSt) ließen sich zwar mittels des Brückenanzünders entzünden, jedoch erloschen die Pellets während des Verbrennungsprozesses. Dementsprechend konnten die Brenndauern nicht ermittelt werden.

Die Verbrennungsraten der Versuche mit Strontiumperoxid und Mangan sind unter Abbildung 55 dargestellt.

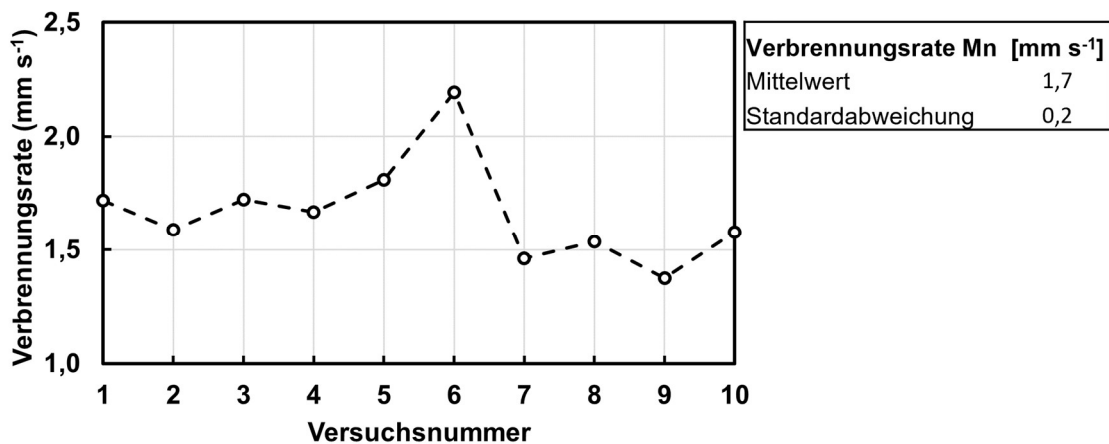


Abbildung 55: Verbrennungsrate der SrO₂/Mn/MgSt Versuche

Bei der Verwendung von SrO₂/Mn/MgSt Pellets wurde eine durchschnittliche Brenndauer von $5,0 \pm 0,6$ s erzielt, wobei das Minimum bei 3,7 s und das Maximum bei 5,0 s lag. Die durch die Pellets erzielte %-TMD lag zwischen 32 % und 36 %.

Die Verbrennungsraten von Strontiumperoxid mit einem Gemisch der beiden Siliziumpulver (33 % pSi und 67 % Si) sind der Abbildung 56 zu entnehmen.

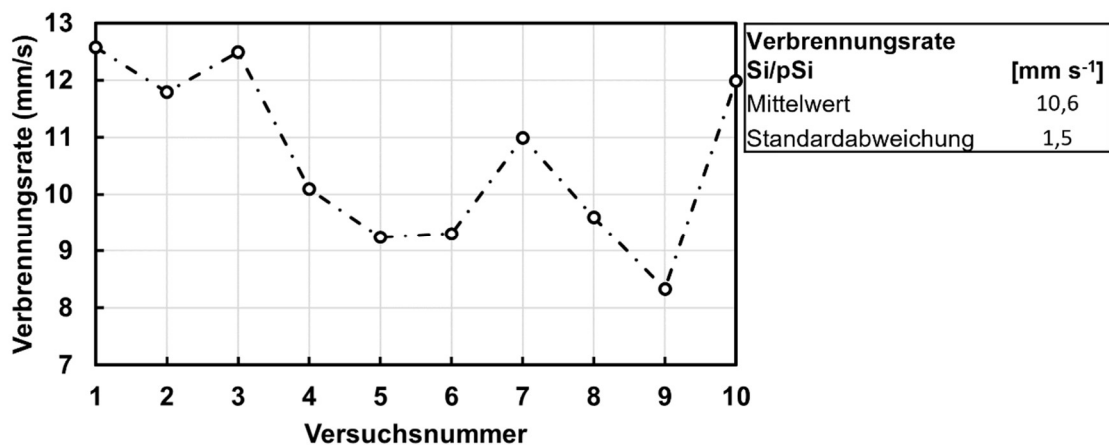
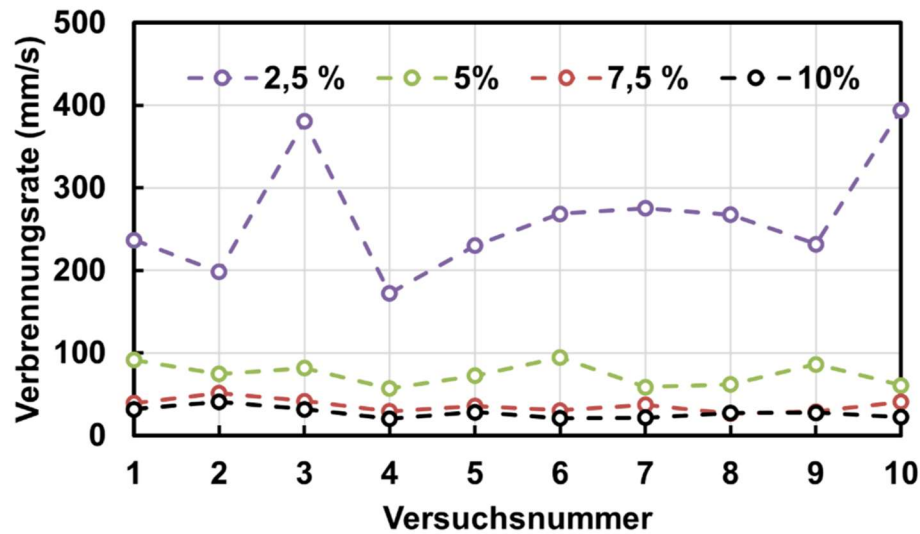


Abbildung 56: Verbrennungsrate der SrO₂/pSi/Si/MgSt Versuche

Die Versuche mit SrO₂/pSi/Si/MgSt Pellets führten zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $784,4 \pm 113,5$ ms, mit einem Minimum von 651,9 ms sowie einem Maximum von 964,3 ms. Dabei erzielten die Pellets eine %-TMD zwischen 29 % und 33 %.

Die Verbrennungsraten der Strontiumperoxid und Zirkonium Versuche mit ver-

schiedenen Bindergehalten sind unter Abbildung 57 dargestellt.



Verbrennungsrate 2,5 % MgSt		Verbrennungsrate 5 % MgSt	
	[mm s ⁻¹]		[mm s ⁻¹]
Mittelwert	265,5	Mittelwert	73,8
Standardabweichung	68,0	Standardabweichung	13,3
Verbrennungsrate 7,5 % MgSt		Verbrennungsrate 10 % MgSt	
	[mm s ⁻¹]		[mm s ⁻¹]
Mittelwert	36,1	Mittelwert	27,2
Standardabweichung	7,2	Standardabweichung	6,1

Abbildung 57: Verbrennungsrate der SrO₂/Zr/MgSt Versuche mit verschiedenen Anteilen des Bindemittels (2,5 % blau, 5 % grün, 7,5 % rot und 10 % schwarz)

Bei den Versuchen SrO₂/Zr/MgSt 1 (2,5 % Binder) wurde das Pellet bei den Versuchen 3, 6, 7, 8 und 10 während des Abbrands zerstört und nicht reagierte Teile blieben zurück. Dennoch wurden die Brenndauern und Verbrennungsraten ermittelt. Die durchschnittliche Brenndauer lag hier bei $33,3 \pm 8,0$ ms, mit einem Minimum bei 21,2 ms und einem Maximum bei 49,0 ms. Die %-TMD der Pellets lag zwischen 29 % und 34 %. Diese Ergebnisse sind jedoch durch die Pelletrückstände verfälscht.

Weiterhin wurde für die SrO₂/Zr/MgSt 2 (5 % Binder) Pellets eine durchschnittliche Brenndauer von $122,4 \pm 21,7$ ms ermittelt. Das Minimum lag bei 96,3 ms und das Maximum bei 154,2 ms. Die %-TMD dieser Pellets lag zwischen 28 % und 32 %.

Zudem führten die SrO₂/Zr/MgSt 3 (7,5 % Binder) Pellets zu einer durchschnitt-

lichen Brenndauer von $238,8 \pm 44,3$ ms, mit einem Minimum von 166,0 ms und einem Maximum von 311,0 ms. Die %-TMD der Pellets lag zwischen 30 % und 32 %. Die Verbrennungsrate ist hier etwa 50 % langsamer als bei den Versuchen mit 5 % des Binders.

Abschließend erzielten die $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ 4 (10 % Binder) Versuche eine durchschnittliche Brenndauer von $327,4 \pm 69,0$ ms mit einem Minimum bei 204,0 ms sowie einem Maximum bei 423,3 ms. Hier ist die Verbrennungsrate etwa 25 % langsamer als bei den Versuchen mit 7,5 % Binder. Die Pellets erzielten zudem eine %-TMD zwischen 29 % und 31 %.

Die Verbrennungsraten der Versuche mit Strontiumperoxid und Zirkonium mit 5 % Binder und dem Nachverpressen der Pellets in die Hülse sind unter Abbildung 58 dargestellt.

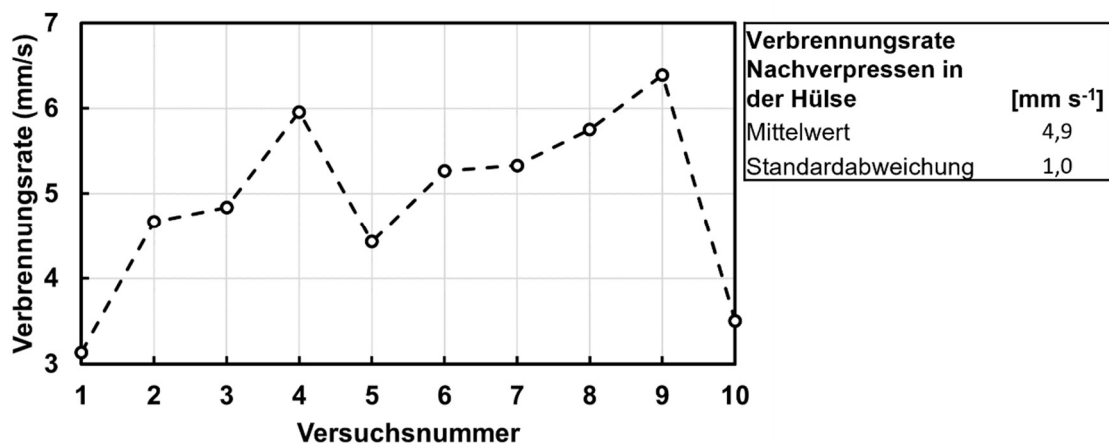


Abbildung 58: Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Versuche nach verpressen der Pellets in die Hülse

$\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Pellets (nachverpresst in der Hülse) erzielten eine durchschnittliche Brenndauer von $1,7 \pm 0,4$ s, mit einem Minimum von 1,2 s und einem Maximum von 2,6 s. Hier ist die Verbrennungsrate langsamer als bei Versuchen, bei denen die Pellets in die Hülse überführt wurden. Die %-TMD dieser Versuche lag zwischen 31 % und 35 %.

Die Verbrennungsraten der Strontiumperoxid und Zirkonium Versuche nach thermischer Alterung (5 % MgSt) sind unter Abbildung 59 dargestellt.

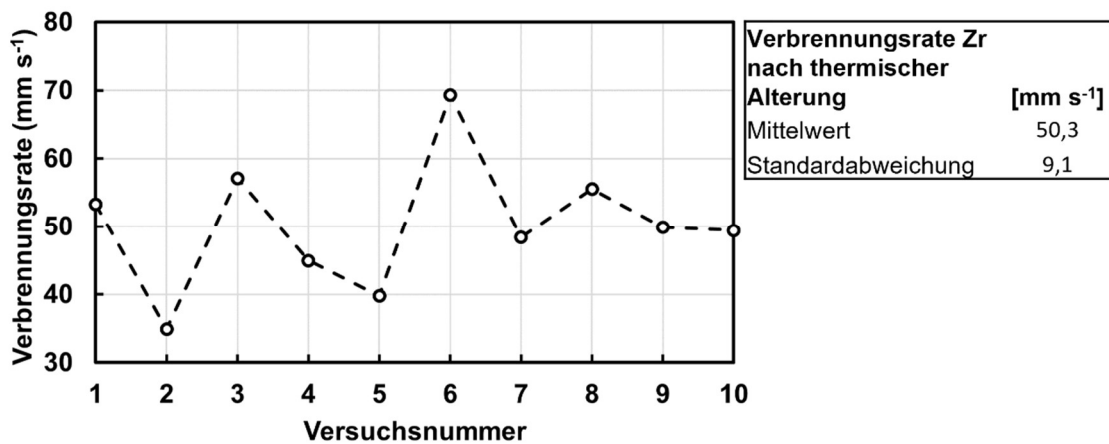


Abbildung 59: Verbrennungsrate der SrO₂/Zr/MgSt Versuche nach der simulierten Alterung

Die SrO₂/Zr/MgSt Pellets nach der simulierten Alterung führten zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $166,4 \pm 32,7$ ms, wobei das Minimum bei 116,2 ms, das Maximum bei 238,8 ms lag. Die Verbrennungsrate ist langsamer als bei den Versuchen mit Pellets vor der Alterung. Die %-TMD der Pellets befand sich zwischen 32 % und 35 %.

4.1.3.4 KClO₄ Versuche

Die Gemische bestehend aus Kaliumperchlorat und Magnesium mit einem Anteil von 20 % sowie 30 % Mg konnten zwar zu Pellets verarbeitet werden, jedoch sind die Pellets bei der Weiterverarbeitung (Messen, Wiegen und überführen in die Hülse) zerfallen. Dadurch war es nicht möglich die Brenndauern dieser Gemische zu ermitteln. Die Verbrennungsrate der Kaliumperchlorat und Magnesium Versuche mit Mg Anteilen zwischen 40 und 60 % sind unter Abbildung 60 dargestellt.

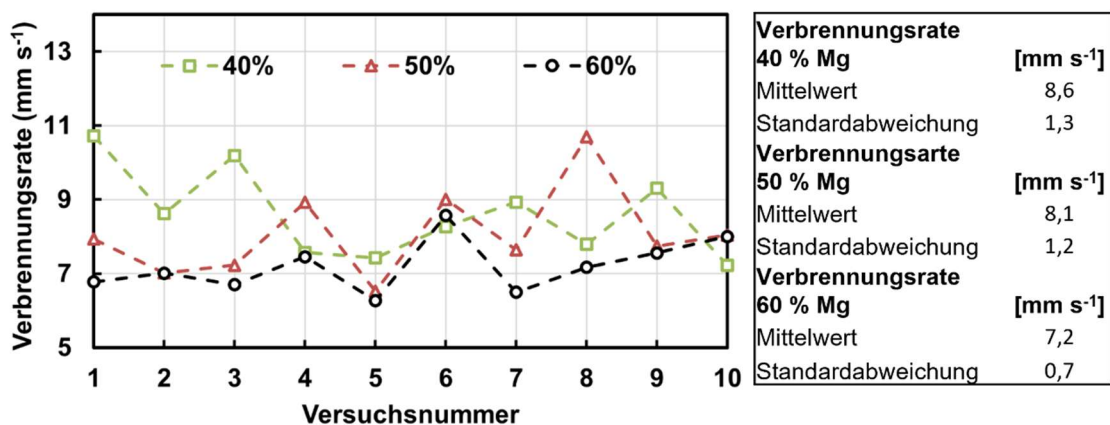


Abbildung 60: Verbrennungsrate der $\text{KClO}_4/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Versuche mit verschiedenen Anteilen des Magnesiums als Brennstoff (40 % grün, 50 % rot und 60 % schwarz)

Die $\text{KClO}_4/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 3 Pellets (40 % Mg-Anteil) führten zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $988,0 \pm 143,8$ ms, mit einem Minimum von 749,2 ms und einem Maximum von 1145,0 ms. Die Pellets erzielten dabei eine %-TMD zwischen 42 % und 45 %.

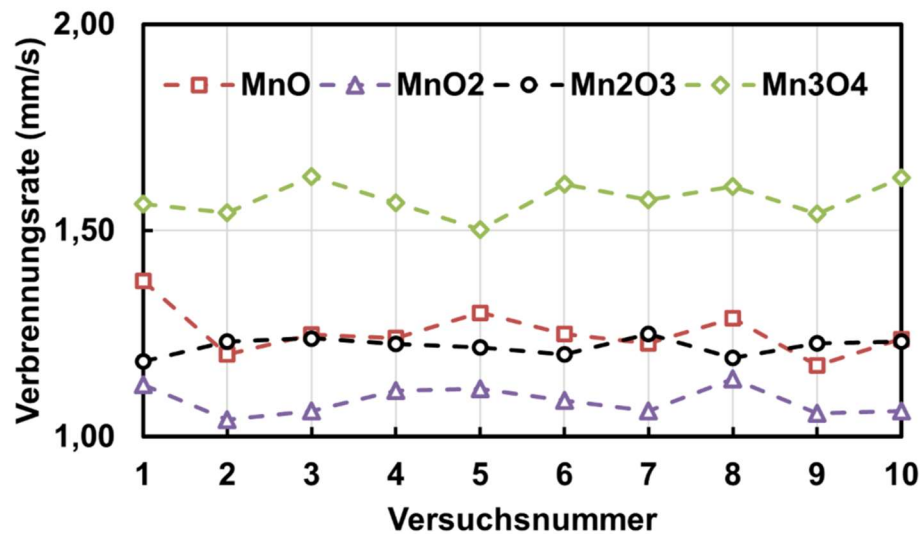
Weiterhin ergaben Versuche $\text{KClO}_4/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 4 Pellets (50 % Mg-Anteil) eine durchschnittliche Brenndauer von $1068,0 \pm 148,5$ ms, mit einem Minimum von 802,4 ms sowie einem Maximum von 1271,0 ms. Das Gemisch brennt somit etwa 6 % langsamer als mit 40 % Mg. Die %-TMD der Pellets lag zwischen 41 % und 46 %.

Zudem erzielten die $\text{KClO}_4/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 6 Pellets (60 % Mg-Anteil) eine durchschnittliche Brenndauer von $1163,0 \pm 113,5$ ms, mit einem Minimum von 965,4 ms und einem Maximum von 1357,0 ms. Hier fällt die Verbrennungsrate etwa 16 % langsamer aus als bei den Versuchen mit 40 % Mg. Die Pellets wiesen eine %-TMD zwischen 40 % und 45 % auf.

Die Verbrennungsrate der Kaliumperchlorat und Magnesium Versuche mit einem Anteil von 70 % Mg konnte nicht bestimmt werden, da die Pellets mittels der Brückenanzünder nicht entzündet werden konnten.

Die Verbrennungsraten der Versuche mit Kaliumperchlorat und Mangan sind unter Abbildung 61 dargestellt. Es gilt zu beachten, dass die Graphen nach den Reaktionsprodukten, die laut der Reaktionsgleichungen theoretisch zu erwarten sind, eingeteilt wurden. Zudem wird die Standardabweichung der Messungen

bis zu der zweiten Nachkommastelle angegeben, da ansonsten alle Ergebnisse eine Standardabweichung von 0,0 mm s⁻¹ aufweisen würden.



Verbrennungsrate MnO [mm s ⁻¹]		Verbrennungsrate MnO ₂ [mm s ⁻¹]	
Mittelwert	1,3	Mittelwert	1,1
Standardabweichung	0,05	Standardabweichung	0,03
Verbrennungsrate Mn ₂ O ₃ [mm s ⁻¹]		Verbrennungsrate Mn ₃ O ₄ [mm s ⁻¹]	
Mittelwert	1,2	Mittelwert	1,6
Standardabweichung	0,02	Standardabweichung	0,04

Abbildung 61: Verbrennungsrate der KClO₄/Mn/MgSt Versuche dargestellt nach den theoretisch zu erwartenden Manganoxiden als Reaktionsprodukt (MnO rot, MnO₂ blau, Mn₂O₃ schwarz und Mn₃O₄ grün)

Die durchschnittliche Brenndauer der KClO₄/Mn/MgSt 1 Pellets (MnO₂ als Reaktionsprodukt) lag bei $7,6 \pm 0,2$ s, mit einem Minimum von 7,1 s und einem Maximum von 7,9 s. Die Pellets erzielten eine %-TMD zwischen 29 % und 31 %.

Versuche mit KClO₄/Mn/MgSt 2 Pellets (Mn₃O₄ als Reaktionsprodukt) führten zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $5,2 \pm 0,1$ s. Das Minimum lag hier bei 5,0 s und das Maximum bei 5,5 s. Die %-TMD der Pellets lag zwischen 28 % und 30 %.

Die KClO₄/Mn/MgSt 3 Pellets (MnO als Reaktionsprodukt) erzielten eine durchschnittliche Brenndauer von $6,4 \pm 0,2$ s, mit einem Minimum von 5,8 s und einem Maximum von 6,6 s. Hier lag die %-TMD zwischen 25 % und 28 %.

Letztlich führten die $\text{KClO}_4/\text{Mn}/\text{MgSt}$ 4 Pellets (Mn_2O_3 als Reaktionsprodukt) zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $6,8 \pm 0,1$ s, mit einem Minimum von 6,7 s und einem Maximum von 7,0 s. Die %-TMD dieser Pellets befand sich zwischen 28 % und 30 %. Die einzelnen Versuche weisen geringe Unterschiede in ihren Verbrennungsraten auf.

Die Verbrennungsrate der Kaliumperchlorat und Zirkonium Versuche ist unter Abbildung 62 dargestellt.

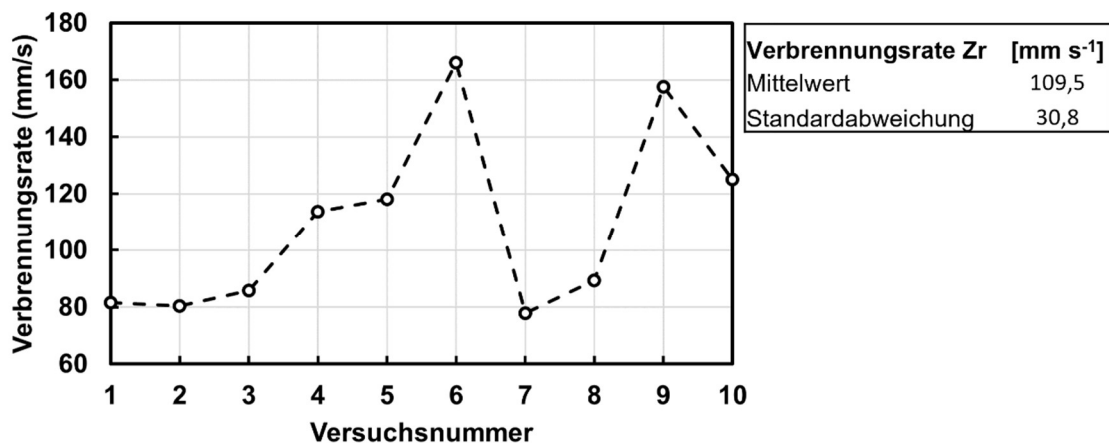


Abbildung 62: Verbrennungsrate der $\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Versuche

Die Versuche mit $\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Pellets führten zu einer durchschnittlichen Brenndauer von $53,9 \pm 14,4$ ms, mit einem Minimum von 32,4 ms und einem Maximum von 72,2 ms. Die Pellets erreichten eine %-TMD zwischen 28 % und 31 %.

4.1.3.5 LiClO_4 Versuche

Bei den LiClO_4 konnte keines der Gemische mittels Brückenanzünder zur Umsetzung gebracht werden. Ein Anzünden der Pellets mittels direkter Flamme führte zwar zur Umsetzung, die Reaktion war jedoch nur bei dem Gemisch LiClO_4/Zr selbsterhaltend. Die Pellets der anderen Gemische erloschen bevor ein vollständiges Abbrennen erzielt werden konnte.

4.1.3.6 SiO_2 Versuche

Die Gemische mit Al, Ti und Zr konnten mittels der Brückenanzünder nicht zur Umsetzung gebracht werden. Ein Anzünden der Pellets mittels direkter Flamme führte ebenfalls zu keinem Erfolg. Die Brenndauern konnten für diese Gemische

nicht ermittelt werden. Die Verbrennungsraten der Versuche mit Siliziumdioxid und Magnesium sind der Abbildung 63 zu entnehmen.

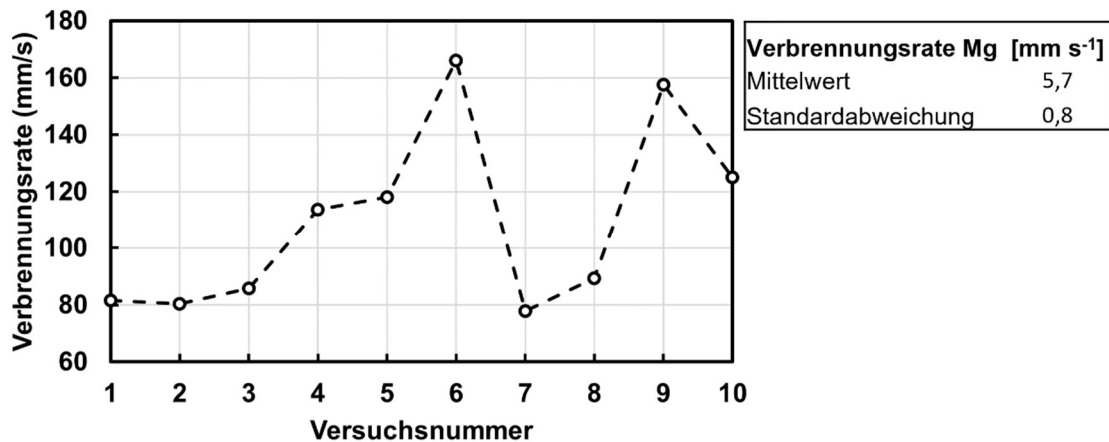


Abbildung 63: Verbrennungsraten der SiO₂/Mg/MgSt Versuche

Die Brenndauer der Pellets bestehend aus SiO₂/Mg/MgSt lag durchschnittlich bei $1,6 \pm 0,2$ s, mit einem Minimum von 1,3 s, einem Maximum von 1,8 s. Die Pellets erzielten eine %-TMD zwischen 34 % und 36 %.

4.2 Ergebnisse der Bestimmung der Pelletstabilität

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur mechanischen Pelletstabilität dargestellt und ausgewertet.

4.2.1 Ermittlung der maximalen Gewichtsbelastung

Bei der Berechnung der Gewichtskraft wurde der Pressstempel mit dem Eigengewicht von 16,67 g nicht berücksichtigt, was einer zusätzlichen Gewichtskraft von 0,16 N entsprechen würde.

Axiale Gewichtsbelastung

Die axiale Belastung aller in diesem Kapitel gelisteten Pellets mit einem Gesamtgewicht von 3000 g führte nicht zum Bruch. Dementsprechend liegt die maximale axiale Gewichtskraft bei über 29,43 N. Im Weiteren sind die Ergebnisse der radialen Gewichtsbelastung der Pellets dargestellt.

Radiale Gewichtsbelastung

Die CaO₂ Pellets mit den verschiedenen Bindemitteln (HPMC, MgSt, PEG1, PEG2 und PVP) zu je 5 % wurden mit einem Gewicht von 3000 g belastet. Bei

keinem der Versuche kam es zum Bruch der Pellets. Die maximale Gewichtskraft liegt dementsprechend über 29,43 N. Die Ergebnisse der Gewichtsbelastung der SrO₂/Mg/HPMC Pellets sind Tabelle 12 zu entnehmen.

Tabelle 12: Radiale Gewichtsbelastung von SrO₂/Mg Pellets mit HPMC als Bindemittel

Pellet Nr.	Masse	Gewicht bis Bruch	Gewichtskraft
	[g]	[g]	[N]
1	142	1200	11,77
2	136	1100	10,79
3	140	1100	10,79
4	142	1200	11,77
5	145	1200	11,77

Das Gewicht, bei dem die Pellets mit HPMC als Binder einen Bruch erlitten, schwankte zwischen 1100 g und 1200 g. Daraus folgte eine durchschnittliche Gewichtskraft bis zum Bruch von $11,38 \pm 0,48$ N.

Die Ergebnisse der Versuche mit MgSt als Bindemittel sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13: Radiale Gewichtsbelastung von SrO₂/Mg Pellets mit MgSt als Bindemittel

Pellet Nr.	Masse	Gewicht bis Bruch	Gewichtskraft
	[g]	[g]	[N]
1	147	1300	12,75
2	142	1200	11,77
3	145	1200	11,77
4	145	1300	12,75
5	143	1300	12,75

Die Belastung der Pellets mit MgSt als Binder führte zu einem Bruch bei einem Gewicht zwischen 1200 g und 1300 g. Hieraus resultierte eine durchschnittliche Gewichtskraft bis zum Eintritt des Bruches von $12,16 \pm 0,48$ N.

Die Ergebnisse der Versuche mit PEG1 als Bindemittel sind in der Tabelle 14

gelistet.

Tabelle 14: Radiale Gewichtsbelastung von SrO₂/Mg Pellets mit PEG1 als Bindemittel

Pellet Nr.	Masse	Gewicht bis Bruch	Gewichtskraft
	[g]	[g]	[N]
1	145	2500	24,53
2	146	2600	25,51
3	141	2500	24,53
4	140	2400	23,54
5	143	2500	24,53

Die Verwendung von PEG1 als Bindemittel führte zu einem Bruch der Pellets bei der Belastung mit Gewichten zwischen 2400 g und 2600 g. Daraus ergab sich eine durchschnittliche Gewichtskraft von $24,53 \pm 0,62$ N.

Die Ergebnisse der Gewichtsbelastung mit PEG2 als Bindemittel sind in der Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Radiale Gewichtsbelastung von SrO₂/Mg Pellets mit PEG2 als Bindemittel

Pellet Nr.	Masse	Gewicht bis Bruch	Gewichtskraft
	[g]	[g]	[N]
1	141	2500	24,53
2	143	2500	24,53
3	144	2500	24,53
4	144	2500	24,53
5	146	2600	25,13

Bei den Versuchen mit PEG2 wurde ein Bruch der Pellets durch die Belastung mit Gewichten zwischen 2500 g und 2600 g erreicht. Hieraus ergab sich entsprechend eine Gewichtskraft von $24,72 \pm 0,39$ N.

Die Ergebnisse der Versuche mit PVP als Bindemittel sind in der Tabelle 16 gelistet.

Tabelle 16: Radiale Gewichtsbelastung von SrO₂/Mg Pellets mit PVP als Bindemittel

Pellet Nr.	Masse	Gewicht bis Bruch	Gewichtskraft
	[g]	[g]	[N]
1	140	1100	10,79
2	142	1200	11,77
3	141	1200	11,77
4	141	1200	11,77
5	143	1200	11,77

Das benötigte Gewicht, um einen Bruch bei den Pellets mit PVP als Binder zu erzielen, lag zwischen 1100 g und 1200 g. Daraus folgte eine durchschnittliche Gewichtskraft von $11,58 \pm 0,39$ N.

Die Ergebnisse der SrO₂/Al/MgSt Versuche mit 2,5 % des Binders sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Radiale Gewichtsbelastung der SrO₂/Al/MgSt Pellets mit 2,5 % Binder

Pellet Nr.	Masse	Gewicht bis Bruch	Gewichtskraft
	[g]	[g]	[N]
1	150	1100	10,79
2	148	1000	9,81
3	152	1000	9,81
4	155	1100	10,79
5	145	1000	9,81

Untersuchte Pellets mit einem Binderanteil von 2,5 % erlitten einen Bruch bei Belastung mit Gewichten zwischen 1000 g und 1100 g. Daraus resultierte eine mittlere Gewichtskraft bis zum Brucheintritt von $10,2 \pm 0,54$ N.

Die Versuche mit einem Anteil von 5 % des MgSt sind der Tabelle 18 zu entnehmen.

Tabelle 18: Radiale Gewichtsbelastung der SrO₂/Al/MgSt Pellets mit 5 % Binder

Pellet Nr.	Masse	Gewicht bis Bruch	Gewichtskraft
	[g]	[g]	[N]
1	149	1300	12,75
2	151	1400	13,73
3	152	1400	13,73
4	150	1400	12,75
5	147	1300	13,73

Bei den Pellets mit 5 % MgSt als Binder kam es zum Brucheintritt bei der Verwendung von Gewichten zwischen 1300 g und 1400 g. Ausgehend davon lag die mittlere Gewichtskraft bis zum Erzielen des Bruchs bei $13,34 \pm 0,48$ N.

Die Ergebnisse der Versuche mit 7,5 % des Binders sind in der Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Radiale Gewichtsbelastung der SrO₂/Al/MgSt Pellets mit 7,5 % Binder

Pellet Nr.	Masse	Gewicht bis Bruch	Gewichtskraft
	[g]	[g]	[N]
1	148	1600	15,70
2	153	1700	16,67
3	150	1700	16,67
4	152	1700	16,67
5	152	1700	16,67

Für die Versuche mit 7,5 % Binder wurde eine Belastung mit Gewichten zwischen 1600 g und 1700 g benötigt, um einen Bruch der Pellets zu erzielen. Die mittlere Gewichtskraft bis zum Brucheintritt lag hier entsprechend bei $16,48 \pm 0,39$ N.

Die Ergebnisse der Versuche mit 10 % MgSt als Binder sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Radiale Gewichtsbelastung der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets mit 10 % Binder

Pellet Nr.	Masse	Gewicht bis Bruch	Gewichtskraft
	[g]	[g]	[N]
1	155	2000	19,62
2	153	2000	19,62
3	149	1900	18,64
4	151	2000	19,62
5	152	2000	19,62

Die Versuche mit 10 % Binder erforderten eine Belastung der Pellets mit Gewichten zwischen 1900 g und 2000 g, um einen Bruch zu erzielen. Dies führte zu einer mittleren Gewichtskraft bis zum Brucheintritt von $19,48 \pm 0,39$ N.

4.2.2 Falltest aus einem Meter Höhe

Die für die Falltests hergestellten Pellets wiesen ein Gewicht von 145 mg und 155 mg auf. Abbildung 64 zeigt die verwendeten SrO_2/Zr Pellets mit 2,5 % Binder nach den durchgeführten Versuchen.



Abbildung 64: SrO_2/Zr Pellets mit 2,5 % MgSt als Bindemittel nach erfolgtem Falltest

Pellets mit einem Binderanteil von 2,5 % sind bereits nach dem ersten Falltest aus einer Höhe von 1 m zerbrochen. Pellets mit einem Binderanteil von 5 %, 7,5 % und 10 % erlitten zwar keinen Bruch, wiesen jedoch leichten Abrieb an den Kanten auf. Abbildung 65 stellt die verwendeten SrO_2/Zr Pellets mit 5 % Binderanteil nach der Versuchsdurchführung dar.



Abbildung 65: SrO_2/Zr Pellets mit 5 % MgSt als Bindemittel nach erfolgtem Falltest

Pellets mit einem Gewicht von 175 mg und 240 mg und einem Bindemittelanteil von 5 % MgSt sind bei den Falltests zerbrochen. Lediglich das Pellet mit einem Eigengewicht von 160 mg hat die Fallprüfung überstanden. Abbildung 66 stellt exemplarisch die zerbrochenen, sowie das überstandene Pellet mit den dazugehörigen Gewichten dar.



Abbildung 66: SrO_2/Zr Pellets mit 5 % MgSt als Bindemittel und verschiedenen Pelletgewichten nach erfolgtem Falltest

4.3 Ergebnisse pyrotechnischer Kennwerte

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche aus Kapitel 3.5 dargestellt.

4.3.1 Ergebnisse der Entzündungstemperatur

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Ermittlung der Entzündungstemperatur aufgeführt. Die Ergebnisse sind nach den Oxidationsmitteln unterteilt.

CaO_2 Gemische

Die Gemische bestehend aus Calciumperoxid und Magnesium sowohl mit als auch ohne die Bindemittel (HPMC, MgSt, PEG1, PEG2 und PVP) ließen sich nicht mittels des Verpuffungsapparates zur Umsetzung bringen. Die Entzündungstemperatur liegt hier bei über 400 °C.

Die Entzündungstemperatur des frisch hergestellten sowie thermisch gealterten $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Gemisches ist der Tabelle 21 zu entnehmen.

Tabelle 21: Entzündungstemperatur der $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Gemische vor sowie nach der thermischen Alterung

Gemisch	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	$\bar{T}$ [°C]	s [°C]
$\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$	302,3	298,8	299,9	300,4	1,4
$\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ gealtert	289,1	291,8	292,7	291,2	1,5

Das Gemisch aus Calciumperoxid und dem „porösem“ Silizium setzte bei einer mittleren Temperatur von $300,4^\circ \pm 1,4^\circ \text{C}$ um. Das thermisch gealterte Gemisch aus Calciumperoxid und dem „porösem“ Silizium setzte hingegen bei einer durchschnittlichen Temperatur von $291,2 \pm 1,5^\circ \text{C}$ um. Die gealterten Gemische setzten somit bei einer um $9,2^\circ \text{C}$ geringeren Temperatur um.

Li_2O_2 Gemische

Die Ergebnisse der Li_2O_2 Versuche mit unterschiedlichen Brennstoffen sind in der Tabelle 22 aufgeführt. Dabei ist zwischen Gemischen ohne Bindemittel und mit einem Bindemittelanteil von 5 % MgSt zu unterscheiden.

Tabelle 22: Verpuffungspunkte der Li_2O_2 Gemische mit verschiedenen Brennstoffen und einem Gehalt von 5 % MgSt als Bindemittel sowie ohne den Einsatz eines Bindemittels

Brennstoff	Anteil MgSt [%]	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	$\bar{T}$ [°C]	s [°C]
Mg	-	> 400	> 400	> 400	> 400	-
Mg	5	261,5	262,4	264,9	262,8	1,4
Si	-	> 400	> 400	> 400	> 400	-
Si	5	261,9	262,7	263,9	262,8	0,8
pSi	-	> 400	> 400	> 400	> 400	-
Psi	5	262,8	262,9	266,9	264,2	1,9
Zr	-	> 400	> 400	> 400	> 400	-
Zr	5	240,9	241,5	241,6	241,3	0,3

Bei den oben dargestellten Ergebnissen fällt zunächst auf, dass Gemische ohne die Zugabe eines Bindemittels nicht entzündet werden konnten. Die Entzündungstemperatur dieser Gemische liegt bei über 400 °C und somit außerhalb der maximalen Heiztemperatur des verwendeten Geräts. Die Zugabe von 5 % MgSt führt zu einer Verringerung der Entzündungstemperatur. Dabei entzündeten sich die Gemische mit Mg, Si und pSi bei ähnlichen Temperaturen. Ein größerer Unterschied ist bei dem Gemisch mit Zr als Brennstoff feststellbar. Hier ist die Entzündungstemperatur ca. 20 °C geringer als bei den anderen Gemischen.

Die Ergebnisse der Li₂O₂ Versuche mit den verschiedenen Bindemitteln sind der Tabelle 23 zu entnehmen.

Tabelle 23: Verpuffungspunkte der Li₂O₂/Mg Gemische mit verschiedenen Bindemitteln zu je 5 % und mit gealterten MgSt

Bindemittel	T1	T2	T3	$\bar{T}$	s
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
-	> 400	> 400	> 400	> 400	-
HPMC	265,2	265,5	267,7	266,1	1,1
MgSt	261,3	262,6	264,1	262,7	1,1
MgSt gealtert	246,1	244,5	245,4	245,3	0,7
PEG1	230,1	232,6	233,0	231,9	1,3
PEG2	224,2	224,4	226,7	225,1	1,1
PVP	394,2	394,5	395,0	394,6	0,3

Bei der Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass die Probe ohne Binder nicht zur Umsetzung gebracht werden konnte. Die Zugabe der einzelnen Bindemittel führte zu einer Verringerung der Entzündungstemperatur für alle Versuche. Die geringste Entzündungstemperatur wurde dabei mit PEG2 und die höchste Entzündungstemperatur mit PVP erzielt. Zudem entzündet sich das gealterte Gemisch bei einer um 17,4 °C geringeren Temperatur.

SrO₂ Gemische

Die Ergebnisse der SrO₂/Al Versuche mit 2,5 %, 5 %, 7,5 % und 10 % MgSt als Bindemittel sind der Tabelle 24 zu entnehmen.

Tabelle 24: Verpuffungspunkte der SrO_2 Gemische mit Al als Brennstoff und verschiedenen Anteilen an MgSt als Bindemittel

Anteil MgSt [%]	T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	$\bar{T}$ [°C]	s [°C]
-	> 400	> 400	> 400	> 400	
2,5	> 400	> 400	> 400	> 400	-
5	298,4	298,6	299,8	298,9	0,6
7,5	292,8	296,6	299,6	296,3	2,8
10	294,9	297,6	299,6	297,4	1,9

Bei den Ergebnissen fällt zunächst auf, dass das Gemisch aus Strontiumperoxid und Aluminium sowohl mit als auch ohne die Zugabe von 2,5 % MgSt als Bindemittel nicht zur Umsetzung gebracht werden konnten. Die Entzündungstemperatur lag dementsprechend bei über 400 °C. Die Zugabe von mindestens 5 % des Binders führte zur Verringerung der Entzündungstemperatur, wobei sich die Entzündungstemperatur zwischen den einzelnen Versuchen (Al: 5 %, 7,5 % und 10 % Binder) nur geringfügig unterschied.

Die Versuche der $\text{SrO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Gemische mit 5 % und 10 % MgSt als Bindemittel sind unter Tabelle 25 abgebildet.

Tabelle 25: Verpuffungspunkte der SrO_2 Gemische mit Mg als Brennstoff und verschiedenen Anteilen an MgSt als Bindemittel

Anteil MgSt [%]	T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	$\bar{T}$ [°C]	s [°C]
-	> 400	> 400	> 400	> 400	
5	297,3	299,7	300,4	299,1	1,3
10	300,4	302,1	303,0	301,8	1,1

Bei den Versuchen ohne Bindemittel kam es nicht zur Umsetzung der Probe, wodurch die Entzündungstemperatur für das Gemisch bei über 400 °C lag. Durch die Zugabe von 5 % und 10 % des Bindemittels konnte die Entzündungstemperatur auf 299,1 °C bzw. 301,8 °C gesenkt werden. Dabei war der Unterschied in der Entzündungstemperatur zwischen den beiden Versuchen, ähnlich

wie bei den Untersuchungen mit Al als Brennstoff, nur geringfügig.

Die Ergebnisse der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Versuche, vor und nach thermischer Alterung, sind der Tabelle 26 zu entnehmen.

Tabelle 26: Entzündungstemperatur der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Gemische vor sowie nach der thermischen Alterung

Gemisch	T₁ [°C]	T₂ [°C]	T₃ [°C]	$\bar{T}$ [°C]	s [°C]
$\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$	298,4	298,6	299,8	298,9	0,6
$\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ gealtert	301,2	295,6	299,5	298,8	2,3

Das Gemisch aus Strontiumperoxid und Aluminium setzte bei einer mittleren Temperatur von $298,9^\circ \pm 0,6^\circ \text{C}$ um. Das thermisch gealterte Gemisch setzte hingegen bei einer durchschnittlichen Temperatur von $298,8 \pm 2,3^\circ \text{C}$ um. Die gealterten Gemische setzten somit bei einer um $0,1^\circ \text{C}$ geringeren Temperatur um.

KClO₄ Gemische

Die Ergebnisse der KClO_4/Zr Versuche ohne den Einsatz eines Bindemittels sowie mit allen fünf verwendeten Bindemitteln zu je 5 % Anteil sind der Tabelle 27 zu entnehmen.

Tabelle 27: Verpuffungspunkte der KClO_4/Zr Gemische sowohl ohne Bindemittel als auch mit verschiedenen Bindemitteln zu je 5 %

Bindemittel	T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	$\bar{T}$ [°C]	s [°C]
-	334,0	335,3	336,0	335,1	0,8
HPMC	332,1	335,0	338,7	335,3	2,7
MgSt	393,2	394,0	395,8	394,3	1,1
PEG1	327,1	330,5	345,0	334,2	7,8
PEG2	335,8	341,8	348,3	342,0	5,1
PVP	330,5	333,2	335,4	333,0	2,0

Die Umsetzung der KClO_4/Zr Proben ohne Binder führte zu einer Entzündungstemperatur von $335,1\text{ }^\circ\text{C}$. Die Zugabe der Bindemittel HPMC, PEG1, PEG2 und PVP führte zu geringen Unterschieden in der Entzündungstemperatur, erhöhte jedoch die Standardabweichung der Ergebnisse deutlich. Durch die Zugabe von MgSt zum Gemisch, wurde die Entzündungstemperatur auf $394,3\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht.

Die Umsetzung der $\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{Binder}$ Gemische ging mit einer lauten Explosion einher und führte dazu, dass die verwendeten Reagenzgläser zerstört wurden. Auf eine weitere Untersuchung dieser Gemische mittels DSC wurde verzichtet, um mögliche Schäden am Gerät zu vermeiden.

LiClO_4 Gemische

Die Entzündungstemperatur der Gemische bestehend aus Lithiumperchlorat, Magnesiumstearat (5 %) und den verschiedenen Brennstoffen (Al, Mg, Zr) sind in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28: Verpuffungspunkte der LiClO_4 Gemische mit verschiedenen Brennstoffen und einem Anteil von 5 % MgSt als Bindemittel

Brennstoff	T1	T2	T3	$\bar{T}$	s
	[$^\circ\text{C}$]	[$^\circ\text{C}$]	[$^\circ\text{C}$]	[$^\circ\text{C}$]	[$^\circ\text{C}$]
Al	> 400	> 400	> 400	> 400	-
Mg	351,1	353,2	355,7	353,3	1,9
Zr	345,5	345,8	347,4	346,2	0,8

Während das Gemisch mit Aluminium nicht zur Entzündung gebracht werden konnte, entzündeten sich die beiden anderen Gemische bei einer Temperatur von Mg: $353,3\text{ }^\circ\text{C}$ und Zr: $346\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.2 Ergebnisse der Reibempfindlichkeit

Gemische von CaO_2 , Li_2O_2 und SrO_2 mit Al/Mg/pSi/Zr konnten, sowohl mit als auch ohne Einsatz der verschiedenen Bindemittel, nicht durch Reibung zur Umsetzung gebracht werden. Die Reibempfindlichkeit dieser Gemische liegt bei über 360 N. Gleiches gilt für KClO_4 mit Al/Mg/pSi. Lediglich das Gemisch aus KClO_4/Zr konnte mittels Reibung zur Umsetzung gebracht werden.

Die Ergebnisse für das KClO_4/Zr Gemisch mit und ohne Binder ist der Tabelle

29 zu entnehmen. Es werden sowohl die Kräfte bei der es zu einer Umsetzung kam, als auch Kräfte bei denen keine Umsetzung erzielt wurde angegeben.

Tabelle 29: Reibempfindlichkeit von KClO_4/Zr Gemischen ohne und mit verschiedenen Bindemitteln zu einem Anteil von 5 %

Gemisch	No-Go-Schwelle [N]	Kraft bei Umsetzung [N]
KClO_4/Zr	192	216
$\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{HPMC}$	240	252
$\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{MgSt}$	> 360	> 360
$\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{PEG1}$	> 360	> 360
$\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{PEG2}$	> 360	> 360
$\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{PVP}$	240	252

Das Gemisch bestehend aus Kaliumperchlorat und Zirkonium ohne die Verwendung eines Bindemittels setzte bei 216 N um, wobei mit 192 N keine Umsetzung erzielt werden konnte. Die Gemische mit MgSt, PEG1 und PEG2 konnten mittels der Reibapparatur nicht zur Umsetzung gebracht werden. Für diese Gemische liegt die benötigte Kraft bei über 360 N. Die Zugabe von HPMC als Bindemittel erhöhte die No-Go-Schwelle von 192 N auf 240 N und das Gemisch setzte bei einer Kraft von 252 N um. Selbiges Ergebnis lieferte das Gemisch mit PVP als Bindemittel.

4.3.3 Ergebnisse der Schlagempfindlichkeit

Wie bereits bei der Ermittlung der Reibempfindlichkeit konnten Gemische von CaO_2 , Li_2O_2 und SrO_2 mit $\text{Al}/\text{Mg}/\text{pSi}/\text{Zr}$ nicht durch Schlag zur Umsetzung gebracht werden. Die Schlagempfindlichkeit dieser Gemische liegt bei über 40 J. Auch hier gilt gleiches für KClO_4 mit $\text{Al}/\text{Mg}/\text{pSi}$. Lediglich das Gemisch von KClO_4 mit Zr konnte, mittels des Fallhammers, zur Umsetzung gebracht werden.

Die Ergebnisse für das Gemisch mit, sowie ohne der Binder, ist der Tabelle 30 zu entnehmen. Es werden sowohl die Grenzschlagenergie als auch die No-Go-

Schwelle angegeben.

Tabelle 30: Schlagempfindlichkeit von KClO_4/Zr Gemischen ohne und mit verschiedenen Bindemitteln zu einem Anteil von 5 %

Gemisch	No-Go-Schwelle	Grenzschlagenergie
	[J]	[J]
KClO_4/Zr	8	9
$\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{HPMC}$	10	11
$\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{MgSt}$	10	11
$\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{PEG1}$	10	11
$\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{PEG2}$	10	11
$\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{PVP}$	10	11

Die Schlagempfindlichkeit des KClO_4/Zr Gemisches ohne Bindemittel liegt bei 9 J. Mit einer Energie von 8 J konnte das Gemisch nicht mehr zur Umsetzung gebracht werden. Durch die Zugabe der verschiedenen Bindemitteln wurde die Schlagempfindlichkeit auf 11 J erhöht. Die No-Go-Schwelle ist ebenfalls auf 10 N angestiegen.

4.4 Ergebnisse der DSC Untersuchungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der DSC Untersuchungen dargestellt und ausgewertet. Die Messung für das Gemisch $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{HPMC}$ ist unter Abbildung 67 dargestellt.

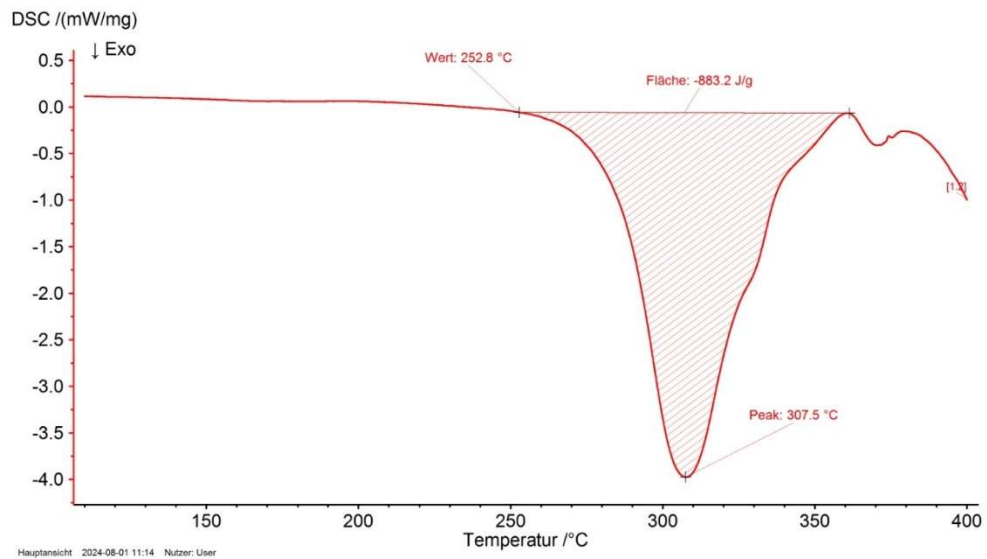


Abbildung 67: DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % HPMC als Bindemittel

Der DSC-Graph des Gemisches $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{HPMC}$ weist einen Onset bei 252,8 °C auf. Der exotherme Peak befindet sich bei 307,5 °C und weist eine Enthalpieänderung von 883,2 J g⁻¹ auf. Zudem ist zu erkennen, dass in dem Bereich ab 350 °C weitere Reaktionen des Gemisches sichtbar sind.

Die Ergebnisse der DSC-Messung für das Gemisch $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ sind unter Abbildung 68 dargestellt.

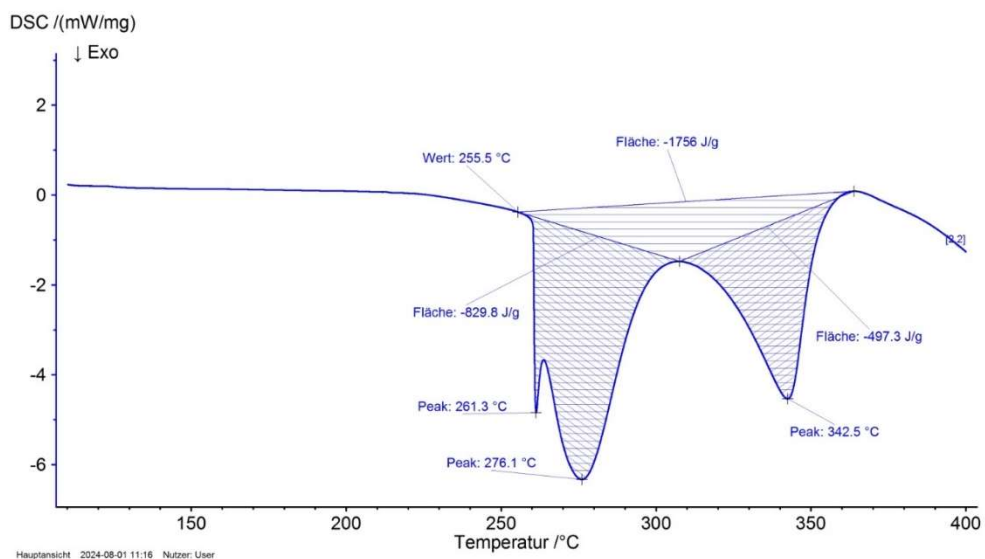


Abbildung 68: DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % MgSt als Bindemittel

Der DSC-Graph des Gemisches $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ verläuft bimodal. Der Onset liegt hier bei 255,5 °C. Es fällt zudem auf, dass die Messung zwei exotherme

Peaks aufweist, wobei der erste breite Peak zudem einen schmalen und scharfen Schulterpeak beinhaltet. Der erste schmale und spitze Peak liegt bei 261,3 °C, der zweite breite Peak befindet sich bei 276,1 °C und der letzte Peak liegt bei 342,5 °C. Die gesamte exotherme Enthalpieänderung der Messung liegt bei 1756 J g⁻¹. Diese setzt sich aus den Enthalpieänderung der einzelnen Peaks (829,8 J g⁻¹ sowie 497,3 J g⁻¹) und deren Fläche zwischen den beiden Punkten (255,5 °C und 360,0 °C) zusammen. Weiterhin fällt auch hier auf, dass die Messung im Bereich ab 360 °C nicht auf ihrer Basislinie bleibt, sondern weitere Reaktionen stattfinden.

Die Ergebnisse der DSC-Messung für das Li₂O₂/Mg/PEG1 Gemisch sind unter Abbildung 69 dargestellt.

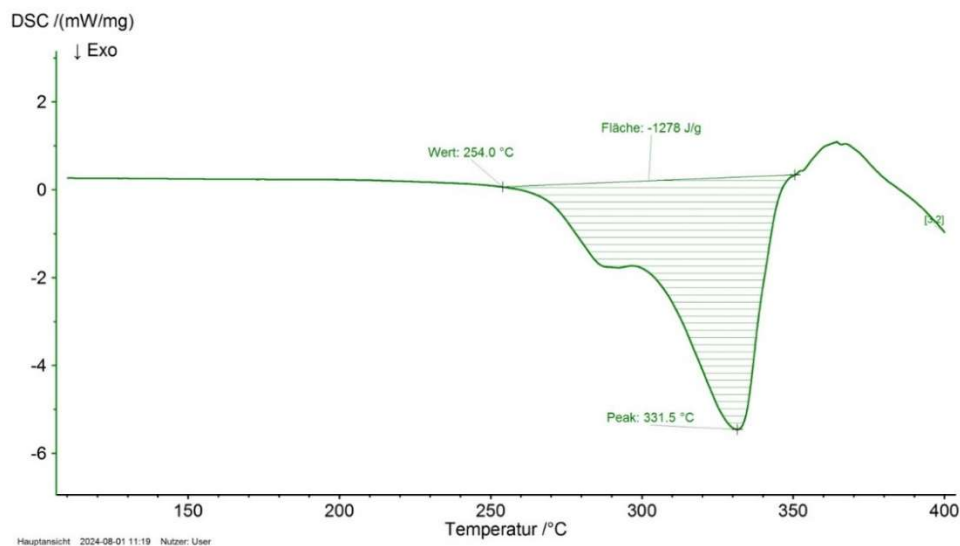


Abbildung 69: DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % PEG1 als Bindemittel

Der DSC-Graph des Gemisches Li₂O₂/Mg/PEG1 weist einen breiten Peak mit einer Schulter bei ca. 270 °C auf. Der Onset der Messung befindet sich bei 254,0 °C und das Peakmaximum liegt bei einer Temperatur von 331,5 °C. Der exotherme Peak weist zudem eine Enthalpieänderung von 1278 J g⁻¹ auf. Zudem fällt ein weiterer kleiner Peak, dessen Enthalpieänderung nicht bestimmt wurde, bei der Temperatur von ca. 360 °C auf. Auch läuft die Reaktion bei über 400 °C weiter ab.

Die Ergebnisse der DSC-Messung des Gemisches Li₂O₂/Mg/PEG2 sind unter Abbildung 70 dargestellt.

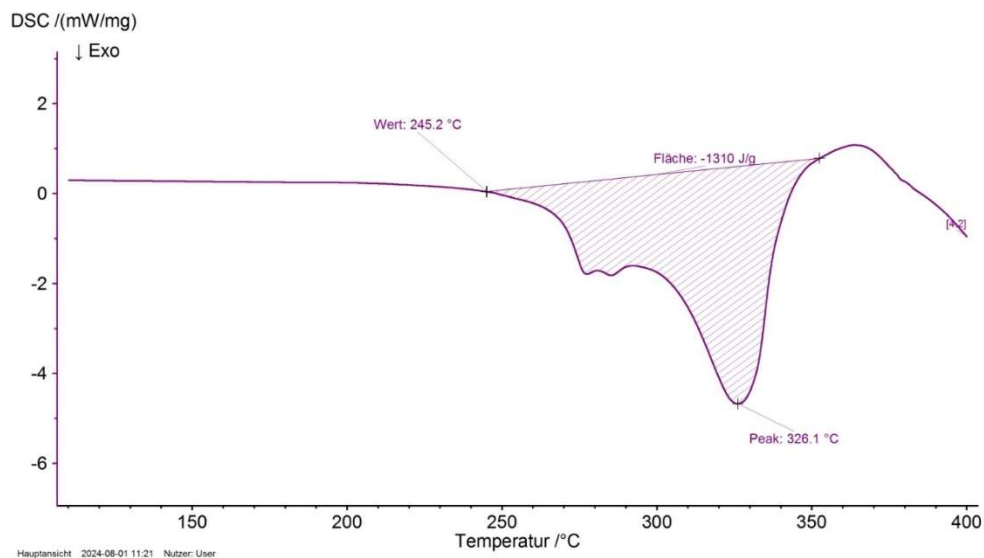


Abbildung 70: DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % PEG2 als Bindemittel

Die Ergebnisse der DSC-Messung für das $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{PEG2}$ Gemisch resultieren in einem breiten Peak mit einer Schulter bei ca. 270 °C. Der Onset der Messung befindet sich bei 245,2 °C und der Peak liegt bei 326,1 °C. Der exotherme Peak weist zudem eine Enthalpieänderung von 1310 J g^{-1} auf. Bei einer Temperatur von ca. 360 °C lässt der Graph auf einen weiteren kleinen breiten Peak schließen. Zudem läuft die Reaktion auch hier bei über 400 °C weiter ab.

Die Ergebnisse der Messung des $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{PVP}$ Gemisches sind unter Abbildung 71 abgebildet.

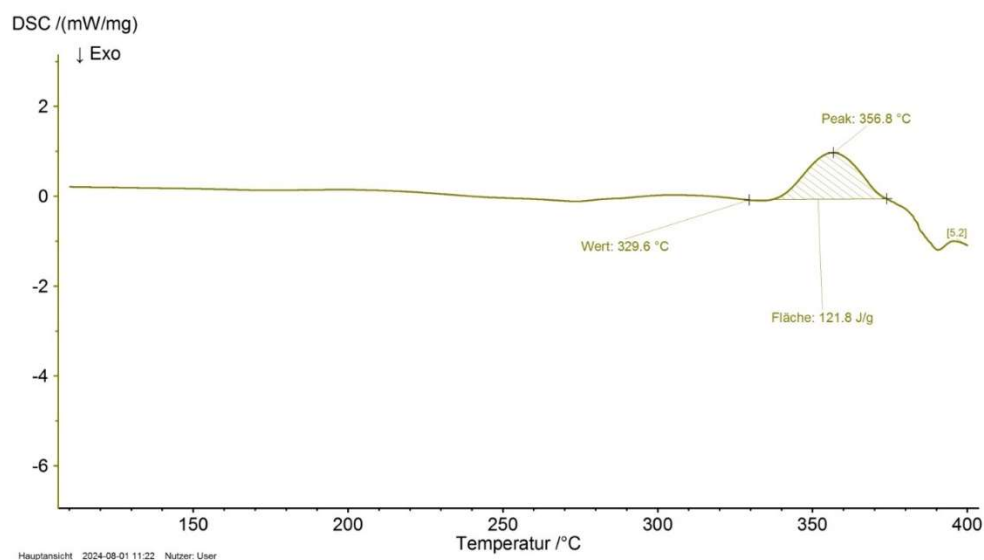


Abbildung 71: DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % PVP als Bindemittel

Der DSC-Graph des Gemisches $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{PVP}$ weist einen Onset bei $329,6\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Diesem folgt ein kleiner, breiter, endothermer Peak bei $358,8\text{ }^\circ\text{C}$. Der endotherme Peak weist hierbei eine Enthalpieänderung von $121,8\text{ J g}^{-1}$ auf. Wie bei den anderen Messungen finden weitere Reaktionen bei über $400\text{ }^\circ\text{C}$ statt.

Abbildung 72 stellt die Ergebnisse der DSC-Messung mit dem Gemisch $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ dar, wobei der Binderanteil des Gemisches bei 5 % liegt.

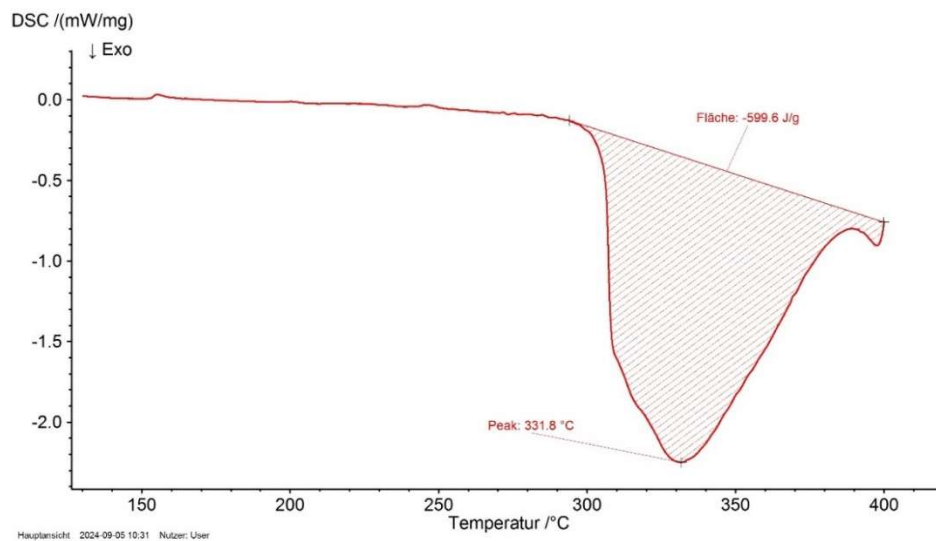


Abbildung 72: DSC-Kurve von Strontiumperoxid mit Aluminium und 5 % MgSt als Bindemittel
Die DSC-Messung des Gemisches $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ mit 5 % des Bindemittels weist einen Onset bei ca. $290,2\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Dieser ist gefolgt von einem breiten aber scharfen exothermen Peak mit einem kleinen Schulterpeak bei ca. $395\text{ }^\circ\text{C}$. Das Peakmaximum liegt bei einer Temperatur von $331,8\text{ }^\circ\text{C}$ vor. Wie bei den vorherigen Messungen scheint die Reaktion bis $400\text{ }^\circ\text{C}$ nicht vollständig abgebildet zu sein. Aus den Daten ergibt sich eine exotherme Enthalpieänderung von $599,6\text{ J g}^{-1}$.

Die DSC-Ergebnisse des Gemisches $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ mit 7,5 % des Bindemittels ist unter Abbildung 73 dargestellt.

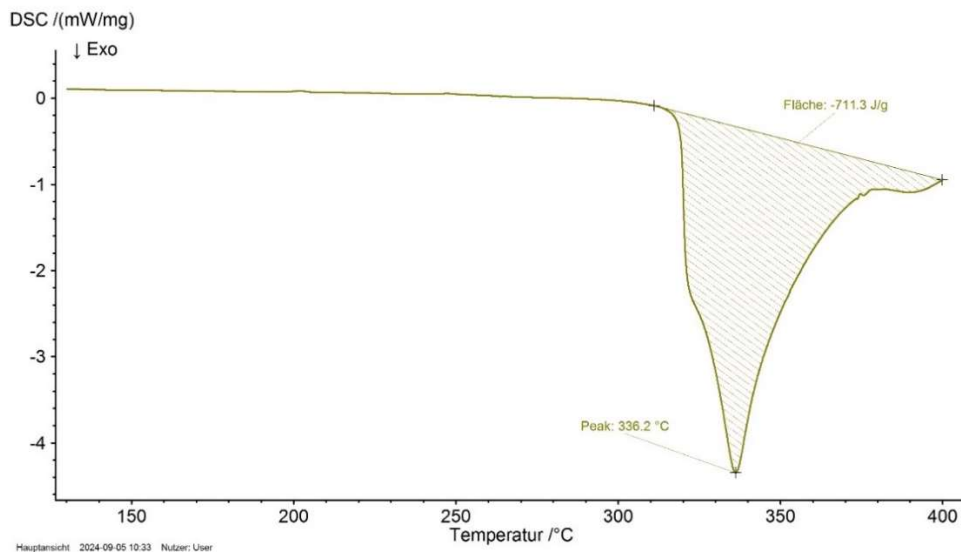


Abbildung 73: DSC-Kurve von Strontiumperoxid mit Aluminium und 7,5 % MgSt als Bindemittel

Der DSC-Graph für das Gemisch $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ mit 7,5 % des Bindemittels weist einen Onset bei ca. 313,5 °C auf. Dem Onset folgt ein breiter exothermer Peak mit einem Maximum bei 336,2 °C. Die exotherme Enthalpieänderung liegt bei 711,3 J g⁻¹. Die Messung bildet auch hier nicht die vollständige Reaktion ab.

Abbildung 74 stellt die DSC-Messung des Gemisches $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ mit 10 % des Binders dar.

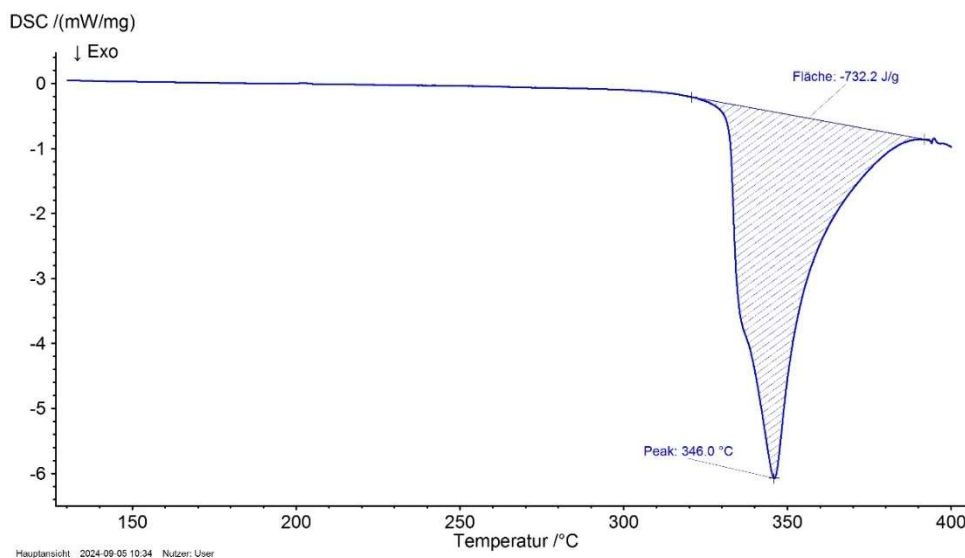


Abbildung 74: DSC-Graph von Strontiumperoxid mit Aluminium und 10 % MgSt als Bindemittel

Die DSC-Messung des Gemisches $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ mit 10 % des Binders weist einen Onset bei ca. 320,1 °C dar. Dieser ist gefolgt von einem breitem aber

scharfen exothermen Peak bei 346,0 °C. Die exotherme Enthalpieänderung liegt für dieses Gemisch bei 732,2 J g⁻¹. Auch hier bildet die Messung nicht die vollständige Reaktion ab, da die Basislinie bei über 390 °C wieder fällt.

Abbildung 75 stellt die Ergebnisse der Li₂O₂/Mg/MgSt Messung mit 5 % des Bindemittels dar.

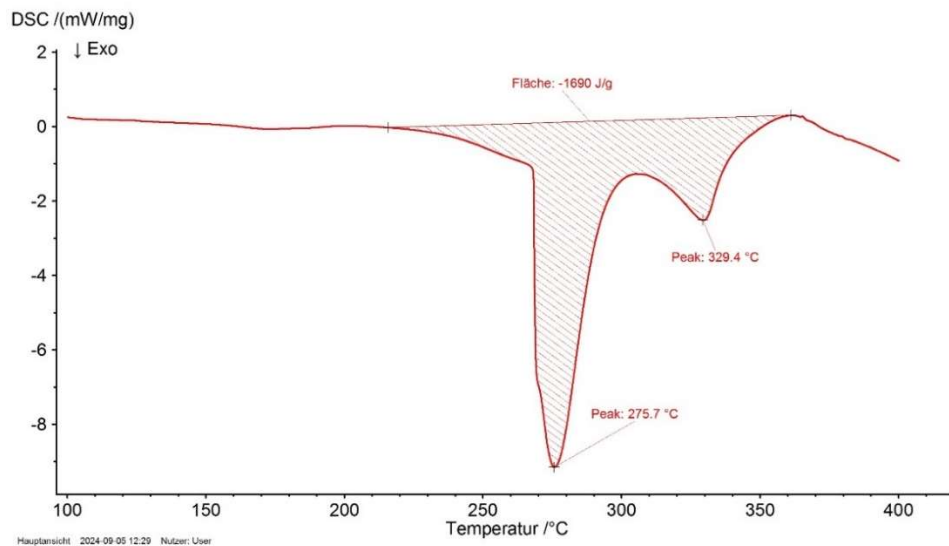


Abbildung 75: DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 5 % MgSt als Bindemittel

Der DSC-Graph der Li₂O₂/Mg/MgSt Messung mit 5 % des Binders zeigt einen bimodalen Kurvenverlauf. Der Onset der Messung liegt bei ca. 221,3 °C und ist gefolgt von einem langem, scharfen sowie einem kurzen, breiten exothermen Peak. Das erste Peakmaximum befindet sich bei 275,7 °C gefolgt von dem zweiten Peakmaximum bei 329,4 °C. Die Messung weist eine exotherme Enthalpieänderung von 1690 J g⁻¹ auf. Es fällt zudem ein Peakansatz bei 360 °C auf, welcher weiter bei über 400 °C abläuft.

Abbildung 76 stellt die Ergebnisse der DSC-Messung von Li₂O₂/Mg/MgSt mit 7,5 % des Binders dar.

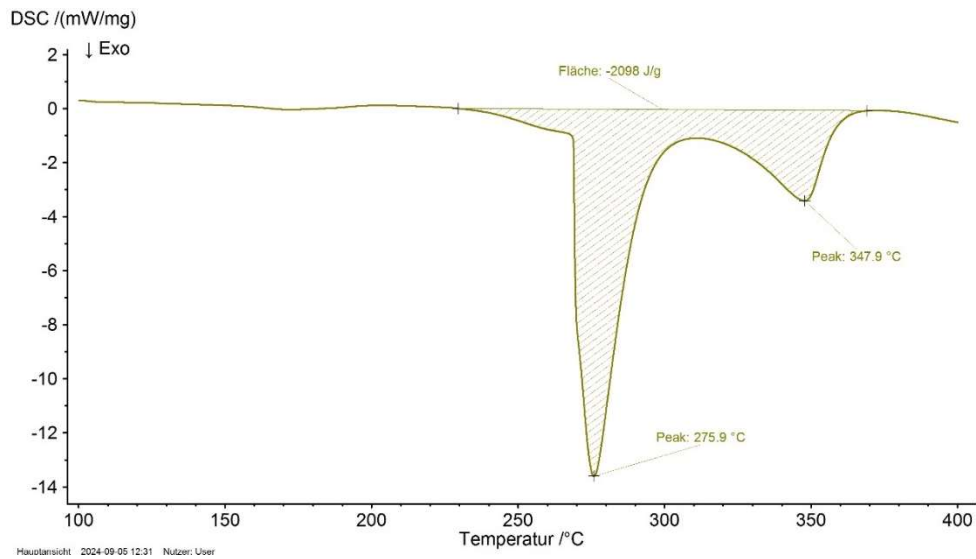


Abbildung 76: DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 7,5 % MgSt als Bindemittel

Der DSC-Graph des $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Gemisches mit 7,5 % des Bindemittels weist einen bimodalen Kurvenverlauf auf. Die Temperatur des Onsets liegt bei ca. 230,6 °C. Weiterhin ist ein langer scharfer Peak bei 275,9 °C sowie ein kurzer breiter Peak bei 347,9 °C zu erkennen. Weiterhin ist ein leichter Abfall der Basislinie bei ca. 380 °C zu erkennen.

Die Ergebnisse der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Messung mit 10 % des Bindemittels sind unter Abbildung 77 dargestellt.

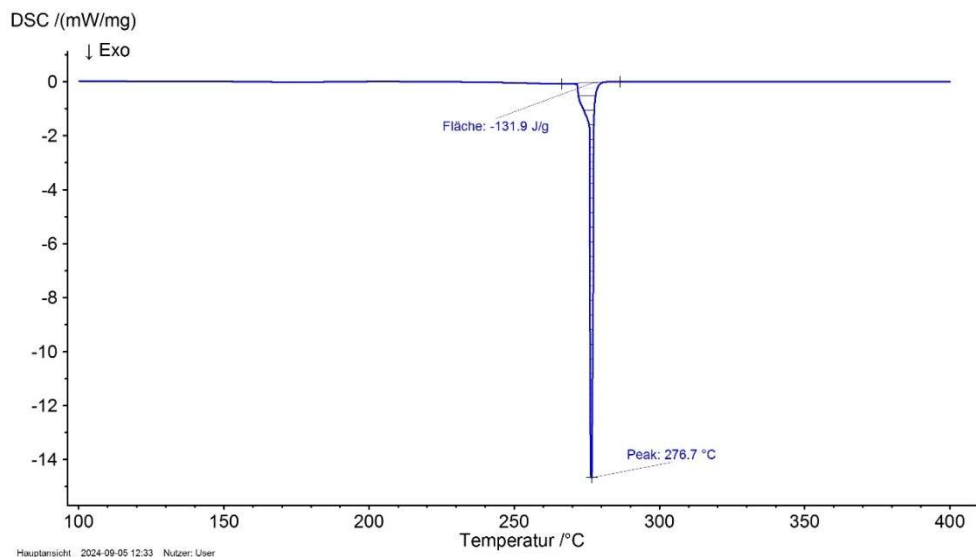


Abbildung 77: DSC-Graph von Lithiumperoxid mit Magnesium und 10 % MgSt als Bindemittel

Der Graph der Messung von $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ mit 10 % des Bindemittels zeigt nur

einen sehr schmalen sowie sehr scharfen Peak. Der Onset liegt hier bei ca. 262,1 °C gefolgt von dem scharfen exothermen Peak bei 276,7 °C. Die exotherme Enthalpieänderung liegt bei 131,9 J g⁻¹. Nach dem scharfen Peak bleibt die Basislinie und deutet keine weiteren Reaktionsschritte an.

4.5 Ergebnisse der Siliziumuntersuchungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Oberflächenbestimmung sowie der Korngrößenbestimmung beider Siliziumpulver dargestellt.

4.5.1 Ergebnisse der Oberflächenbestimmung

Die Ergebnisse der Oberflächenbestimmung der beiden Siliziumpulver sind unter Tabelle 31 aufgeführt. Die spezifische Oberfläche ergibt sich dabei aus der Division der ermittelten Oberfläche durch die entsprechende Einwaage aller drei Proben.

Tabelle 31: Ergebnisse der Oberflächenbestimmung von Si und pSi

Probe	m(Probe) [g]	Oberfläche 1 [m ²]	Oberfläche 2 [m ²]	Oberfläche 3 [m ²]	Spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]
Si	0,0191	0,039	0,046	0,043	2,23
pSi	0,0185	0,213	0,220	0,214	11,66

Der Mittelwert für die Dreifachbestimmung der spezifischen Oberfläche des schwarzen Siliziumpulvers Si von Werth-Metall lag bei 2,23 m² g⁻¹. Im Gegensatz dazu wies das braune pSi von LabChem Röttinger mit 11,66 m² g⁻¹ eine deutlich größere spezifische Oberfläche auf.

4.5.2 Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung

Die Ergebnisse der Bestimmung der Korngrößenverteilung des schwarzen Si Pulvers sind unter Abbildung 78 dargestellt.

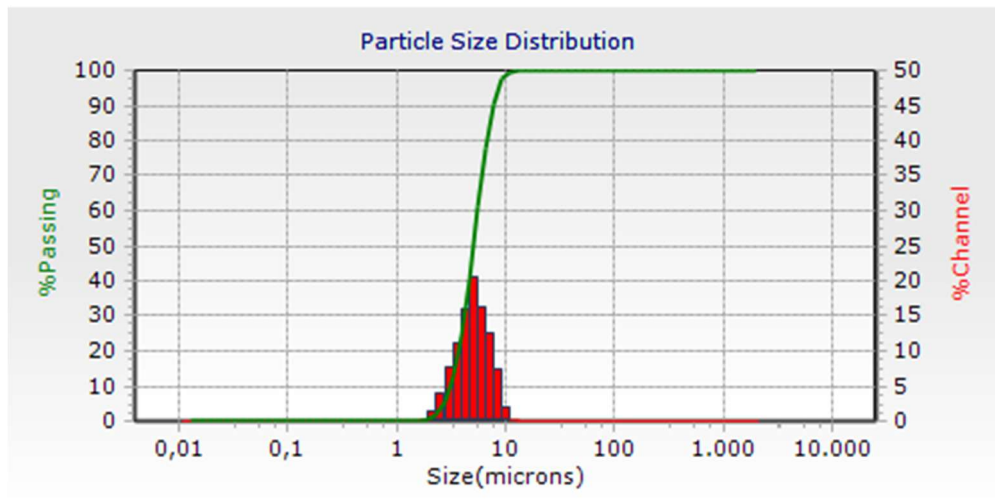


Abbildung 78: Partikelgrößenverteilung der Si Probe

Die Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung des Si Pulvers weisen eine monodisperse Partikelverteilung auf. Dabei liegt der Korngrößenbereich der Partikel zwischen 1,95 μm und 13,08 μm . Daraus ergeben sich die folgenden d-Werte:

$$d_{.10} = 3,06 \mu\text{m}, d_{.50} = 5,00 \mu\text{m} \text{ und } d_{.90} = 7,77 \mu\text{m}$$

Somit sind 50 % der Partikel der untersuchten Probe kleiner als 5 μm .

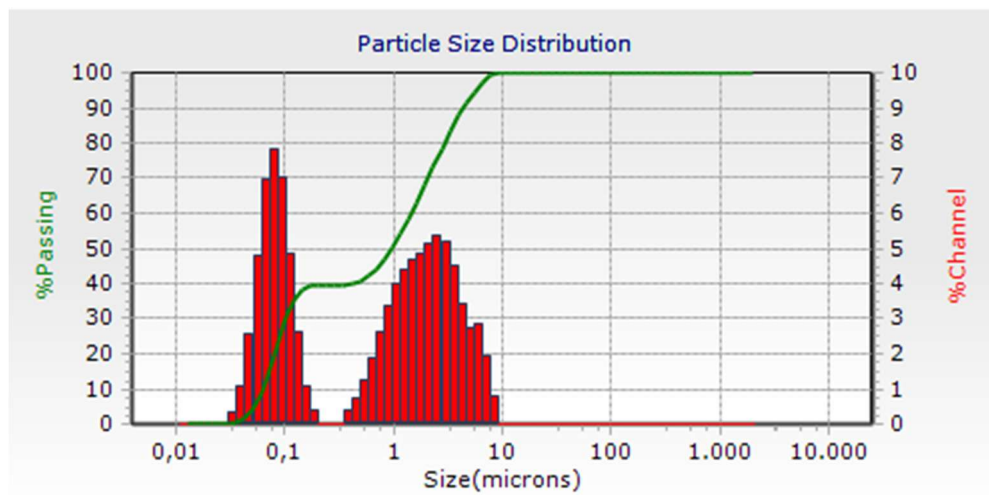


Abbildung 79: Partikelgrößenverteilung der pSi Probe

Die Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung des pSi Pulvers weisen eine polydisperse Partikelverteilung auf. Die erste Kurve zeigt einen Korngrößenbereich zwischen 0,04 μm und 0,20 μm und die zweite Kurve deckt den Korngrößenbereich zwischen 0,41 μm und 9,25 μm ab. Insgesamt ergibt sich daraus

ein Korngrößenbereich zwischen 0,04 μm und 9,25 μm . Dies führt zu den folgenden d-Werten:

$$d.10 = 0,06 \mu\text{m}, d.50 = 0,97 \mu\text{m} \text{ und } d.90 = 4,22 \mu\text{m}$$

Somit sind 50 % der in der Probe vorhandenen Partikel kleiner als 1 μm .

4.6 Ergebnisse der Raman-Spektroskopie

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie dargestellt. Abbildung 80 stellt die Messung von Calciumperoxid sowie der Reaktionsprodukte von Calciumperoxid und Magnesium dar.

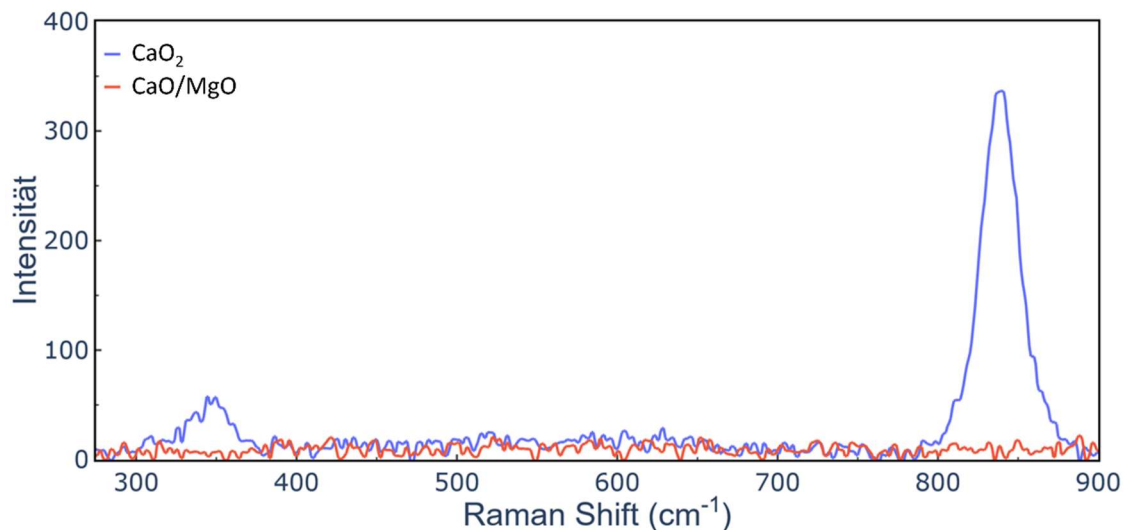


Abbildung 80: Raman-Spektrum von Calciumperoxid (blau) und der Reaktionsprodukte CaO/MgO (rot)

Das Raman-Spektrum von CaO_2 weist einen kleinen breiten sowie einen schmalen steilen Peak bei jeweils ca. 350 cm^{-1} sowie bei ca. 850 cm^{-1} auf. Bei den beiden Peaks handelt es sich um O-O Bindungen des Peroxids (vgl. Gittleson et al., 2015). Die Untersuchung der Reaktionsprodukte weist dagegen keine Raman-aktive Spezies auf.

Unter Abbildung 81 sind sowohl die gealterten als auch die nicht gealterten Proben von CaO_2 und pSi dargestellt.

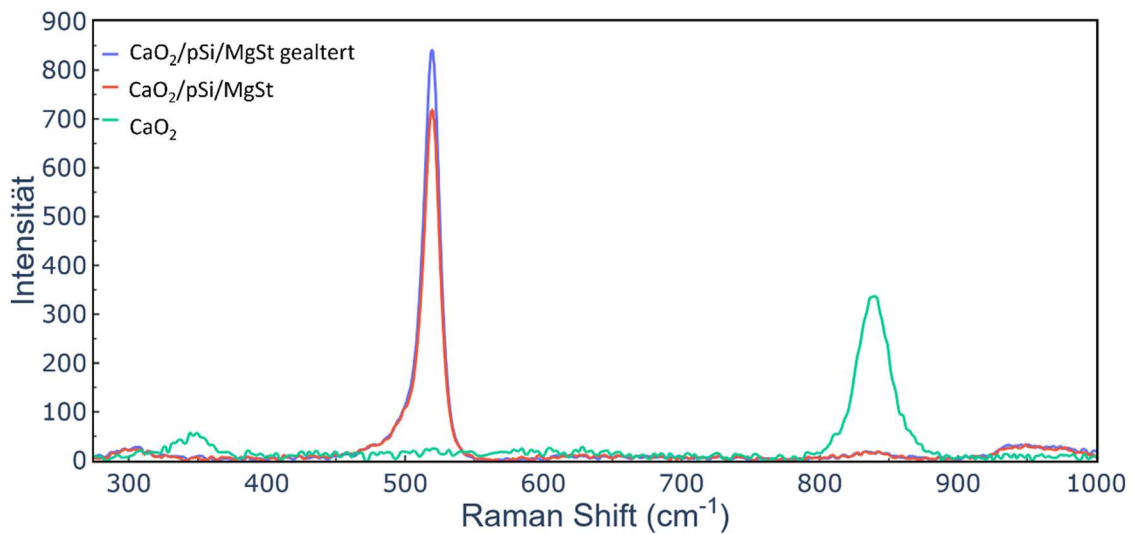


Abbildung 81: Raman-Spektrum von Calciumperoxid (grün), Calciumperoxid und pSi mit MgSt als Binder nicht gealtert (rot) sowie Calciumperoxid und pSi mit MgSt gealtert (blau)

Das obige Raman-Spektrum weist für die gealterten und nicht gealterten Gemische einen scharfen Peak bei ca. 525 cm^{-1} auf. Hierbei handelt es sich um Peaks des Siliziums (vgl. Hong und Ro., 2013). Die durch das im Gemisch vorhandene CaO_2 zu erwartenden Peaks konnten jedoch nicht detektiert werden.

Abbildung 82 stellt die Spektren von Si sowie pSi dar.

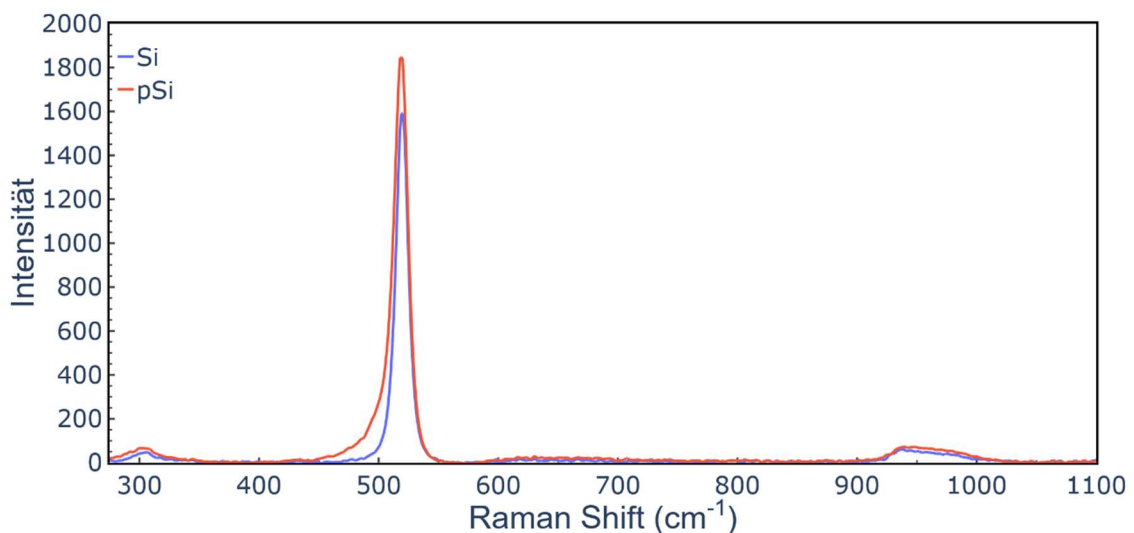


Abbildung 82: Raman-Spektren von Si (blau) und pSi (rot)

Die beiden Siliziumproben weisen zwei Banden mit geringen Intensitäten bei ca. 300 cm^{-1} und 950 cm^{-1} auf. Zudem ist ein scharfer Peak für beide Proben bei ca. 525 cm^{-1} zu erkennen. Hierbei handelt es sich um Peaks von kristallinem Silizium (vgl. Hong und Ro., 2013). Dabei ist der Peak der pSi Probe etwas

breiter und startet bereits bei ca. 475 cm^{-1} und nicht bei ca. 500 cm^{-1} , wie bei der Si Probe.

Die Raman-Spektren des Lithiumperoxids sowie der Reaktionsprodukte von Lithiumperoxid und Magnesium sind unter Abbildung 83 dargestellt.

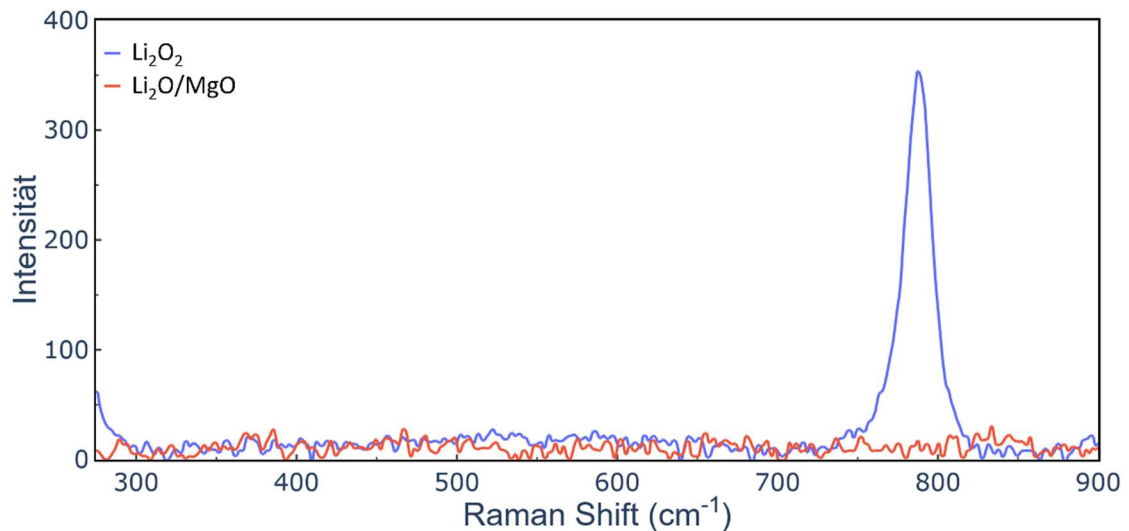


Abbildung 83: Raman-Spektrum von Lithiumperoxid (Blau) und der Reaktionsprodukte $\text{Li}_2\text{O/MgO}$ (rot)

Das Raman-Spektrum des Lithiumperoxids weist einen scharfen Peak bei $\sim 780\text{ cm}^{-1}$. Dabei handelt es sich um die Schwingung O-O Schwingung des Peroxids (vgl Gittleson et al., 2015). Die Verbrennungsprodukte weisen hingegen keine Raman-aktiven Spezies auf. Die Raman-Spektren der frischen sowie gealterten Probe sind der Abbildung 84 zu entnehmen.

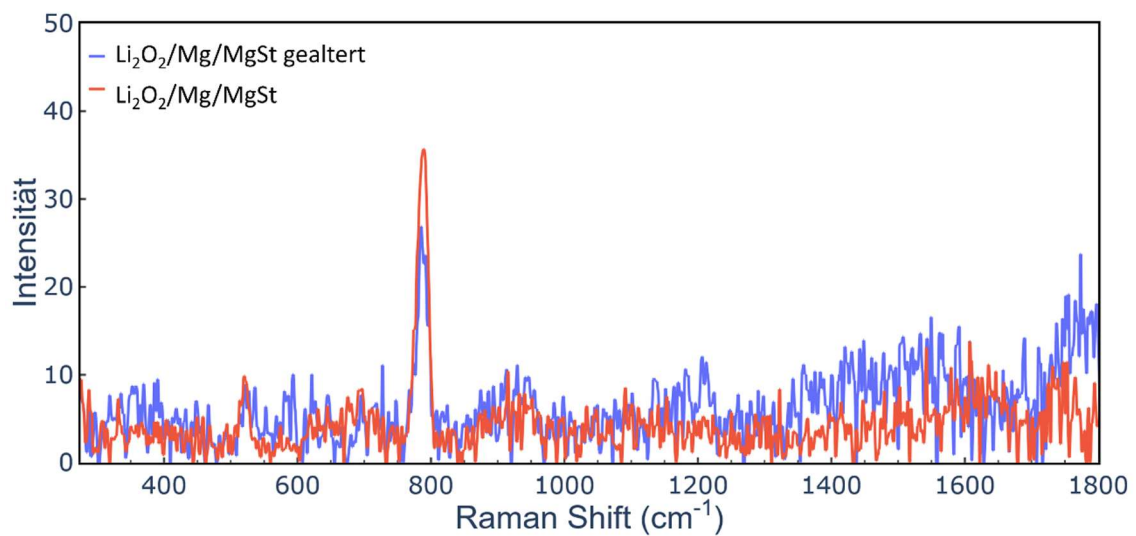


Abbildung 84: Raman-Spektrum von Lithiumperoxid mit Magnesium und MgSt nicht gealtert (rot) und Lithiumperoxid mit Magnesium und MgSt gealtert (blau)

Sowohl in der frischen als auch der gealterten $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Mischung lässt sich der Peak der O-O Schwingung bei ca. 780 cm^{-1} (vgl. Gittleston et al., 2015). Zudem fallen grundsätzlich Unterschiede zwischen der frischen und gealterten Probe in den Bereichen um die 600 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , sowie $1400 - 1800\text{ cm}^{-1}$ auf, welche sich jedoch nicht direkt zuordnen lassen. Das Raman-Spektrum von Strontiumperoxid ist unter Abbildung 85 dargestellt.

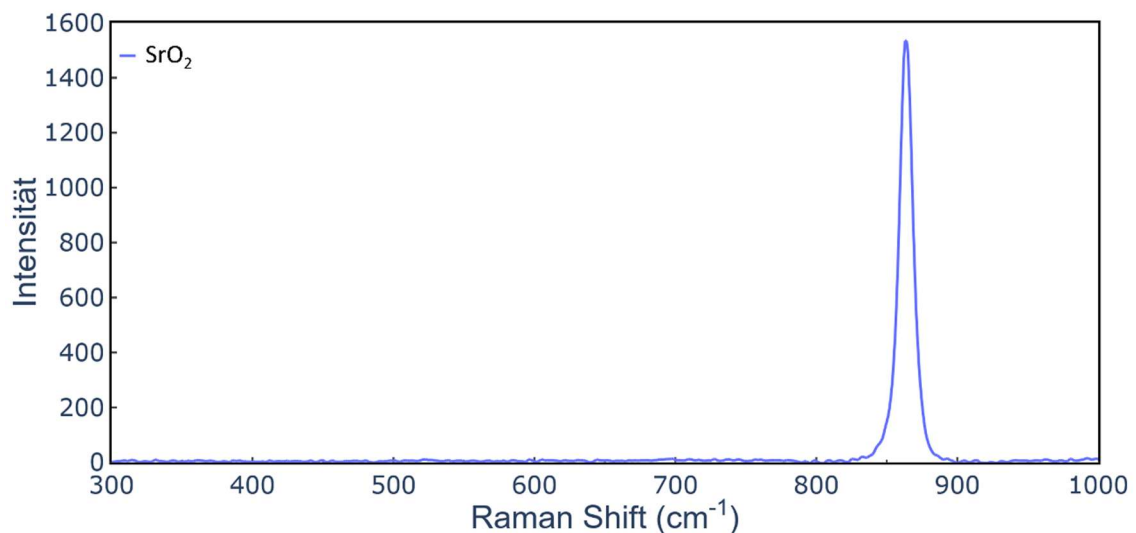


Abbildung 85: Raman-Spektrum von Strontiumperoxid

Die Messung des Strontiumperoxids liefert einen scharfen und intensiven Peak bei ca. 860 cm^{-1} . Auch dieser Peak lässt sich auf die O-O Schwingung zurückführen (vgl. Gittleston et al., 2015). Die Messung der frischen sowie gealterten

Probe bestehend aus Strontiumperoxid, Aluminium und Magnesiumstearat ist unter Abbildung 86 dargestellt.

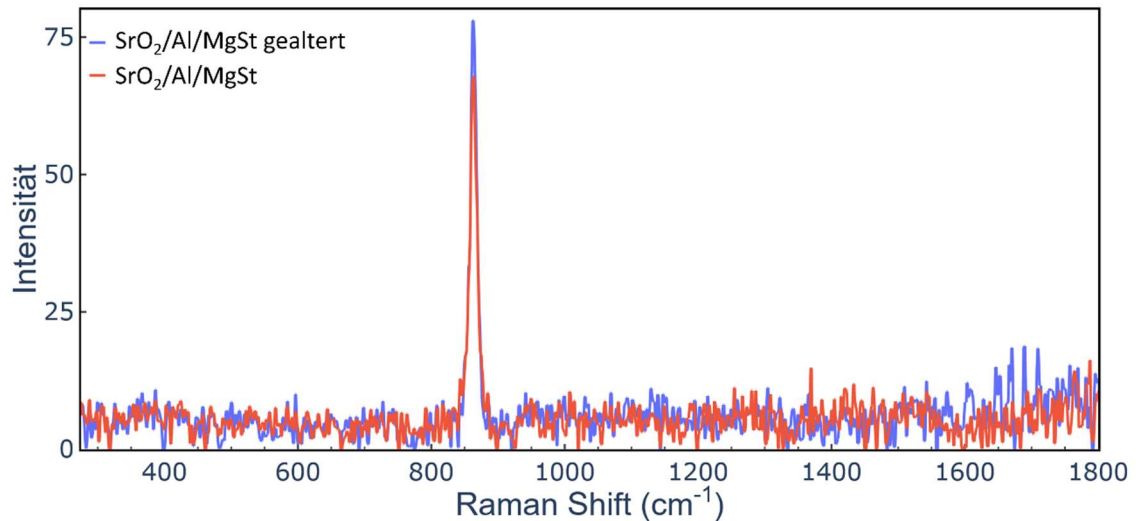


Abbildung 86: Raman-Spektrum von Strontiumperoxid mit Aluminium und MgSt nicht gealtert (rot) und Strontiumperoxid mit Aluminium und MgSt gealtert (blau)

Sowohl bei der frischen als auch bei der gealterten Probe ist der scharfe Peak der O-O Bindung im Bereich von ca. 860 cm^{-1} zu erkennen. Zudem weist die gealterte Probe einen Unterschied bei einem Raman-Shift zwischen 1600 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} auf. Die Raman-Spektren der frischen sowie gealterten Proben bestehend aus Strontiumperoxid, Zirkonium und MgSt sind unter Abbildung 87 dargestellt.

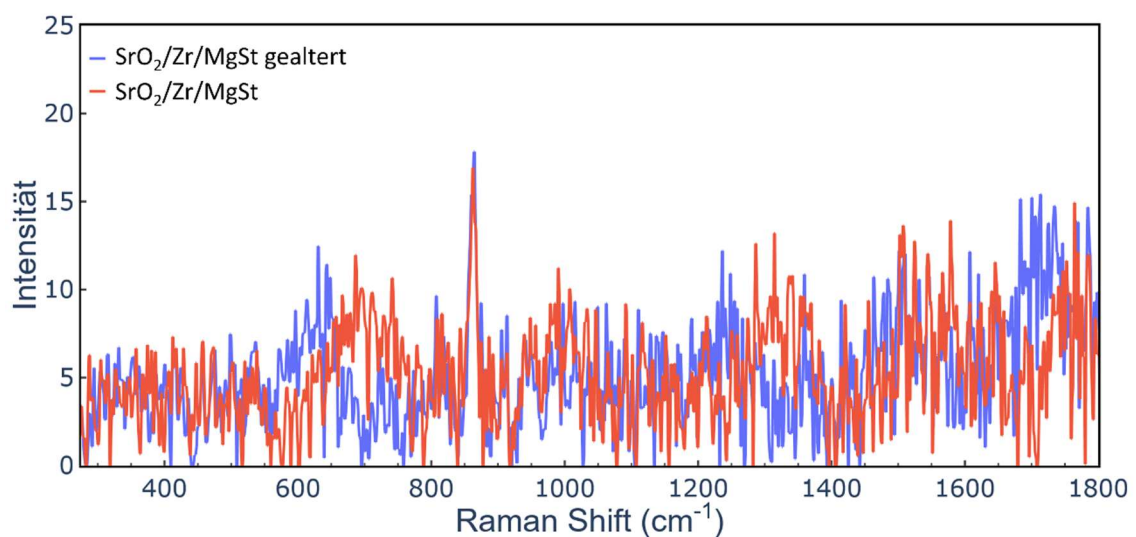


Abbildung 87: Raman-Spektrum von Strontiumperoxid mit Zirkonium und MgSt nicht gealtert (rot) und Strontiumperoxid mit Zirkonium und MgSt gealtert (blau)

Bei beiden Proben ist der Peroxid Peak des Strontiumperoxids bei ca. 860 cm^{-1} detektierbar. Die Intensität beträgt jedoch einen Bruchteil ausgehend von der Rohmessung. Zudem fallen Unterschiede bei der gealterten Probe auf, welche im Bereich von ca. 600 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} , sowie 1600 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} liegen.

4.7 Ergebnisse der Druckermittlung bei der Verbrennung von Verzögerungspellets

Die ermittelte Druckkurve eines der zehn untersuchten Brückenanzünder SO7A ist beispielhaft unter Abbildung 88 dargestellt.

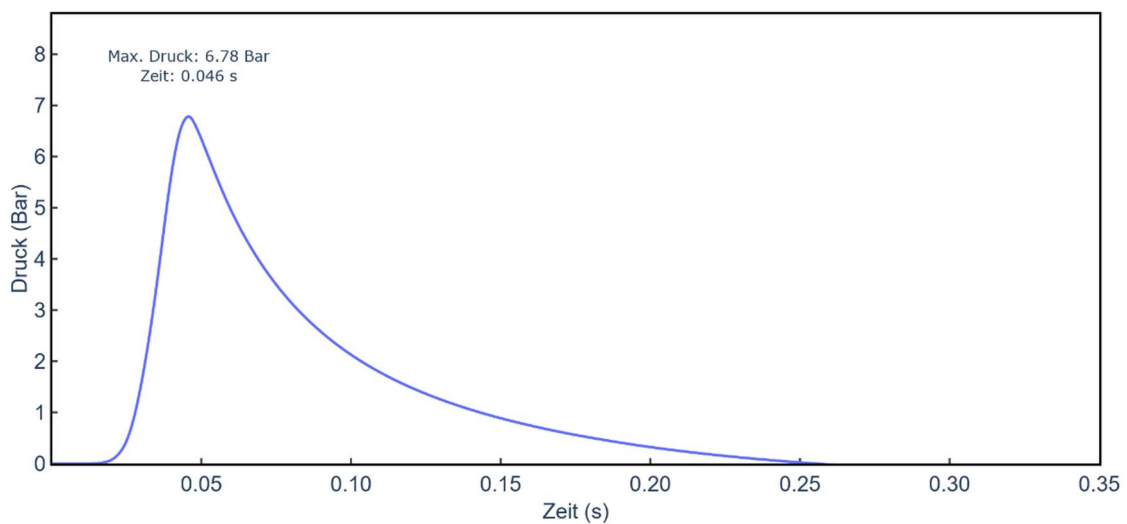


Abbildung 88: Druckkurve des Brückenanzünders SO7A

Die Zeit zwischen dem Auslösen und dem Erreichen des Druckmaximums für den Brückenanzünder liegt bei 0,046 s. Dabei wurde ein Maximaldruck von 6,78 bar gemessen. Die gesamten Ergebnisse der Druckermittlung sind unter Tabelle 32 gelistet.

Tabelle 32: Ergebnisse der Druckermittlung

SO7A Nr.	max. Druck [bar]	Zeit bis max. Druck [s]
1	6,78	0,046
2	6,44	0,044
3	7,08	0,045
4	5,91	0,040
5	7,33	0,052
6	7,44	0,048
7	7,99	0,046
8	6,57	0,046
9	6,16	0,054
10	6,89	0,044

Im Durchschnitt liegt der von dem Brückenanzünder erzeugte Druck bei $6,86 \pm 0,60$ bar. Dabei lag der geringste Druck bei 5,91 und der höchste erzeugte Druck bei 7,99 bar. Das Druckmaximum wurde bei den Versuchen im Durchschnitt nach $0,046 \pm 0,005$ s erreicht.

Die Ergebnisse der Druckermittlung für das $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Gemisch mit 2,5 % Binder sind der Tabelle 33 zu entnehmen.

Tabelle 33: Ergebnisse der Druckermittlung für das Gemisch $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ mit 2,5 % Binder

Versuch Nr.	m(Pellet 1) [mg]	m(Pellet 2) [mg]	max. Druck [bar]	Zeit bis max. Druck [s]
1	167	152	13,21	0,087
2	163	143	12,66	0,112
3	153	161	12,88	0,100
4	165	165	13,33	0,083
5	141	141	13,31	0,087

Der durchschnittliche Gesamtdruck bei den Versuchen mit 2,5 % Binder lag bei

13,08 ± 0,26 bar. Der geringste Druck befand sich bei 12,66 bar und der höchste erzeugte Druck lag bei 13,33 bar. Das Druckmaximum wurde im Durchschnitt nach 0,094 ± 0,011 s erreicht.

Die Ergebnisse der Druckermittlung für das SrO₂/Al/MgSt Gemisch mit 5 % Binder sind in der Tabelle 34 gelistet.

Tabelle 34: Ergebnisse der Druckermittlung für das Gemisch SrO₂/Al/MgSt mit 5 % Binder

Versuch Nr.	m(Pellet 1)	m(Pellet 2)	max. Druck	Zeit bis max. Druck
	[mg]	[mg]	[bar]	[s]
1	158	150	12,38	0,131
2	160	152	12,30	0,148
3	164	141	12,05	0,211
4	154	156	12,36	0,177
5	160	142	12,44	0,116

Der durchschnittlich ermittelte Gesamtdruck, welcher durch die Brückenanzünder und die eingesetzten Pellets erzeugt wurde, lag bei 12,31 ± 0,136 bar. Hierbei lag der geringste Druck bei 12,05 bar und der höchste erzeugte Druck bei 12,44 bar. Das Druckmaximum wurde im Schnitt nach 0,157 ± 0,034 s erreicht.

Die Ergebnisse der Druckermittlung für das SrO₂/Al/MgSt Gemisch mit 10 % des Binders sind in der Tabelle 35 gelistet.

Tabelle 35: Ergebnisse der Druckermittlung für das Gemisch SrO₂/Al/MgSt mit 10 % Binder

Versuch Nr.	m(Pellet 1)	m(Pellet 2)	max. Druck	Zeit bis max. Druck
	[mg]	[mg]	[Bar]	[s]
1	166	146	10,85	0,415
2	171	153	11,03	0,196
3	173	167	9,75	0,655
4	155	156	10,44	0,351
5	142	159	10,01	0,378

Der im Durchschnitt erreichte Gesamtdruck, der durch den Brückenanzünder

sowie die beiden Verzögerungspellets erzeugt wurde, lag bei $10,42 \pm 0,485$ bar. Der geringste ermittelte Druck lag bei 9,75 bar und der höchste Druck bei 11,03 bar. Das Druckmaximum wurde im Durchschnitt nach $0,399 \pm 0,148$ s erreicht.

5 Diskussion der Ergebnisse

In folgendem werden die im Kapitel 4 dargestellten Ergebnisse sowie die Pelletherstellung diskutiert. Die im Diskussionsteil verwendeten Standardbildungsenthalpien stammen aus dem Tool des Fraunhofer Instituts für chemische Technologie (ICT) „ICT-Database of Thermochemical Values“, welches der Fr. Sobbe GmbH zur Verfügung gestellt wurde.

5.1 Diskussion der Pelletherstellung

Die Pelletherstellung an der Pneumatikpresse führte zu uneinheitlichen Pellets. Es stellte sich oftmals ein farblicher Verlauf, von hell zu dunkel, entlang der Pellethöhe ein. Eine Darstellung des farblichen Verlaufs bei den mittels der Pneumatikpresse hergestellten $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}$ Pellets ist der Abbildung 89 zu entnehmen.



Abbildung 89: $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}$ Pellets mit farblichem Verlauf hergestellt an der Pneumatik Presse

Ausgehend von den Graustufen entlang der Pellethöhe ist davon auszugehen, dass die Pellets keine einheitliche Pressdichte aufweisen. Dies kann zu unterschiedlichen Verbrennungsraten innerhalb der Pellets führen (vgl. Russel, 2009: 24). Zudem ist es wahrscheinlich, dass die Stabilität der Pellets aufgrund des uneinheitlichen Verpressens variieren kann. Dies wird bei den Versuchen $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 1 (Pneumatikpresse) und $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 2 (Tablettenpresse) deutlich. Bei dem Gemisch $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ 1 (siehe Kapitel 3.2.2 und Kapitel 4.3.1.2) wurden bei vier von zehn Versuchen nicht reagierte Pelletrückstände gefunden. Im Gegensatz dazu kam es bei den $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ 2 Versuchen zu einer vollständigen Umsetzung der Pellets. Die Unterschiede lassen sich auf die Funktionsweise der verwendeten Pneumatikpresse zurückführen. Bei der Presse wurde der Pressstempel nach unten bewegt, solange der eingestellte maxi-

male Druck noch nicht erreicht war. Beim Erreichen des eingestellten Drucks wurde der Pressvorgang automatisch beendet. Dabei haben sich vermutlich einzelne Partikel zwischen der Presshülse und dem Pressstempel verkeilt und führten zum vorzeitigen Beenden des Pressvorgangs. Bei den Versuchen blockierte die Presshülse oftmals an dem Pressstempel und konnte nur mit viel Aufwand gelöst werden. Im direkten Vergleich lieferte die Tablettenpresse einheitlichere Ergebnisse hinsichtlich der Pellets. Graustufen entlang der Pellethöhe konnte dabei nicht festgestellt werden.

Eine Darstellung der an der Tablettenpresse hergestellten $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}$ Pellets ist der Abbildung 90 zu entnehmen.



Abbildung 90: $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Si}$ Pellets hergestellt an der Tablettenpresse TDP 0

Die an der Tablettenpresse hergestellten Pellets wiesen eine einheitliche, dunkle Färbung und einen metallischen Glanz auf. Das einheitlichere Verpressen ist auf die Funktionsweise der Tablettenpresse zurückzuführen, welche beim Pressvorgang immer einen eingestellten Weg zurücklegt und somit nicht vorzeitig den Pressvorgang beendet. Zwar kam es auch hier zu unterschiedlichen Pressdichten bei einzelnen Pellets, dies war jedoch die Folge der Feststoffdosierung. Dabei wurde nicht immer mit der gleichen Masse des Materials in die Matrize gefüllt (vgl. Voigt und Fahr, 2000: 166 f., 190). Abhilfe könnte hier eine vorgeschaltete Granulierung der Gemische, welche zu einer einheitlicheren Dosierung führen sollte, schaffen (vgl. Voigt und Fahr, 2000: 166 f.). Gravierende

Unterschiede hinsichtlich der optischen Erscheinung der Pellets, wie bei den Versuchen mit der Pneumatikpresse, konnten nicht festgestellt werden. Abschließend ist zu erwähnen, dass der Herstellungsvorgang der Pellets mittels der Pneumatikpresse ca. 2 Minuten pro Pellet in Anspruch nahm. Die Herstellung an der Tablettenpresse hingegen dauerte zwischen 10 – 20 Sekunden pro Pellet. Diesen Ergebnissen zufolge ist die Tablettenpresse dem pneumatischen System vorzuziehen. Wie bereits erwähnt wären weitere Versuche von Interesse, bei denen die Gemische vorab granuliert werden könnten. Die Auswirkung auf die Gleichmäßigkeit der Pellets sowie ihrer Verbrennungsrate wäre hier von besonderem Interesse. Zudem ist zu erwähnen, dass die hergestellten Pellets zwischen 30 % und 45 % der TMD erreicht haben. Da die Verbrennungsrate von der Pelletdichte abhängig ist (vgl. Russel 2009: 24; Poret et al., 2013), bietet sich die Möglichkeit für weitere Forschungsarbeiten, welche die Einstellung der Verbrennungsrate über die Pelletdichte untersuchen. Hierfür sollten jedoch sowohl das Oxidationsmittel sowie der Brennstoff eine möglichst enge Korngrößenverteilung aufweisen, um eine eindeutige Aussage zu ermöglichen.

5.2 Diskussion der Verbrennungsraten

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Verbrennungsraten sowie der durchgeführten Versuche zur Ermittlung der Messabweichung, welche durch den Messaufbau sowie die Anzündpille verursacht wurde. Die p-Werte ergeben sich aus dem t-Test und den dazugehörigen Messreihen, welche dem Anhang zu entnehmen sind.

5.2.1 Diskussion der Bestimmung der Messabweichung und Verzugszeit der Brückenanzünder

Die Verzögerungszeiten bei der Umsetzung der Brückenanzünder liegen zwischen 640 – 1020 μ s. Die Schwankung der Ergebnisse ist auf den Herstellungsprozess (Tauchen der Brückendrähte in die Satzmasse) zurückzuführen. Dabei kann es zu unterschiedlichen Massen einzelner Brückenanzünder kommen, wodurch der Aufheizprozess bis zur Zündung des Satzes nicht jedes Mal exakt gleich ausfällt. Zudem ist nicht sicher, ob der Satz bei jedem Brückenanzünder gleich auf dem Zünddraht aufliegt, was weitere Zündunterschiede verur-

sachen kann. Ferner ist die Abweichung im elektrischen Widerstand der verwendeten Brückenanzünder ($1,2 - 1,8 \, \Omega$, laut Hersteller) für Unstimmigkeiten im Erhitzungsprozess des Drahtes und damit in der Zündung des pyrotechnischen Satzes verantwortlich. Die mittlere Verzögerungszeit für die verwendeten Brückenanzünder liegt jedoch unter 1 ms, was sich nicht wesentlich auf die folgenden Messungen der Brenndauer der Verzögerungspellets auswirkt. Es ist zu beachten, dass in der mittleren Verzögerungszeit von $783 \, \mu\text{s}$ die gemessene Messabweichung von $180 \, \mu\text{s}$ enthalten ist, was zu einer mittleren Verzögerungszeit von $603 \, \mu\text{s}$ für die Brückenanzünder führt. Die Messabweichung von $180 \, \mu\text{s}$ ist auf den Aufbau der elektronischen Messinstrumente sowie die eingestellte Empfindlichkeit der Photodiode zurückzuführen.

5.2.2 Diskussion der Bestimmung der Verbrennungsraten

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der Verbrennungsraten der Untersuchten pyrotechnischen Gemische diskutiert. Grundsätzlich gilt es zu sagen, dass viele der Gemische funktionsfähig waren. Es ist durchaus denkbar, dass die Pellets, die nicht durch die Brückenanzünder entzündet werden konnten, durchaus mittels eines stärkeren oder längeren Zündimpulses zur Umsetzung gebracht werden können. Dementsprechend gilt die Nichtentzündbarkeit dieser Pellets nur für den verwendeten Versuchsaufbau sowie für die verwendeten Brückenanzünder. Beispiele für nicht funktionsfähige Pellets sind das $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ - sowie das $\text{CaO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ -Gemisch. Dabei kam es während des Verbrennungsprozesses zur Volumenzunahme der Reaktionsprodukte der Pellets. Dadurch bewegten sich die Pellets bei der Verbrennung aus der Hülse heraus und es folgte keine Entzündung des dahinterliegenden Pellets. Ein Beispiel für das Ergebnis ist unter Abbildung 91 dargestellt.



Abbildung 91: $\text{CaO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Reaktionsprodukte die sich aus der Hülse herausbewegen
Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen könnte in der geringen Reinheit

der beiden Peroxide liegen, da dieses Verhalten nicht bei dem Gemisch mit SrO_2 als Oxidationsmittel aufgetreten ist. Auch die deutlich geringere Dichte der jeweiligen Reaktionsprodukte (SrO : $4,7 \text{ g/cm}^3$, CaO : $3,3 \text{ g/cm}^3$ und Li_2O : $2,0 \text{ g/cm}^3$) könnte als Ursache in Frage kommen, da die Reaktionsprodukte CaO und Li_2O in einem deutlich größeren Volumen resultieren.

5.2.2.1 Calciumperoxid-Versuche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Calciumperoxid-Versuche diskutiert. Abbildung 92 stellt die Ergebnisse der $\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ -Versuche zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit dar.

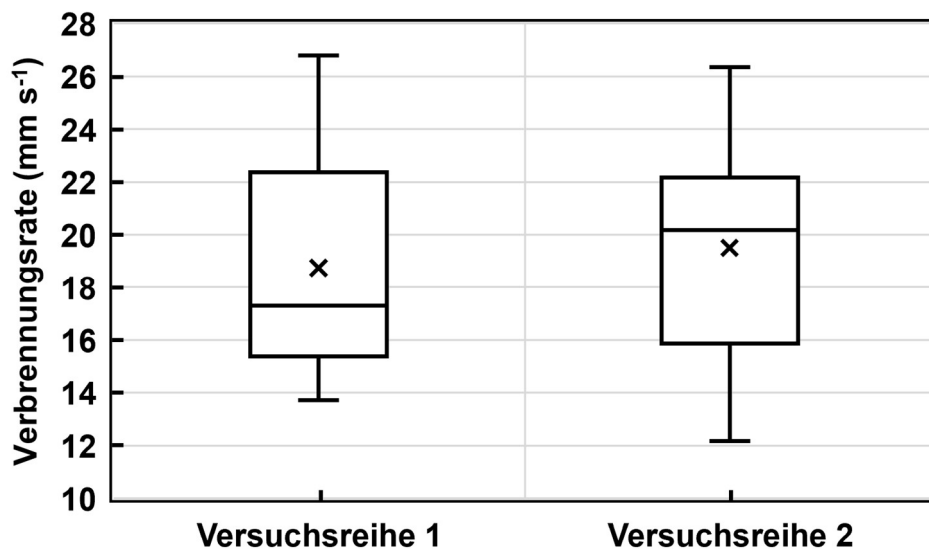


Abbildung 92: Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsuntersuchung für das Gemisch $\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$

Bei der Betrachtung beider Versuchsreihen fällt ein geringer Unterschied in den Verbrennungsraten auf. Dieser Unterschied in den Verbrennungsraten der beiden Versuche ist auf leicht unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen des Oxidationsmittels und des verwendeten Brennstoffs zurückzuführen (vgl. Kishore und Sunitha, 1982). Der Unterschied in der Pellettdichte beider Versuchsreihen (1: $\sim 0,79 \text{ mg mm}^{-3}$ und 2: $\sim 0,86 \text{ mg mm}^{-3}$) kann zudem einen, wenn auch nur geringen, Einfluss auf die mittlere Abbrandgeschwindigkeit ausüben (vgl. Russel, 2009; vgl. Poret et al., 2013, vgl. Focke et al., 2019). Durch den Partikelgrößenbereich des Peroxids von $20 \text{ }\mu\text{m}$ bis $40 \text{ }\mu\text{m}$ und den Partikelbereich des Magnesiums von $5 \text{ }\mu\text{m}$ bis $40 \text{ }\mu\text{m}$, sind die Partikelgrößenbereiche beider

Komponenten recht breit. Dies kann die Ursache für die breite Streuung der Ergebnisse sein. Grundsätzlich kann das Experiment als reproduzierbar angesehen werden, da der p-Wert des t-Tests unter 0,05 liegt. Um die Abweichung der Verbrennungsraten zu minimieren, wäre ein engerer Partikelgrößenbereich besser geeignet.

Abbildung 93 stellt die Versuche mit den unterschiedlichen Bindern dar.

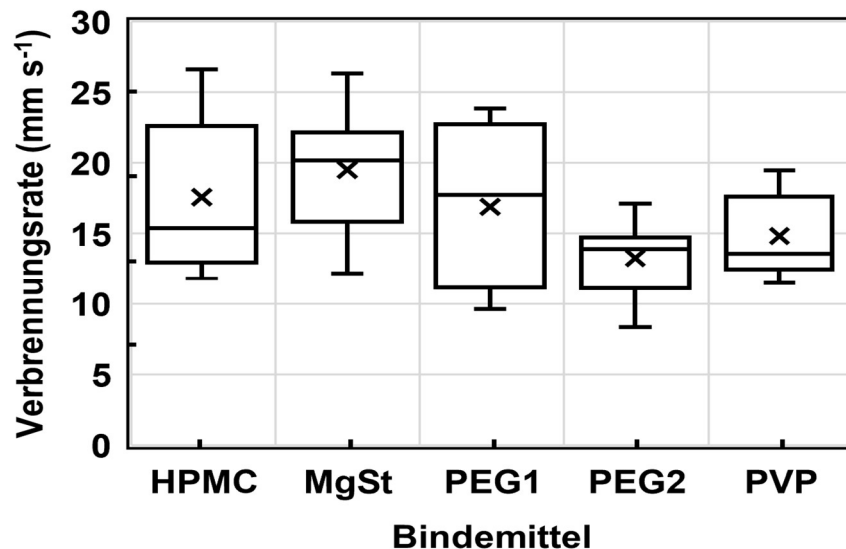


Abbildung 93: Übersicht der Ergebnisse der Binderuntersuchung von $\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{Binder}$

Die oben gezeigten Verbrennungsraten können wie folgt dargestellt werden: $\text{MgSt} > \text{HPMC} > \text{PEG1} > \text{PVP} > \text{PEG2}$, wobei die Versuche lediglich einen Trend aufzeigen. Die Trends in den Verbrennungsraten sind auf unterschiedliche Energien der jeweiligen Gemische mit den verschiedenen Bindemitteln zurückzuführen (vgl. Bagherpur et al., 2019), welche bei der Verbrennung der Bindemittel frei werden. Die höhere Molmassenverteilung von PEG2 im Vergleich zu PEG1 kann zwar zu einer niedrigeren Zersetzungstemperatur der Polymere führen (vgl. Ye et al., 2015), diese hat jedoch keinen positiven Einfluss auf die Verbrennungsrates. Zudem zeigt sich ein Trend bei dem die Standardabweichung der Brenngeschwindigkeit bei allen verwendeten Bindemitteln Unterschiede aufweist. Dieser Trend kann auf die bindemittelspezifische Verringerung der Wärmeleitfähigkeit (vgl. Bagherpur et al., 2019) zurückgeführt werden, die zu einer gleichmäßigeren Ausbreitung der Verbrennungsfront führen kann. Die Standardabweichung der Verbrennungsrates scheint mit höheren

Verbrennungsraten zuzunehmen, hierfür können thermische Prozesse (z.B. Leitfähigkeit) verantwortlich sein, dies müsste jedoch weiter untersucht werden. Zudem ist auch erwähnenswert, dass MgSt keinen negativen Einfluss auf die Verbrennungsrate des Gemisches hat. Andere Stearate wie Calciumstearat sind dafür bekannt, dass sie die Verbrennungsrate von pyrotechnischen Sätzen verlangsamen (vgl. Shaw et al., 2015). Ein Grund für dieses Phänomen könnte die Tatsache sein, dass das verwendete MgSt nicht in Form eines Hydrats vorlag, was einen Unterschied zu der genannten Studie darstellt und Energie durch die Verdampfung des Hydrates aus dem System entzogen werden könnte. Während Tendenzen in der mittleren Verbrennungsrate durch die Verwendung verschiedener Bindemittel erkennbar sind, unterscheiden sich aufgrund der hohen Standardabweichungen der Messungen nur die Ergebnisse von MgSt/PEG2 (p-Wert 0,0008) signifikant voneinander. Die Aussagekraft der anderen Messungen ist daher fraglich und müsste durch weitere Experimente verifiziert werden. Weitere Untersuchung des Verbrennungsprozesses, sowie Versuche mit einer engen Korngrößenverteilung aller drei Komponenten wären für eine genauere Erklärung geeignet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Pellets mit verschiedenen Durchmessern sind unter Abbildung 94 dargestellt.

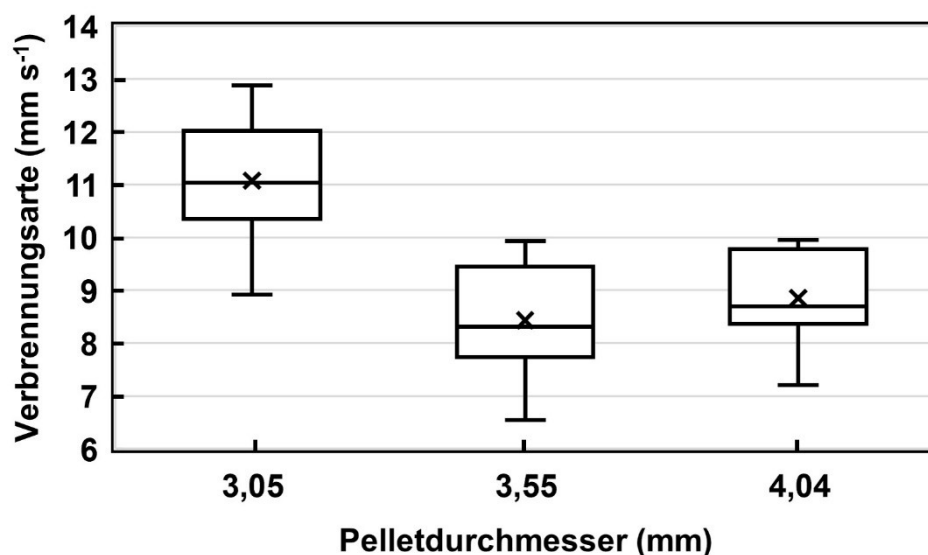


Abbildung 94: $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Versuche mit verschiedenen Pelletdurchmessern. Die Verbrennungsrate ist dargestellt als mm s^{-1}

Beim Vergleich der Verbrennungsraten von pSi-Pellets mit verschiedenen Durchmessern sind die Unterschiede zwischen den Pellets mit einem Durchmesser von 4,04 mm und 3,05 mm sowie 3,55 mm und 3,05 mm signifikant (p-Wert vom t-Test $< 0,00167$). Die Verringerung des Pelletdurchmessers um 0,99 mm führt zur höchsten Verbrennungsrate, obwohl der Durchmesser verringert wird (vgl. Russel, 2009). Dies ist auf die Verringerung des Pelletvolumens zurückzuführen, die zu einer deutlich geringeren Masse der Pellets bei etwa gleichbleibender Pelletdichte führt. Während die Pellets mit einem Durchmesser von 4,04 mm eine Masse zwischen 76 mg und 90 mg aufweisen, was zu Pelletdichten zwischen $0,80 \text{ mg/mm}^3$ und $0,86 \text{ mg/mm}^3$ führt, haben die Pellets mit einem Durchmesser von 3,05 mm eine Masse zwischen 50 mg und 58 mg, was zu einer Pelletdichte zwischen $0,79 \text{ mg/mm}^3$ und $0,85 \text{ mg/mm}^3$ führt. Daher muss bei gleicher Länge des Verzögerungssatzes eine deutlich geringere Menge an Material verbrannt werden, was zu einer schnelleren Verbrennungsgeschwindigkeit führt. Im Gegensatz dazu haben die Pellets mit einem Durchmesser von 3,55 mm eine Masse zwischen 70 mg und 81 mg, was zu Pelletdichten zwischen $0,86 \text{ mg/mm}^3$ und $0,94 \text{ mg/mm}^3$ führt. Der geringe Massenunterschied zwischen Pellets mit einem Durchmesser von 4,04 mm und 3,55 mm in Verbindung mit der höheren Pelletdichte der 3,55 mm Pellets wirkt sich also nicht so stark auf die Brenngeschwindigkeit aus wie bei den Versuchen mit Pellets mit einem Durchmesser von 3,05 mm. Berücksichtigt man jedoch, dass die Verbrennungsgeschwindigkeit auch als Massenumsatz pro Sekunde (vgl. Kapitel 2.7) beschrieben werden kann, ergibt sich ein anderer Zusammenhang zwischen Durchmesser und Verbrennungsgeschwindigkeit.

Unter Abbildung 95 sind die Brenngeschwindigkeiten in mg s^{-1} für die Pellets mit verschiedenen Durchmessern dargestellt.

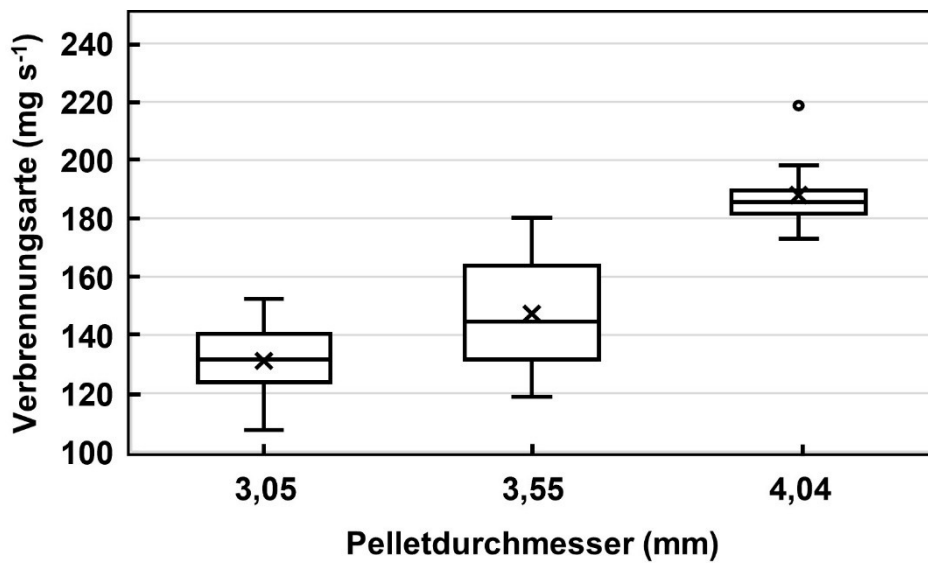


Abbildung 95: $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Versuche mit verschiedenen Pelletdurchmessern. Die Verbrennungsrate ist dargestellt als mg s^{-1}

Die mittlere Verbrennungsrate als Masse pro Sekunde für Pellets mit einem Durchmesser von 3,05 mm beträgt $131,2 \pm 12,0 \text{ mg s}^{-1}$. Ferner liegt die mittlere Verbrennungsrate für Pellets mit einem Durchmesser von 3,55 mm bei $147,4 \pm 18,2 \text{ mg s}^{-1}$, während die mittlere Verbrennungsrate von Pellets mit einem Durchmesser von 4,04 mm $188,1 \pm 11,8 \text{ mg s}^{-1}$ beträgt. Die Ergebnisse des t-Tests zeigen, dass es signifikante Unterschiede in der Verbrennungsrate (mg s^{-1}) zwischen allen drei Versuchen gibt ($p\text{-Werte} < 0,01$). Dies führt zu dem Ergebnis, dass die Verbrennung von Gemischen mit kleinerem Durchmesser tatsächlich zu einer langsameren Umsetzung des pyrotechnischen Materials führen kann, aber dennoch zu einer schnelleren Verbrennungsrate führt, wenn sie in mm s^{-1} angegeben wird. Die Abbrandgeschwindigkeit kann folglich über den Pelletdurchmesser manipuliert werden.

Die Verbrennungsrate von $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ -Pellets in verschiedenen Hülsmaterialien ist unter Abbildung 96 dargestellt.

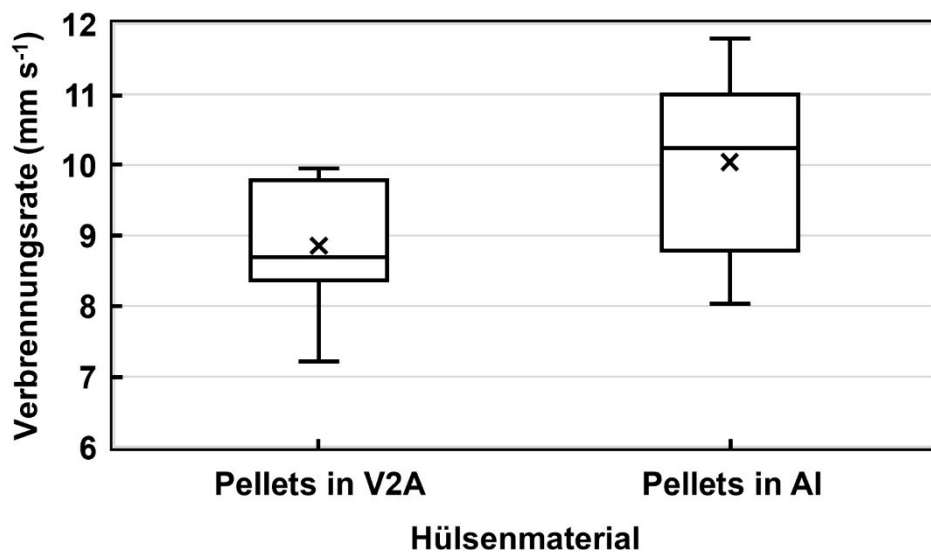


Abbildung 96: $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Versuche mit unterschiedlichem Hülsenmaterial

Die Verbrennungsrate bei Verwendung einer Aluminium-Hülse ist um ca. $1,2 \text{ mm s}^{-1}$ höher als bei der V2A-Hülse, obwohl die Wärmeleitfähigkeit von Aluminium höher ist (vgl. Fischer et al., 2008: 116 f.). In anderen Studien wurde eine höhere Wärmeleitfähigkeit von Hülsenmaterialien mit einem höheren Wärmeverlust in Verbindung gebracht (vgl. Khan et al., 2018), woraus sich langsamere Verbrennungsraten ergeben. Die höhere Wärmeleitfähigkeit des Al-Rohrs, gepaart mit seiner geringeren Dichte im Vergleich zu V2A, kann jedoch zu einer Erhöhung der Verzögerungskörpertemperatur führen und damit die Umgebungstemperatur der Verzögerungspellets und somit die Verbrennungsrate des Satzes erhöhen. Die etwas Höhere %-TMD der Pellets könnte sich ebenfalls auf die Abbrandgeschwindigkeit der Pellets auswirken (vgl. Poret et al, 2013), ein direkter Zusammenhang konnte jedoch nicht festgestellt werden. Dies ist auf die Schwankung der Messungen aufgrund des Partikelgrößenbereichs des verwendeten Peroxids ($20 \mu\text{m} - 40 \mu\text{m}$) zurückzuführen (vgl. Kishore und Sunitha 1982). Die schnellere Verbrennungsrate der kleineren Partikel ergibt sich aus der daraus resultierenden größeren Oberfläche. Dadurch verkürzen sich die Diffusionswege für Gase (O_2 aus Zersetzung des Oxidationsmittels) was eine zügigere Reaktion mit dem Brennstoff mit sich bringt. Zudem erhitzen sich kleinere Partikel gleichmäßiger und schneller. Ein p-Wert von 0,02 als Ergebnis des t-Tests zeigt, dass die Unterschiede in der Verbrennungsrate in Abhängigkeit vom Hülsenmaterial, signifikant sind.

5.2.2.2 Lithiumperoxid-Versuche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuche mit Lithiumperoxid als Oxidationsmittel diskutiert. Abbildung 97 stellt die Ergebnisse der Korngrößenuntersuchung für das Gemisch $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ dar.

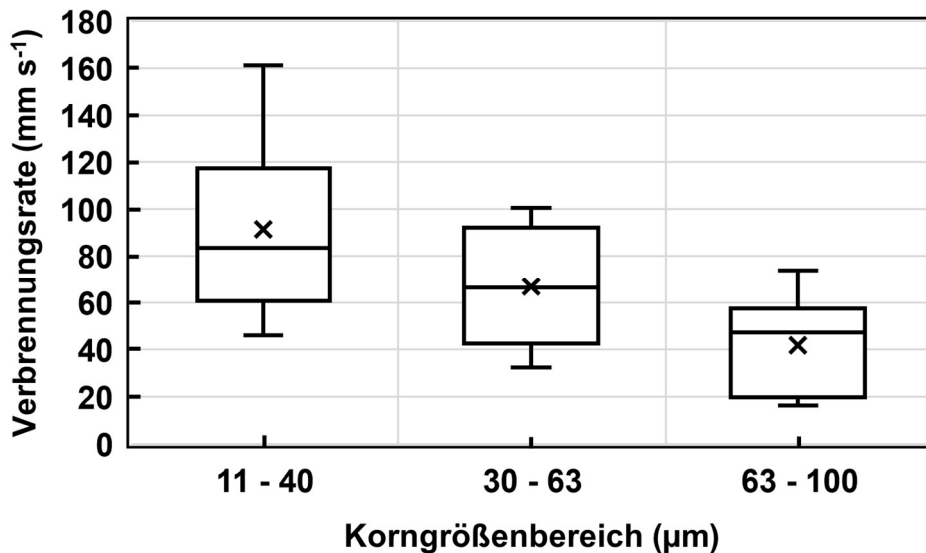


Abbildung 97: Verbrennungsrates von $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Versuchen mit unterschiedlichen Korngrößenbereichen

Bei der Betrachtung der Versuche mit unterschiedlichen Korngrößenbereichen fällt zunächst ein Trend auf, bei dem mit sinkender Partikelgröße des Oxidationsmittels die Verbrennungsrates steigt. Die Unterschiede sind jedoch nur zwischen den Korngrößenbereichen von $11\ \mu\text{m}$ – $40\ \mu\text{m}$ sowie $63\ \mu\text{m}$ – $100\ \mu\text{m}$ statistisch signifikant (p-Wert: 0,0018). Der Anstieg der Verbrennungsrates mit sinkender Partikelgröße ist auf die größere Oberfläche des Oxidationsmittels zurückzuführen (vgl. Focke et al., 2019). Die größere Oberfläche kann dafür sorgen, dass mehr Sauerstoff per Zeiteinheit durch die Zersetzung des Peroxids frei wird, was die Redoxreaktion schneller ablaufen lässt. Zudem können die feineren Partikel für eine bessere Durchmischung innerhalb des Gemisches oder Pellets sorgen und dadurch das Entstehen von sauerstoffarmen Zonen verhindern. Die hohe Standardabweichung der Versuche kann zudem durch die Verwendung der Pellets verursacht werden. Zwischen dem Pellet und der Hülse befinden sich $0,12\ \text{mm}$ Leerraum, durch den die Flammfront an der Seite der Pellets vorbeiziehen und damit weiter vorne liegende Teile des Pellets entzün-

den kann. Dies stellt einen deutlichen Nachteil bei dem $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ -Gemisch dar. Eine Thermalkamera zur Beobachtung des Temperaturverlaufs innerhalb der Hülse könnte für weitere Aufklärung sorgen.

Die Ergebnisse der $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ -Pellets vor und nach der Alterung sind unter Abbildung 98 abgebildet.

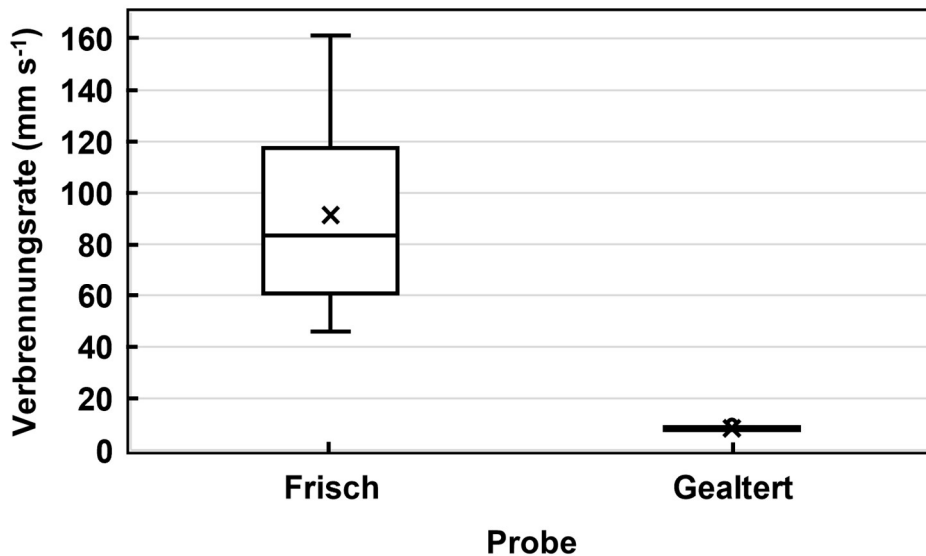


Abbildung 98: $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Versuche mit frischen und gealterten Pellets

Die deutlich verringerte Verbrennungsrate der gealterten Pellets weist auf, dass das $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ -Gemisch nicht langzeitstabil ist (p-Wert: $1,66\text{E}-10$). Dies ist ein weiterer Nachteil für das besagte Gemisch und macht es dementsprechend unbrauchbar in der Anwendung als Verzögerungssatz. Der Grund für die verringerte Verbrennungsrate liegt in der hohen Reaktivität des Magnesiumpulvers (vgl. Lee et al., 2023), welche aus der Bildung von MgO sowie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ resultieren kann. MgO kann durch die Zersetzung des Oxidationsmittels und die anschließende Reaktion mit dem Magnesiumpulver entstehen (vgl. Abdelaziz et al., 2022). $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kann hingegen durch die in der Umgebung vorhandene Luftfeuchtigkeit gebildet werden (vgl. Lee et al., 2023). Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Verbrennungsraten der Alterungsversuche von $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ so ist das Li_2O_2 im Vergleich zu SrO_2 instabiler. Dies kann mit der Atomgröße des Lithium-Kations und der damit einhergehenden hohen Ladungsdichte und ihrer daraus resultierenden Wirkung auf die O-O Bindung des Peroxid-Anions erklärt werden. Das stark elektropositive Lithium-Kation polari-

siert das Peroxid-Anion, da es Elektronendichte aus der O-O Bindung entzieht, wodurch diese destabilisiert wird. Da das Lithiumperoxid zwei Lithium-Kationen besitzt, kann dieser Effekt zeitgleich auf beide Sauerstoffatome des Peroxids wirken.

5.2.2.3 Strontiumperoxid-Versuche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Strontiumperoxid-Versuche diskutiert. Abbildung 99 stellt die Ergebnisse zum Einfluss des Brennstoffanteils auf die Verbrennungsrate dar.

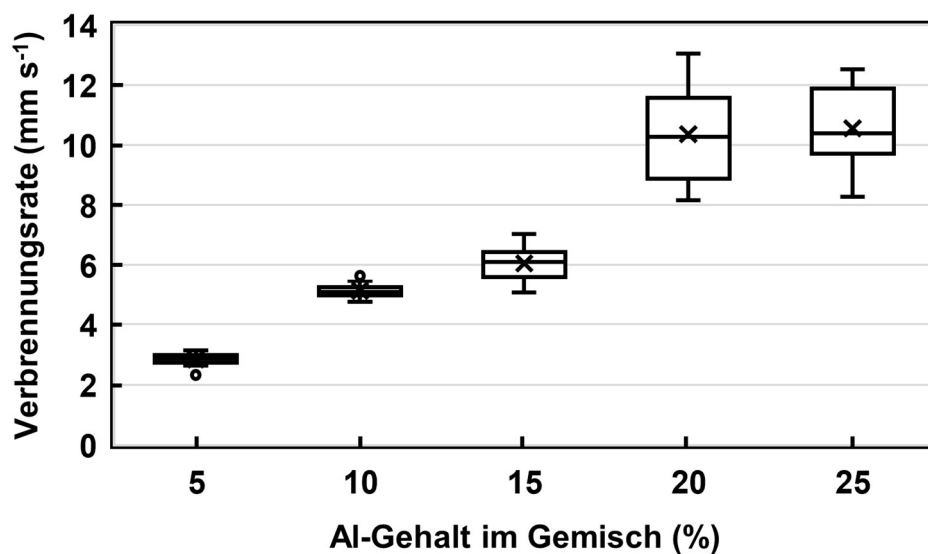


Abbildung 99: $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Versuche mit Verschiedenen Anteilen an Aluminium als Brennstoff

Die Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ -Pellets steigt mit höherem Anteil des Aluminiums. Während die Versuchsreihen mit 20 % und 25 % Aluminium keine signifikanten Unterschiede untereinander aufweisen, sind die Unterschiede zwischen den restlichen Versuchen untereinander von statistischer Relevanz ($p\text{-Wert} < 0,005$ nach Bonferroni-Korrektur). Auffallend ist, dass die Verbrennungsrate trotz des stöchiometrischen Gleichgewichts zwischen SrO_2 und Al bei einem Gehalt von ca. 12 % Al weiter steigt. Dies kann durch eine bessere thermische Leitfähigkeit innerhalb der Pellets aufgrund von mehr Aluminiumpulver begründet werden. Durch bessere Wärmeleitung kann eine Erhöhung der Pellettemperatur erzielt werden. Dadurch wird die Entzündungstemperatur entlang der Pellets zügiger erreicht, wodurch der pyrotechnische Satz schneller

abbrennen kann (vgl. Khan et al., 2018, vgl. Focke et al., 2019). Zudem kann eine zu hohe Wärmeleitung des Pellets dazu führen, dass der vom Brückenanzünder verursachte Wärmeimpuls von der Entzündungsstelle zu schnell abgeleitet wird. Dies würde die nicht vorhandene Entzündbarkeit von Pellets mit 30 % Aluminium erklären können. Zur Bestätigung dieser Annahme wären weitere Versuche interessant, bei denen der Temperaturverlauf der pyrotechnischen Pellets während des Verbrennungsvorgangs beobachtet wird. Dazu kann eine Wärmebildkamera genutzt werden, welche den Temperaturverlauf des Hülsmaterials während der Verbrennung misst. Zudem können die Mengenverhältnisse des Oxidations- sowie Reduktionsmittels weiteren Aufschluss über die schnellere Verbrennungsrate der Pellets liefern. Je weniger Aluminiumpulver in den Pellets vorhanden ist, umso geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass der vom Oxidationsmittel freigesetzte Sauerstoff eine Reaktion mit dem Metallpulver eingeht, bzw. dass dieser Vorgang langsamer vonstattengeht (vgl. Focke et al., 2019). Mit steigendem Aluminiumgehalt wird diese Wahrscheinlichkeit erhöht, wodurch auch mehr Energie pro Zeiteinheit freigesetzt werden kann. Andererseits könnte zu viel Brennstoff dazu führen, dass das Oxidationsmittel verhältnismäßig zu wenig Sauerstoff liefert um die Reaktion aufrechtzuerhalten. Die Gemische mit einem Al-Anteil $> 15\%$ weisen zudem eine hohe Standardabweichung im Vergleich zu den anderen Gemischen auf. Dies kann das Resultat von suboptimaler Durchmischung sein (vgl. Focke et al., 2019). Eine Erhöhung der Durchmischungsdauer bei solchen Gemischen könnte Abhilfe schaffen. Mit dem Variieren des Brennstoffanteils steht eine weitere Methode zur Veränderung der Verbrennungsrate zur Verfügung.

Abbildung 100 zeigt die Ergebnisse der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ -Versuche, bevor und nachdem Pellets in der Hülse nachverpresst wurden.

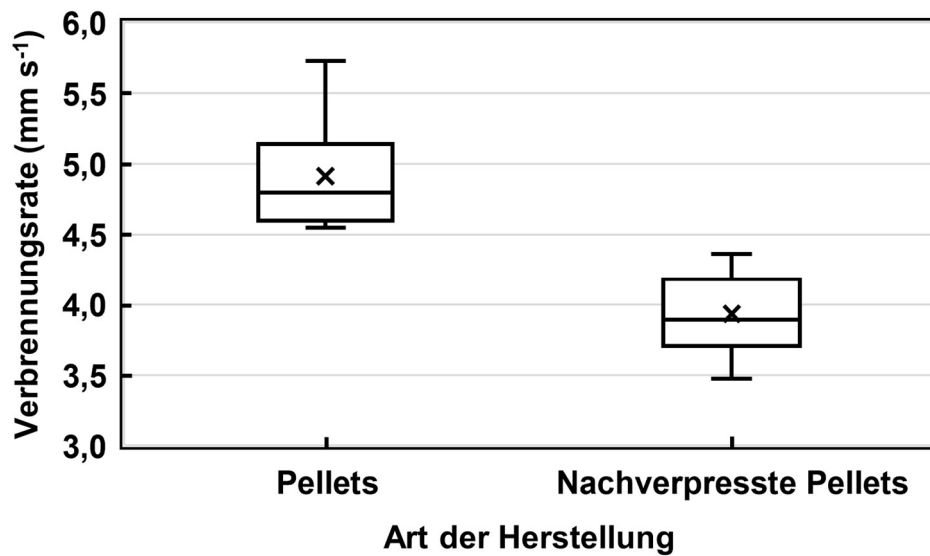


Abbildung 100: $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Versuche mit Pellets sowie mit nachverpressten Pellets in der Hülse

Die Ergebnisse für die losen sowie für die nachverpressten Pellets in der Hülse, zeigen eine geringere Verbrennungsrate für die Versuche mit dem Nachverpressen. Ein t-Test liefert den p-Wert von $6,36\text{E}^{-6}$, wodurch signifikante Unterschiede zwischen beiden Messungen bestehen. Die Verringerung der Verbrennungsrate und der Standardabweichung kann zum Teil auf die höher %-TMD des Verzögerungssatzes nach dem Verpressen in der Hülse zurückzuführen sein (vgl. Poret et al., 2013). Die Hauptursache liegt jedoch in dem direkten Kontakt des Verzögerungssatzes mit der Wand der Hülse. Dadurch kann es zu einer besseren Wärmeleitung zwischen dem Pellet und der Hülsewand kommen. Dies hat einen Energieentzug aus der Reaktion in das Hülsematerial zur Folge und resultiert in einer langsameren Verbrennungsrate. Ein Unterschied in der Wärmeübertragung zwischen den Pellets und dem Rohrmaterial könnte in weiteren Versuchen für die jeweilige Herstellungsmethode der Verzögerungssätze untersucht werden.

Die Ergebnisse frischer sowie gealterter $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets sind unter Abbildung 101 dargestellt.

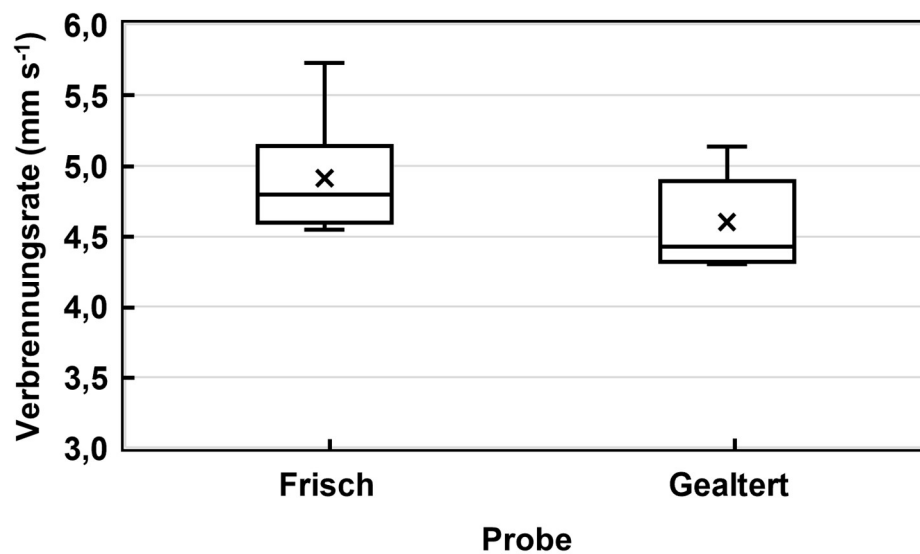


Abbildung 101: SrO₂/Al/MgSt Versuche mit frischen und gealterten Pellets

Betrachtet man die Ergebnisse der frischen sowie thermisch gealterten Pellets, so fallen kleine Unterschiede in der Verbrennungsrate sowie Standardabweichung auf (frisch: $4,9 \pm 0,4 \text{ mm s}^{-1}$, gealtert: $4,6 \pm 0,3 \text{ mm s}^{-1}$). Der p-Wert des t-Tests von 0,08 zeigt, dass sich die Ergebnisse der Untersuchungen nicht signifikant voneinander unterscheiden. Auch wenn die Unterschiede der Verbrennungsraten nicht signifikant sind, ist es denkbar, dass die leichte Abnahme der Verbrennungsrate durch die Zersetzung des Peroxids zustande kommt (vgl. Abdelaziz et al., 2022). Zudem kann die etwas höhere %-TMD für einen langsameren Verbrennungsvorgang sorgen, da die Verringerung der Porengröße im Pellet für einen schlechteren Sauerstofftransport sorgt (vgl. Focke et al., 2019). Es ist jedoch davon auszugehen, dass das SrO₂/Al/MgSt-Gemisch langzeitstabil ist und somit einen Kandidaten für alternative Verzögerungssätze darstellt. Ein Grund für die Stabilität des Gemisches kann in der Passivierungsschicht des Aluminiums liegen, welche dazu führt, dass das Metall vor weiterer Oxidation geschützt wird (vgl. Hollemann und Wiberg, 2007: 1141 f.). Weiterhin ist die Stabilität des Peroxids eine weitere Möglichkeit für die Langzeitstabilität, welche aufgrund der Atomgröße und der damit einhergehenden geringeren Ladungsdichte des Kations (im Vergleich zu Lithium bei den Lithiumperoxid-Versuchen) erhöht sein kann. Allerdings kann eine thermische Alterung mit einer Luftfeuchtigkeit von über 50 % (z.B. 90 %) zu anderen Ergebnissen führen.

Abbildung 102 führt die Ergebnisse der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ -Versuche mit unterschiedlichen Anteilen des Bindemittels auf.

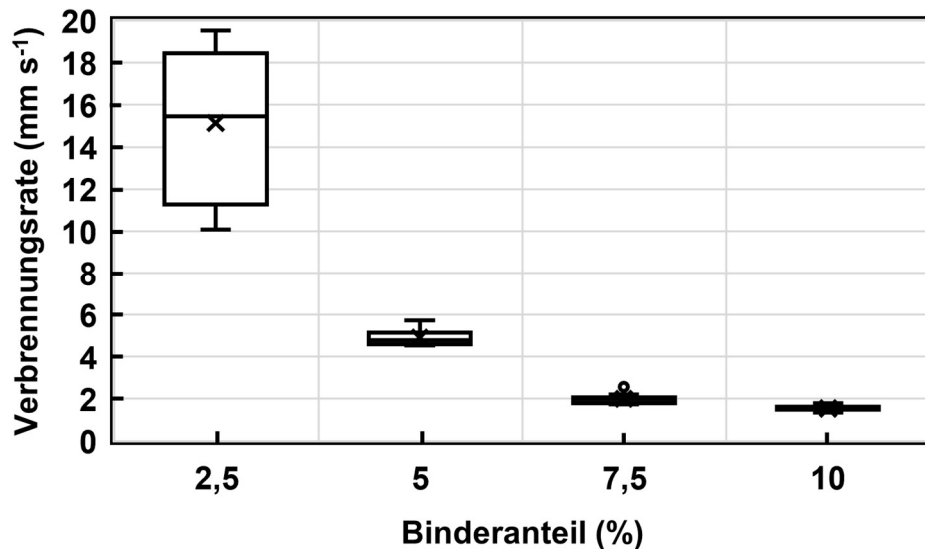


Abbildung 102: $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Versuche mit unterschiedlichen Anteilen des Bindemittels

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verbrennungsrate mit steigendem Bindergehalt sinkt. Die Versuche mit 2,5 % des Binders führten zwar zur erfolgreichen Zündung des Verzögerungssatzes, jedoch wurden bei der Verbrennung teilweise Pelletbruchstücke aus der Hülse herausbefördert. Vermutlich ist die Adhäsion der Partikel bei diesem Bindergehalt nicht groß genug, um das Pellet während der Reaktion zusammenzuhalten. Dies ist auf die Druckentwicklung während des Verbrennungsvorgangs zurückzuführen. Zudem ist es wichtig zu erwähnen, dass einige der Pellets mit 10 % Bindemittel beim ersten Anzünden mit dem Brückenanzünder nicht gezündet werden konnten und der Zündvorgang bis zu fünf Mal wiederholt werden musste. Es ist jedoch möglich, dass dieses Problem bei einem geschlossenen System wie einem Zünder nicht auftreten würde. Durch die Verdämmung in einem Zünder, welche den Stoff- und Energieaustausch verhindert oder verringert, kann eine andere Druck- und Temperaturentwicklung als im offenen System erwartet werden. Die sukzessive Verringerung der Verbrennungsrate ist eine Folge der Oxidation des Bindemittels. Dies führt zu einem Energieentzug der Redoxreaktion, die hauptsächlich zwischen dem Peroxid und dem Brennstoff abläuft (vgl. Tichapondwa et al., 2021). Eine direkte Korrelation zwischen dem %-TMD und der Verbrennungsrate (vgl.

Poret et al., 2013) konnte bei den einzelnen Messungen nicht festgestellt werden, kann aber als zusätzlicher Grund für die unterschiedliche Verbrennungsrate nicht gänzlich ausgeschlossen werden, insbesondere wenn man die niedrigere %-TMD der Pellets mit 5 % Bindemittel berücksichtigt. Die Schwankungen in der Verbrennungsrate bei den Messungen mit 5 %, 7,5 % und 10 % Bindemittel sind auf den breiten Partikelgrößenbereich des Oxidationsmittels (20 – 40 μm) zurückzuführen (vgl. Kishore und Sanitha, 1982). Der t-Test zeigt signifikante Unterschiede zwischen den Verbrennungsraten für alle Bindemittelanteile (p-Werte < 0,008).

Ähnliche Ergebnisse wurden mit dem Gemisch $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ unter Variation des Binderanteils erzielt. Abbildung 103 stellt die Ergebnisse der Untersuchungen dar.

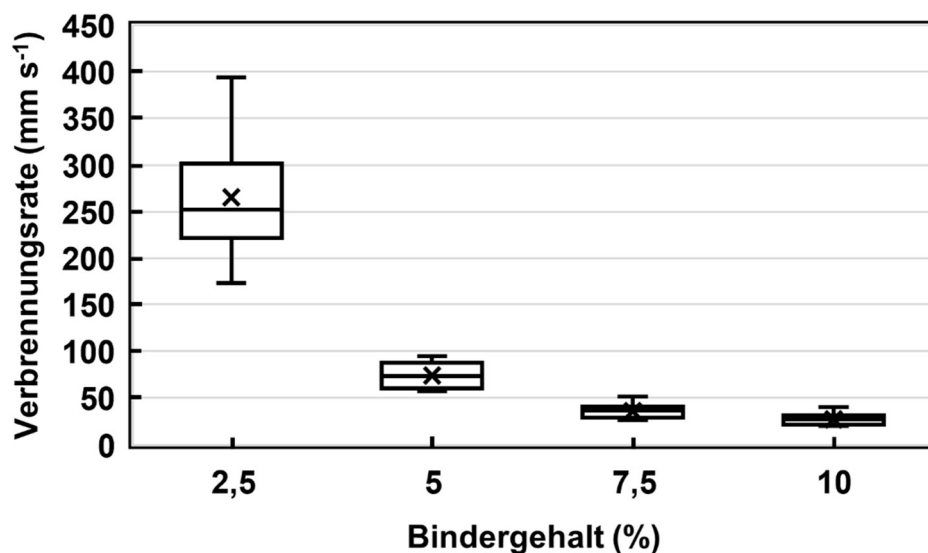


Abbildung 103: $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Versuche mit unterschiedlichen Anteilen des Bindemittels

Während die Ergebnisse der Untersuchungen denen des $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ -Gemisches ähneln, gab es hier einen Unterschied. Die Entzündung der Pellets mit 10 % Binderanteil erfolgten direkt bei erstem Zündversuch mittels des Brückenanzünders. Hier kann der Binderhalt vermutlich weiter erhöht werden bevor Entzündungsprobleme auftreten.

Abbildung 104 stellt die Übersicht von SrO_2 -Versuchen mit den verschiedenen Bindemitteln dar.

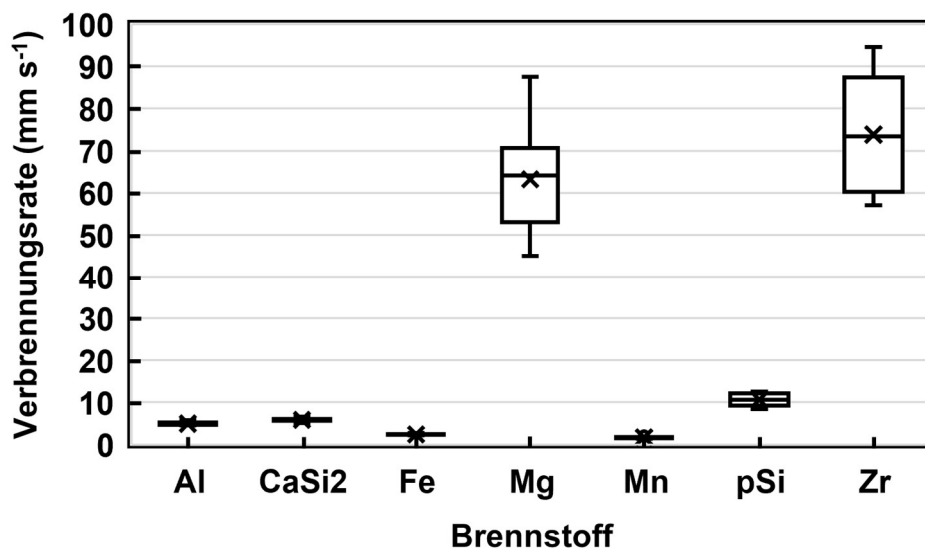


Abbildung 104: Übersicht der SrO_2 Versuche mit den verschiedenen Brennstoffen im stöchiometrischen Gleichgewicht und einem Anteil von 5 % MgSt als Bindemittel

Betrachtet man die Ergebnisse der Versuche von SrO_2 mit den verschiedenen Brennstoffen, so fällt auf, dass die Brennstoffe Al, CaSi_2 , Fe, und Mn die geringsten Schwankungen in den Messwerten lieferten ($< 0,5 \text{ mm s}^{-1}$). Die Versuche mit pSi führten zu etwas schnelleren Verbrennungsraten, aber lieferten zeitgleich eine etwas höhere Standardabweichung von $1,5 \text{ mm s}^{-1}$. Diese Brennstoffe könnten aufgrund ihrer geringen Schwankungen für die Verwendung in Verzögerungssätzen in Frage kommen. Das Al könnte dabei durch seine bereits besprochenen Langzeitstabilität und die hohe Verfügbarkeit besonders interessant sein. Weiterhin könnte die Standardabweichung der Versuche durch eine einheitlichere Partikelgrößenverteilung des Oxidationsmittels sowie des Brennstoffes weiter verringert werden (vgl. Tichapondwa et al., 2021). Zudem fällt auf, dass die Brennstoffe Mg und Zr im Vergleich sehr hohe Verbrennungsraten erreichen wobei die Schwankungen der Werte auch am größten sind. Dies könnte aufgrund der sehr hohen Reaktivität beider Stoffe mit Sauerstoff zustande kommen (vgl. Jang und Ahn, 2013; vgl. Singh et al., 2024). Dies kann zufolge haben, dass der bei der Zersetzung des Peroxids entstandene Sauerstoff durch die Lücke (ca. $0,12 \text{ mm}$) zwischen dem Pellet und der Hülse wand vorbeizieht. Dadurch kann der Sauerstoff zur Entzündung von Pelletteilen, welche weiter vorne liegen beitragen. Selbiges wäre denkbar für die Reaktion zwischen den beiden Brennstoffen und dem Umgebungssauerstoff. Die-

se Annahme wird durch die Ergebnisse des Abbrands des $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Gemisches verstärkt, welches einmal mit losen Pellets im Verzugkörper und einmal mit Pellets die in die Hülse nachverpresst und untersucht wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind unter Abbildung 105 dargestellt.

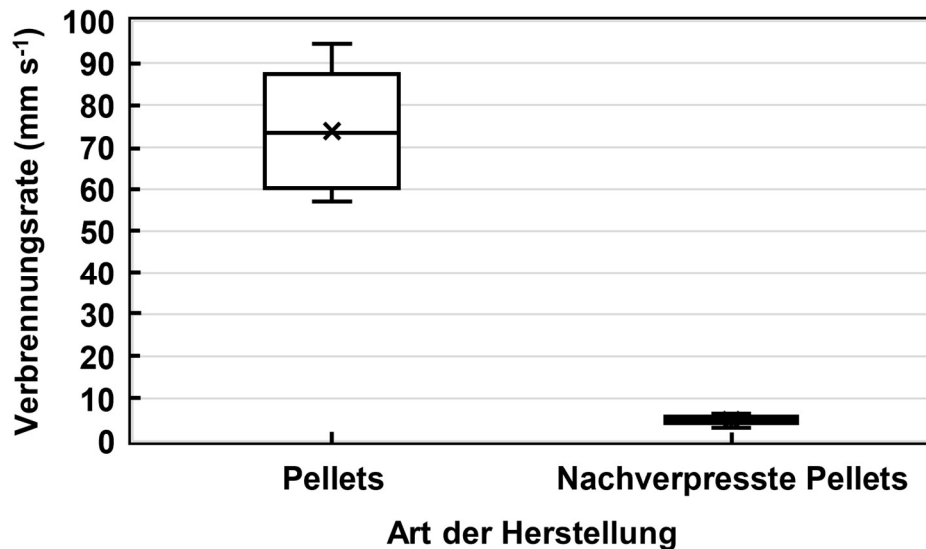


Abbildung 105: $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ Versuche mit Pellets und nachverpressten Pellets in der Hülse

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass das Nachverpressen der Pellets in die Hülse zu einer deutlichen Verringerung der Verbrennungsrate führt (Pellets: $73,8 \pm 13,3 \text{ mm s}^{-1}$, Pellets nachverpresst: $4,9 \pm 1,0 \text{ mm s}^{-1}$). Dies bestätigt zwar die Annahme, dass der kleine Leerraum zwischen Pellet und Hülsenwand für die Brennstoffe Mg und Zr problematisch ist, es ist jedoch nicht klar, ob atmosphärischer Sauerstoff bei der Verbrennung eine Rolle spielt. Diese Fragestellung könnte durch weitere Versuche beantwortet werden, bei denen die Verbrennung der Pellets in einer Hülse unter inerter Atmosphäre untersucht werden könnte. Diese Ergebnisse zeigen den möglichen Nachteil einer schlecht kontrollierbaren Umsetzung, welcher bei der Verwendung von Pellets in einigen Gemischen auftreten kann. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich zudem darauf schließen, dass die große Fluktuation der Ergebnisse von CaO_2 , Li_2O_2 und SrO_2 Pellets mit Mg oder Zr als Brennstoff größtenteils auf die Unkontrollierbarkeit der Flammfront bei der Verwendung von Pellets zurückzuführen ist. Weitere Untersuchungen der Gemische durch direktes Verpressen des Satzes in die Hülse könnten dies bestätigen. Abgesehen von der hohen Abweichung der

Verbrennungsrate während der Verwendung von Pellets, ist die Alterung des Gemisches ein weiterer negativer Aspekt, welcher mit der Verwendung von Zirkonium einhergeht.

Die Ergebnisse der Verbrennungsraten mit frischen sowie thermisch gealterten Pellets sind unter Abbildung 106 dargestellt.

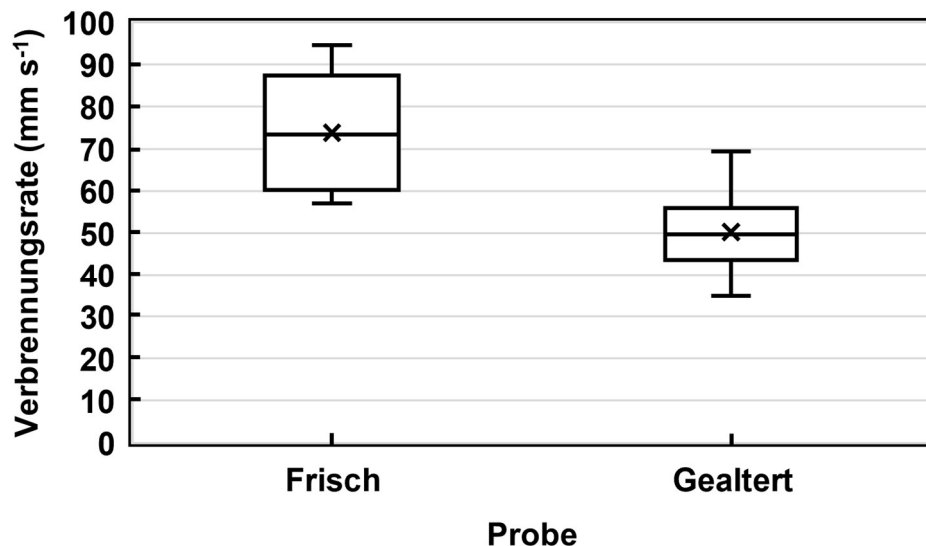


Abbildung 106: $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ -Versuche mit frischen und gealterten Pellets

Es ist davon auszugehen, dass während der Alterung eine Zersetzung des instabilen Peroxids stattfindet und das Zirkonumpulver dabei oxidiert wird (vgl. Abdelaziz et al., 2022). Dies führt zur Veränderung der Konzentration des Brennstoffes sowie Oxidationsmittels und bringt einen weiteren Stoff in das System, welcher weitestgehend inert ist und keinen Beitrag zur Reaktion leistet, sondern einen Teil der freiwerdenden Wärme aus der Reaktion entzieht (vgl. Tichapondwa et al., 2016). Zudem ist es bereits bekannt, dass ZrO_2 den Zerfall von Wasserstoffperoxid begünstigt. Dementsprechend kann das Entstehen von ZrO_2 im Gemisch oder die Passivierungsschicht des Zirkoniums selbst für einen beschleunigten Zerfall des Peroxids verantwortlich sein (vgl. Xiao et al., 2010). Zirkonium weist ebenso wie Aluminium eine Passivierungsschicht auf, jedoch ist die Sauerstoffaffinität von Zirkonium sowie die Diffusionsfähigkeit für Sauerstoff in Zirkonia (ZrO_2) deutlich größer als die des Aluminiums bzw. der Alumina-Schicht (Al_2O_3) (vgl. Singh et al., 2024), was die Unterschiede in den Ergebnissen zwischen den thermisch gealterten Al- und Zr-Gemischen erklären wür-

de. Das Ergebnis des t-Tests (p -Wert = 0,00036) zeigt signifikante Unterschiede zwischen den frisch zubereiteten und den gealterten Pellets. Dementsprechend kann eine Langzeitstabilität für das Gemisch nicht gewährleistet werden.

5.2.2.4 Kaliumperchlorat-Versuche

Die $\text{KClO}_4/\text{Mn}/\text{MgSt}$ -Versuche, welche nach den verschiedenen theoretisch zu erwartenden Manganoxiden aufgelöst wurden, sind unter Abbildung 107 dargestellt.

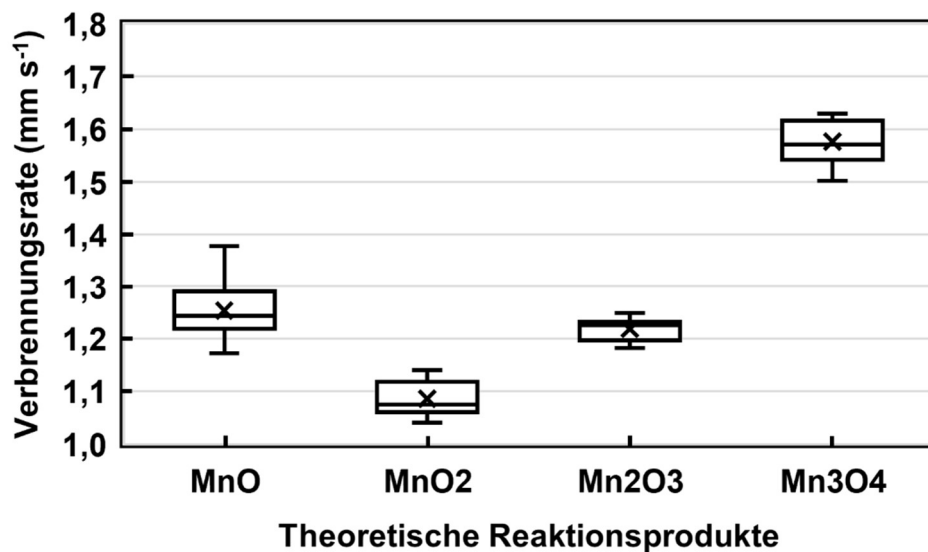


Abbildung 107: Verbrennungsraten der $\text{KClO}_4/\text{Mn}/\text{MgSt}$ -Versuche mit den zu erwartenden Reaktionsprodukten

Vergleicht man die Verbrennungsraten der KClO_4/Mn -Versuche, so zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Gemischen (p -Wert < 0,08). Eine Ausnahme stellen jedoch die Ergebnisse der MnO - und Mn_2O_3 -Versuche dar. Hier zeigt der p -Wert von 0,08, dass keine Signifikanz zwischen den Verbrennungsraten dieser Pellets vorliegt. Die Gemische weisen eine geringe Standardabweichung auf, wodurch eine hohe Präzision hinsichtlich der Einstellbarkeit von Brenndauern möglich ist. Aufgrund der eingesetzten Stoffe findet eine weitere Diskussion dieses Gemisches im Kapitel 5.9.2 statt.

5.3 Diskussion der mechanischen Pelletstabilität

Während bei den Versuchen mit $\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{Binder}$ (HPMC, MgSt, PEG1, PEG2 und PVP) die Pellets weder durch radiale noch durch axiale Belastung zum Bruch gebracht werden konnten, ergeben sich für das Gemisch aus

SrO₂/Mg/Binder teils andere Ergebnisse. Während die axiale Belastung keinen Bruch hervorrufen konnte, wurde durch die radiale Belastung der Pellets ein Bruch erzielt. Abbildung 108 stellt dabei die Ergebnisse der radialen Belastung dar.

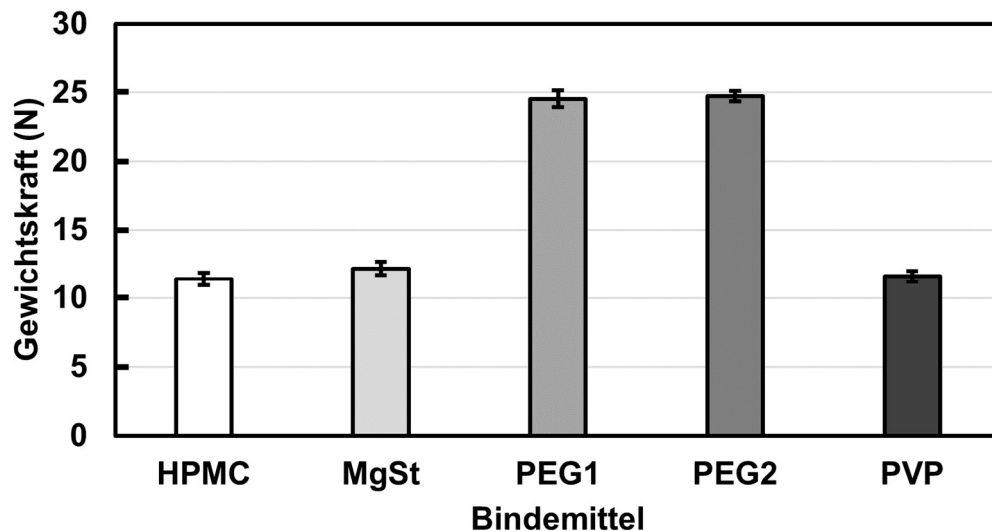


Abbildung 108: Ermittelte radiale Gewichtskraft bis zum Bruch von SrO₂/Mg Pellets mit verschiedenen Bindemitteln zu 5 %

Die SrO₂/Al/MgSt-Pellets konnten bei der axialen Belastung mit dem Maximalgewicht von 3000 g nicht zerstört werden. Die Kraft, die zum Bruch der Pellets durch axiale Belastung notwendig ist, beträgt also > 29,43 N. Dies macht soweit Sinn, wenn man berücksichtigt, dass die Pellets mit 3,2 kN axial gepresst wurden. Die verschiedenen Bindemittel führen zu unterschiedlichen Ergebnissen, wobei der Einsatz von PEG1 und PEG2 die höchste mechanische Belastung zulies. Dies liegt in unterschiedlichen Adhäsionskräften, welche durch die verschiedenen Bindemittel zustande kommen (vgl. Barnat-Hunek et al., 2018). Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen von SrO₂/Mg- und CaO₂/Mg-Pellets stehen im Zusammenhang mit der Partikelstruktur sowie ihrer Oberflächenbeschaffenheit (vgl. Stevenson et al., 2023). Dementsprechend kann nicht davon ausgegangen werden, dass ein Bindemittel bei verschiedenen Formulierungen die gleiche mechanische Stabilität der Pellets gewährleistet. Abbildung 109 stellt die Ergebnisse von SrO₂/Al/MgSt Versuchen dar, bei denen unterschiedliche Bindergehalte verwendet wurden.

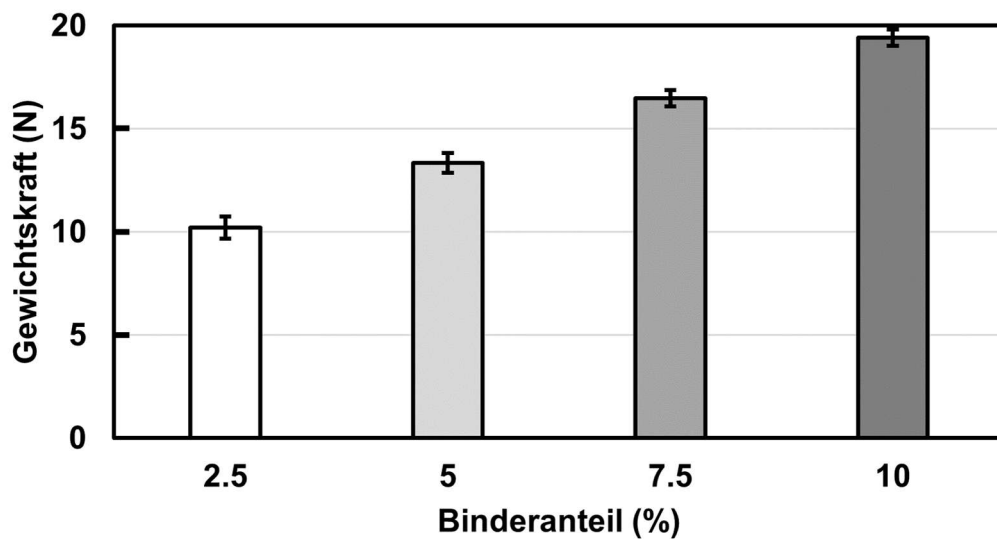


Abbildung 109: Ermittelte radiale Gewichtskraft bis zum Bruch von SrO_2/Al Pellets mit verschiedenen Anteilen an MgSt als Bindemittel

Auch hier konnten die Pellets bei der axialen Belastung mit dem Maximalgewicht von 3000 g nicht zerstört werden. Die Kraft, die zum Bruch der Pellets notwendig ist, beträgt also auch in diesem Fall $> 29,43 \text{ N}$. Die radiale Belastung der Pellets führte jedoch zu einer Zerstörung der Pellets. Die Erhöhung des Bindemittelgehalts führte zu einer höheren mechanischen Stabilität der Pellets bei radialer Belastung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mehr Bindemittelpartikel in dem Gemisch vorhanden sind und dadurch mehr Partikel mittels Adhäsion zusammengehalten werden (vgl. Pouretedal et al., 2023). Während die Pelletstabilität mit der Erhöhung des Bindemittelgehalts zunimmt, ist ein Schwellenwert für eine maximale Stabilität möglich. Diese Aussage würde jedoch weitere Untersuchungen von Pellets mit erhöhten Bindemittelgehalten erfordern. Auch Untersuchungen mit einer Druckprüfmaschine könnten von Interesse sein und eine Aussage darüber erlauben, wie die Veränderung des Bindemittelgehaltes die elastische und plastische Verformung der Pellets beeinflusst. Die Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass eine Mindestmenge des Bindemittelgehalts in der Formulierung vorhanden sein muss, damit die Verzögerungspellets ordnungsgemäß funktionieren. Wenn man die Ergebnisse der Brennratenbestimmung berücksichtigt, bei den Pellets mit einem Bindemittelgehalt von 2,5 % während des Verbrennungsprozesses zerstört wurden liegt dieser Gehalt zwischen 2,5 % und 5,0 %. Eine genauere Eingrenzung könnte

Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten werden. Zudem muss erwähnt werden, dass die Zündprobleme von Pellets mit 10 % Bindemittel bei weiterer Erhöhung des Bindemittelgehalts verschärft werden könnten. Auch hier wären weitere Untersuchungen erforderlich, um dies zu bestätigen.

Berücksichtigt man ebenso die Falltests aus 1 m Höhe, so konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Ab einem Bindergehalt von 5 % MgSt haben die Pellets die Falltests bestanden. Hier war jedoch auffällig, dass eine Erhöhung des Gewichts der Pellets diese an einer der Pressflächen destabilisiert hat. Der Grund liegt in der Art und Weise wie die Tablettenpresse (Exzenterpresse) funktioniert. Da bei der Pelletherstellung nur der Oberstempel am Pressvorgang aktiv beteiligt ist, weisen die Ober- und Unterseite des Pellets unterschiedliche Härten auf. Dieser Effekt scheint durch ein größeres Volumen an zu verpresendem Pulver in der Pressmatrize verstärkt zu werden. Abhilfe könnte an dieser Stelle die Verwendung von Rundläuferpressen, bei denen sowohl der Ober- als auch Unterstempel am Pressvorgang beteiligt ist, schaffen (vgl. Voigt und Fahr, 2000: 179).

5.4 Diskussion der Silizium-Untersuchungen

Betrachtet man die Ergebnisse der Oberflächenbestimmung beider Siliziumproben so ergibt die Untersuchung der Si-Probe eine Oberfläche von $2,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und die Untersuchung der pSi-Probe auf eine Oberfläche von $11,66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dementsprechend unterscheiden sich beide Proben signifikant voneinander ($p\text{-Wert} = 5,28\text{E}^{-7}$). Die pSi Probe weist jedoch eine deutlich geringere Oberfläche auf als von einem porösen Material zu erwarten wäre. Typische Werte für poröses Silizium liegen bei über $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (vgl. Zeng et al., 2017). Dementsprechend deuten die Ergebnisse darauf hin, dass das gelieferte pSi Pulver nicht porös ist. Abbildung 110 stellt die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie beider Siliziumproben dar.

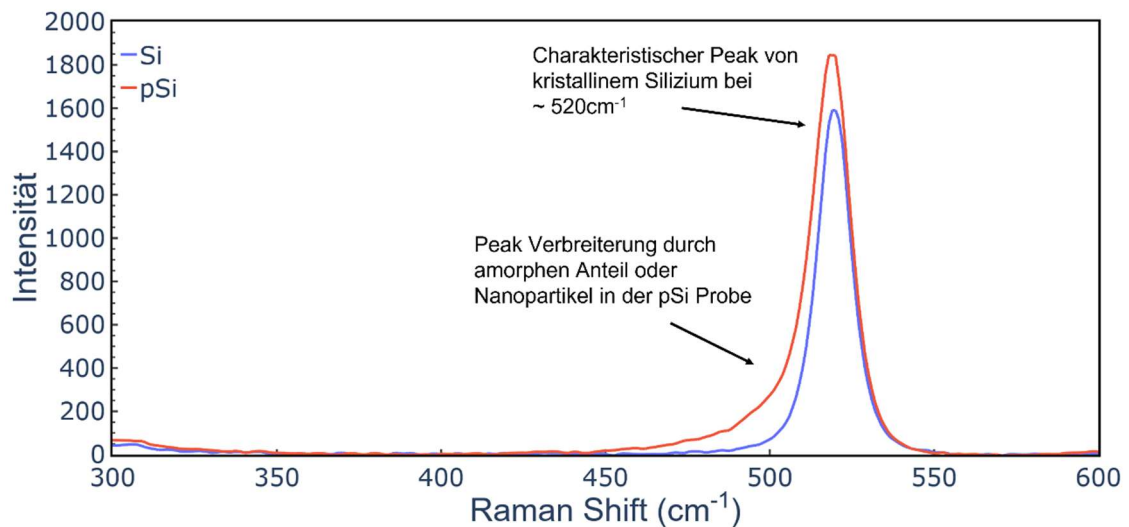


Abbildung 110: Raman-Spektrum von Si und pSi

Beide Siliziumproben weisen den charakteristischen kristallinen Siliziumpeak bei ca. 520 cm^{-1} auf. Das pSi weist jedoch einen breiteren Peak auf, welcher bereits bei ca. 450 cm^{-1} beginnt. Der charakteristische breite und flache Peak bei einem Raman-Shift zwischen 420 cm^{-1} und 520 cm^{-1} , welcher charakteristisch für reines amorphes Silizium wäre (vgl. Hong und Ro, 2013), konnte nicht nachgewiesen werden. Der breitere Peak des pSi könnte darauf hinweisen, dass die Probesubstanz zumindest einen gewissen Anteil an amorphem Silizium aufweist (vgl. Hong und Ro, 2013). Zudem wäre jedoch eine Verbreiterung des Peaks aufgrund von Nanopartikeln in der pSi Probe durchaus denkbar (vgl. Mamedov, 2015). Dementsprechend kann keine Aussage darüber getroffen werden, welcher der beiden Effekte vorliegt, getätigt. Eine Untersuchung des pSi Pulvers mittels XRD könnte eine eindeutigere Aussage über die Struktur der Probe ermöglichen. Dennoch lässt sich aus dem obigen Spektrum schließen, dass die Probe zwar einen gewissen Anteil an amorphem Material aufweisen kann, jedoch das pSi überwiegend als kristallines Silizium vorliegt. Tabelle 36 listet die ermittelten d-Werte der Partikelgrößenverteilung beider Siliziumproben auf.

Tabelle 36: d-Werte sowie Min. und Max. Werte der Korngrößenanalyse beider Siliziumpulver

Probe	d.10 [μm]	d.50 [μm]	d.90 [μm]	Min. [μm]	Max [μm]
Si	3,06	5,00	7,77	1,95	13,08
pSi	0,06	0,97	4,22	0,04	9,25

Die oben dargestellten Werte zeigen, dass ca. 50 % der Partikel in der pSi-Probe im Nanometerbereich liegen während das Si-Pulver ausschließlich Partikel im Mikrometerbereich aufweist. Betrachtet man die Tatsache, dass die spezifische Oberfläche von Partikeln mit der Verringerung der Korngröße steigt, so bestätigt das Ergebnis die vorherige Annahme, dass es sich bei dem pSi Pulver nicht um poröses Material handelt (vgl. Dubois et al., 2010). Zudem verstärkt es die Annahme, dass die Verbreiterung des Peaks im Raman-Spektrum auf die Korngröße und nicht auf den amorphen Charakter der Probesubstanz zurückzuführen ist. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die höheren Verbrennungsraten für Gemische (siehe Kapitel 4.1.31, Abbildung 34) des pSi-Pulvers, im Vergleich zu Versuchen mit Si, durch einen hohen Anteil an Partikeln im Nanobereich zustande kommen (vgl. Focke et al., 2019). Diese Änderung in den Verbrennungsraten durch Nanopartikel wird auf die größere Oberfläche, welche der Reaktion zur Verfügung steht, zurückgeführt.

5.5 Diskussion pyrotechnischen Kennwerte

Im Folgenden werden die pyrotechnischen Kennwerte der Schlag- und Reibempfindlichkeit sowie der Entzündungstemperatur diskutiert.

5.5.1 Diskussion der Reib- und Schlagempfindlichkeiten

Reibempfindlichkeit

Die untersuchten pyrotechnischen Gemische mit CaO_2 , Li_2O_2 und SrO_2 als Oxidationsmittel und den verschiedenen Brennstoffen (Al, pSi, Mg, Zr) wiesen sowohl mit den unterschiedlichen Bindemitteln als auch ohne den Einsatz eines Bindemittels eine Reibempfindlichkeit von über 360°N auf. Demzufolge sind diese pyrotechnischen Gemische als nicht reibungsempfindlich eingestuft (vgl.

Klapötke, 2009: 92). Die Gemische aus KClO_4 und Al, pSi und Mg haben sowohl mit als auch ohne Bindemittel eine Reibempfindlichkeit von über 360 N. Das Gemisch mit Zirkonium weist jedoch eine No-Go-Schwelle von 192 N auf. Oberhalb dieser Schwelle war das Gemisch ohne Bindemittel reibempfindlich. Die Zugabe von PVP und HPMC erhöht die No-Go-Schwelle auf 240 N. Die beiden Polyethylenglykol Pulver sowie das MgSt machen das Gemisch hingegen Reibungsunempfindlich. Die Ursache hierfür liegt in der Tatsache, dass die Bindemittel zeitgleich auch die Eigenschaften von Schmiermitteln mit sich bringen und somit die Reibung zwischen dem Pulver und der entsprechenden Oberfläche senken (vgl. Vogel et al., 2000: 186). Die Herstellung von Pellets aus den Reibempfindlichen Gemischen (KClO_4/Zr mit PVP und HPMC als Bindemittel) sollte unter entsprechenden Schutzmaßnahmen, wie beispielsweise mobilen Schutzscheiben, erfolgen.

Achtung! Zwar sind die CaO_2 -Gemische als nicht reibungsempfindlich eingestuft, jedoch kam es bei der Herstellung der Pellets mit verschiedenen Bindemitteln, oftmals zur Entzündung der Pellets während seiner Beförderung aus der Pressmatrize. Dabei hatten sich manche der hergestellten Pellets in der Pressmatrize festgesetzt und erforderten einen großen Kraftaufwand um die Kurbel der Tablettenpresse wieder in Bewegung zu bringen und das Pellet somit aus der Herstellungsvorrichtung zu entfernen. Während das Pellet sich von der Matrize gelöst hat und vom Auswurfstempel nach oben befördert wurde, kam es dabei zur ungewollten Entzündung des Pellets. Die einzige Ausnahme stellte das MgSt als Bindemittel dar, bei dem keine zusätzliche Kraft zum Bewegen der Kurbel benötigt wurde, um das Pellet aus der Pressvorrichtung zu bewegen. Dies liegt an der Tatsache, dass MgSt zeitgleich als Schmiermittel wirkt und die Reibung zwischen dem Pellet und der Pressmatrize während des Auswurfprozesses senkt (vgl. Voigt und Fahr., 2000: 186). Zwar werden Polyethylenglykole auch als Schmiermittel klassifiziert (siehe auch die Reibempfindlichkeitsverringern von KClO_4/Zr mit PEG1 und PEG2 > 360 N), jedoch entzündeten sich auch diese Pellets bei der Herstellung. Hier zeigt sich, dass nicht jeden Schmiermittel den gleichen Effekt auf ein pyrotechnisches Gemisch erzielt. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass das unge-

wollte Entzünden der Pellets bei der Herstellung ebenfalls bei den anderen Peroxiden auftreten könnte. Aus Sicherheitsgründen wurde nur eine geringe Anzahl an SrO_2/Mg -Pellets für die Überprüfung der mechanischen Stabilität hergestellt. Dabei kam es zwar zu keinen weiteren Vorkommnissen, jedoch wurde hier die Matrize nach jedem hergestellten Pellet gesäubert, da bei den vorherigen Versuchen erst nach dem wiederholten verpressen der Pulver ein Festsetzen auftrat. Die Zugabe einer geringen Menge des MgSt oder eines anderen Schmierstoffes ($\sim 1\%$) zu den anderen Bindemitteln könnte dieses Problem ggf. beheben.

Schlagempfindlichkeit

Die Schlagempfindlichkeit der untersuchten Gemische, ausgenommen des KClO_4/Zr -Gemisches, sowohl mit als ohne das jeweilige Bindemittel lag bei über 40 J. Somit sind diese pyrotechnischen Gemische ebenfalls nicht Schlagempfindlich (vgl. Klapötke 2009: 92). Das KClO_4/Zr -Gemisch ohne Bindemittel wies dagegen eine No-Go-Schwelle von 8 J, welche durch die Zugabe der Bindemittel auf 10 J erhöht werden konnte. Die Ursache für die Erhöhung der No-Go-Schwelle hängt mit der Erhöhung des plastischen Anteils des Gemisches durch die Zugabe der Bindemittel zusammen (vgl. Voigt und Fahr, 2000: 183). Dadurch verteilt sich ein Teil der Energie auf den Binder und erhöht somit das benötigte Energieniveau zum Entzünden des Satzes.

5.5.2 Diskussion der Entzündungstemperaturen

Im Folgenden werden die Ermittlungen der Entzündungstemperatur mittels des Verpuffungspunktmessgeräts diskutiert.

Li_2O_2 -Gemische mit verschiedenen Bindern sowie Brennstoffen

Eine Übersicht der ermittelten Entzündungstemperaturen für Lithiumperoxid mit 5 % MgSt als Bindemittel und den verschiedenen Brennstoffen Mg, Si, pSi und Zr ist unter Abbildung 111 dargestellt.

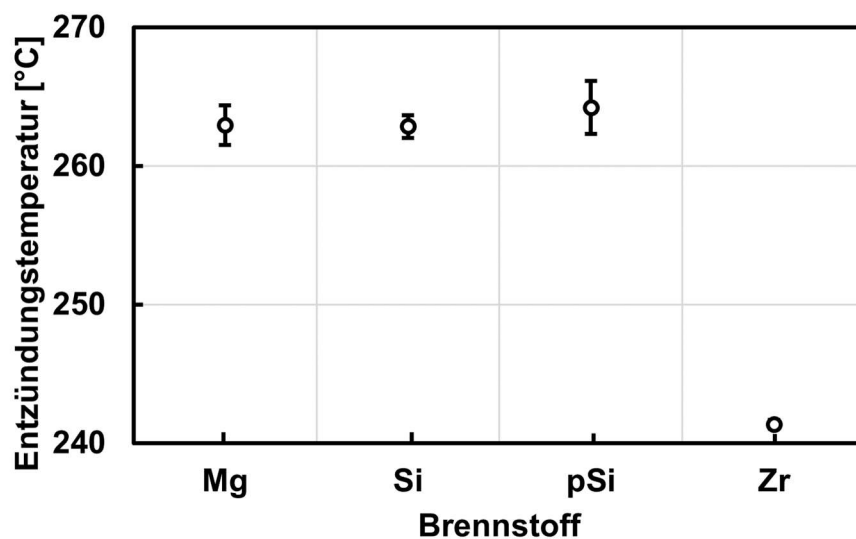


Abbildung 111: Übersicht der Entzündungstemperatur von Li_2O_2 Gemischen mit MgSt als Bindemittel und den verschiedenen Brennstoffen

Während die Li_2O_2 /Brennstoff-Gemische ohne MgSt als Bindemittel nicht entzündet werden konnten, führte die Zugabe von 5 % des Bindemittels bei allen 4 Brennstoffen zur Senkung der Entzündungstemperatur. Die Brennstoffe Mg, Si und pSi weisen nur geringe Unterschiede in den Entzündungstemperaturen auf. Das Gemisch mit Zr als Brennstoff entzündet sich jedoch bei einer deutlich geringeren Temperatur. Der Verringerung der Entzündungstemperatur durch den Einsatz von Bindemitteln ist zwar grundsätzlich bekannt, ein detaillierter Mechanismus des Prozesses müsste jedoch weiterhin ermittelt werden. (vgl. Focke et al., 2018). Die Verringerung der Entzündungstemperatur könnte demnach entweder durch die Mitwirkung der Binder oder ihrer gasförmigen Zersetzungsprodukte an der Verbrennungsreaktion zu erklären sein (vgl. Tichapondwa et al., 2021). Grundsätzlich könnten die verwendeten Metallpulver zudem einen katalytischen Effekt auf die Entzündung der Gemische in der Gegenwart organischer Binder haben (vgl. Hu, 2015). Abbildung 112 stellt eine Übersicht der Ergebnisse der Entzündungstemperaturermittlung für das Li_2O_2 /Mg-Gemisch mit den unterschiedlichen Bindemitteln dar.

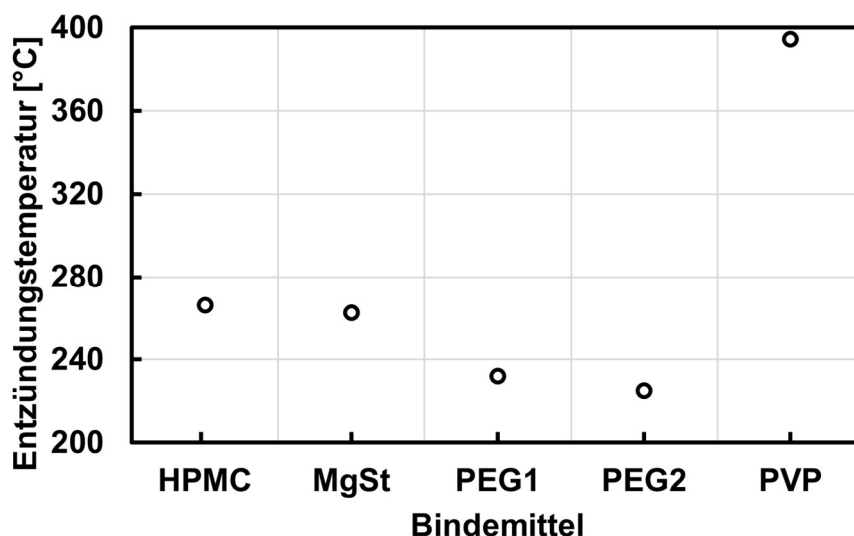


Abbildung 112: Übersicht der Entzündungstemperatur von $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ Gemischen mit den verschiedenen Bindemitteln

Die unterschiedlichen Entzündungstemperaturen für die $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{Binder}$ -Gemischen könnten auf unterschiedliche Zersetzungstemperaturen der verwendeten Bindemittel zurückzuführen sein. Beispielsweise zersetzt sich HPMC im Bereich von 200 °C – 250 °C (vgl. Svoboda et al., 2023), während die Zersetzung von PVP bei 380 °C stattfindet (vgl. Du et al., 2005). Diese Aussage lässt sich untermauern, wenn man die Ergebnisse der PEG1- und PEG2-Versuche betrachtet und eine Senkung der Zersetzungstemperatur infolge der höheren molaren Masse berücksichtigt (vgl. Ye et al., 2015).

Der Vergleich der Entzündungspunkte der $\text{CaO}_2/\text{Brennstoff}/\text{MgSt}$ und $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Brennstoff}/\text{MgSt}$ -Gemische zeigt, dass die Auswirkungen des Bindemittels auf den Entzündungspunkt von der Zusammensetzung selbst und nicht nur von dem verwendeten Bindemittel abzuhängen scheint. Das $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ -Gemisch setzte bei einer Temperatur von ca. 300 °C um. Berücksichtigt man die Ergebnisse in Abbildung 111 wäre eine Umsetzung für das Gemisch mit $\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ bei ähnlichen Temperaturen zu erwarten, was jedoch nicht ermittelt werden konnte. Es wären zusätzliche Untersuchungen nötig, um den Zusammenhang zwischen Oxidationsmittel/Brennstoff/Binder und dem Entzündungspunkt der Gemische weiter aufzuklären. Eine Übersicht der Ergebnisse der Ermittlung von Entzündungstemperatur für das $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Gemisch ist unter Abbildung 113 dargestellt.

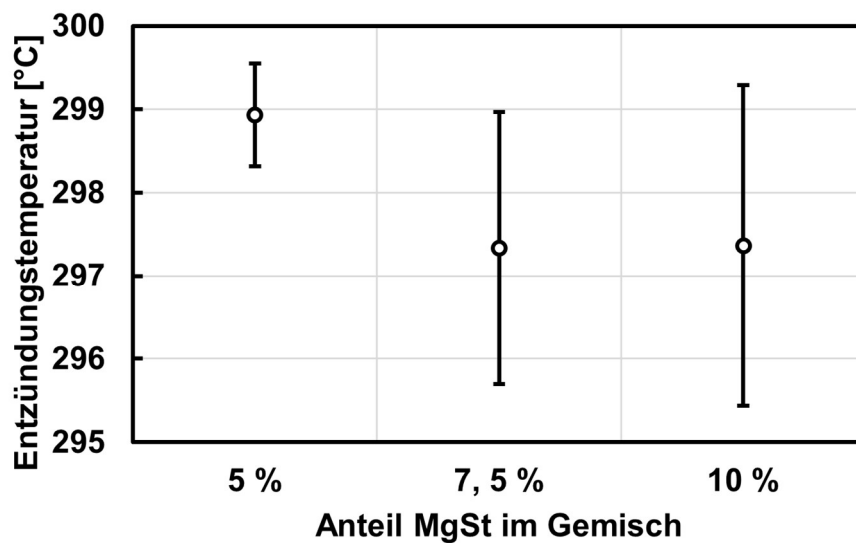


Abbildung 113: Entzündungstemperaturen des $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Gemisches mit verschiedenen Bindergehalten

Die Zugabe von 2,5 % des MgSt als Bindemittel führte zu keiner messbaren Verringerung der Entzündungstemperatur (T ohne Binder $> 400\text{ °C}$, T mit 2,5 % Binder $> 400\text{ °C}$) und ist dementsprechend nicht in der obigen Abbildung dargestellt. Dies führt zu der Annahme, dass es einen Schwellenwert für einen Mindestgehalt des Bindemittels gibt, welcher zu einer signifikanten Verringerung des Entzündungspunktes führt. Dieser scheint bei einem Bindemittelgehalt von $> 2,5\text{ %}$ und $5\text{ %} \leq$ zu liegen. Für eine genaue Ermittlung des Bindemittelgehalts wären weitere Versuche nötig, bei denen Bindergehalt in 0,5 % Schritten erhöht wird, bis eine entsprechende Verringerung des Entzündungspunktes messbar wäre. Die Entzündungspunkte der Gemische mit 5 %, 7,5 % und 10 % des Bindemittels liegen nah beieinander und weisen keine signifikanten Unterschiede zueinander auf (p -Werte $> 0,017$, Signifikanzniveau nach Bonferroni-Korrektur: 0,016). Zudem weisen die Proben mit einem höheren Binderanteil eine höhere Standardabweichung auf. Dies könnte einerseits aufgrund von Messabweichungen des Geräts auftreten, andererseits ist die Veränderung der thermischen Leitfähigkeit der Gemische aufgrund des höheren Bindergehalts als Ursache denkbar (vgl. Bagherpour et al., 2019).

$\text{KClO}_4/\text{Zr}/\text{Binder}$ -Gemische

Die Ergebnisse für das KClO_4/Zr Gemisch, sowohl mit als auch ohne die ver-

schiedenen Bindemittel, ist unter Abbildung 114 dargestellt.

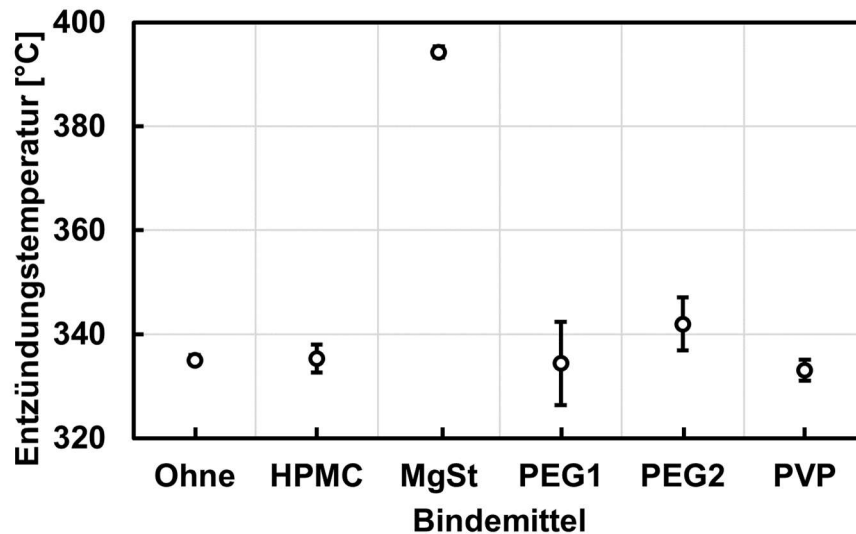


Abbildung 114: Übersicht der Entzündungstemperatur der KClO_4/Zr Gemische ohne Binder sowie mit den verschiedenen Bindemitteln

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Peroxiden konnte bei den KClO_4/Zr /Binder-Gemischen keine Verringerung der Entzündungstemperatur ermittelt werden. Hier war nur ein geringer Einfluss auf die Entzündungstemperatur zwischen den Versuchen ohne Binder sowie mit dem Bindemitteln HPMC, PEG1, PEG2 und PVP feststellbar. Der t-Test zeigt, dass nur der Versuch mit MgSt einen signifikanten Unterschied aufweist (p-Werte nach Benferroni-Korrektur $< 0,003$) und die anderen Ergebnisse untereinander keine signifikanten Unterschiede zeigen (p-Werte $> 0,003$). Hier scheint das MgSt eine phlegmatisierende Wirkung auf das Gemisch zu haben, da das Phänomen der Phlegmatisierung durch Stearate bereits bekannt ist (vgl. Koch, 2019). Dass die Entzündungstemperatur der Perchloratgemische durch die Zugabe der Binder im Vergleich zu den Peroxiden nicht reduziert wurde, könnte sich durch die Bindungsstärke bzw. Molekülstabilität erklären lassen. Der erste Punkt ist die geringe Stärke der Peroxidbindung (vgl. Clark, 2001: 12) und der zweite Punkt ist der Zerfall der Peroxide zu radikalischem Sauerstoff, welcher hochreaktiv ist. Dies kann eine Oxidation des Bindemittels und somit die geringere Entzündungstemperatur begünstigen. Betrachtet man zudem, dass das Perchlorat-Anion vier mesomere Grenzstrukturen aufweist und über Doppelbindungen verfügt, wäre davon auszugehen, dass die Oxidation des Binders an dieser Stelle

stark begünstigt wird. Diese Annahmen müssten jedoch durch weitere Untersuchungen des Verbrennungsprozesses verifiziert werden. Die mesomeren Grenzstrukturen des Perchlorat-Anions sind unter Abbildung 115 dargestellt.

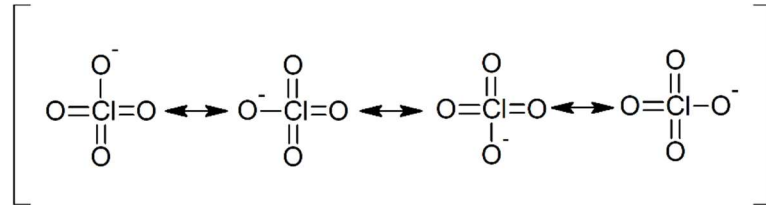


Abbildung 115: Mesomere Grenzstrukturen des Perchlorat-Anions

Die Umsetzung der Gemische bei der Ermittlung der Entzündungstemperatur resultierte in einer sehr lauten Explosion und die verwendeten Reagenzgläser wurden dabei zerstört. Aus diesem Grund wurde auf eine Untersuchung der Gemische mittels DSC verzichtet, da mögliche Schäden an der DSC-Apparatur entstehen könnten.

LiClO₄/Brennstoff/MgSt-Gemische

Die Gemische mit den Brennstoffen Mg und Zr konnten zwar mittels des Verpuffungspunktmessgerätes zur Entzündung gebracht werden, jedoch war eine Entzündung der Pellets mittels der Brückenanzünder nicht möglich. Die Ursache dafür liegt in der Hygroskopizität des Perchlorats (vgl. Sien et al., 2015). Da die Reagenzgläser mit den Proben von 100 °C – 400 °C geheizt wurden konnte somit das Wasser aus den Gemischen verdampfen was zu der Entzündung der Gemische führte. Der Zündimpuls den der Brückenanzünder verursacht, scheint hierfür nicht zu genügen. Dementsprechend sind Gemische aus Lithiumperchlorat nicht für die Anwendung als Verzögerungspellet geeignet.

Thermisch gealterte Gemische

Bei der Betrachtung der Ergebnisse für SrO₂/Al/MgSt als frisch hergestellte und thermisch gealterte Proben ist keine Veränderung der mittleren Entzündungstemperatur (frisch: 298,9 °C, gealtert: 298,8 °C) zu erkennen. Die Standardabweichung der gealterten Proben ist jedoch viermal höher als bei der frischen Probe, was auf eine gewisse Alterung der Probe hindeuten könnte. Darüber hinaus zeigt die Zusammensetzung CaO₂/pSi/MgSt eine Abnahme der Entzündungstemperatur der Probe um 9,2 °C. Dies ist ein überzeugenderer Indikator

für die Alterung der Probe. Die Verringerung der Entzündungstemperatur ist höchstwahrscheinlich auf Oxidationsprozesse zwischen dem Peroxid und dem Bindemittel zurückzuführen. Dies geschieht in Gegenwart von pSi und nicht Al, was auf katalytische Prozesse hindeuten kann. Diese können durch das Vorhandensein von pSi oder die im Calciumperoxid (Reinheit ~75 %) vorhandenen Verunreinigungen verursacht werden. Gleiches gilt für das $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Gemisch, bei dem die Entzündungstemperatur um 17,4 °C aufgrund der Alterungsprozesse geringer ausfiel.

5.6 Diskussion der DSC-Ergebnisse

Die Ergebnisse der DSC-Messungen werden ab 100 °C betrachtet, da dies eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der Ermittlung der Entzündungstemperatur ermöglicht. Eine Übersicht der DSC-Ergebnisse für das Gemisch $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ mit den Bindern HPMC, MgSt, PEG1, PEG2 und PVP ist unter Abbildung 116 dargestellt.

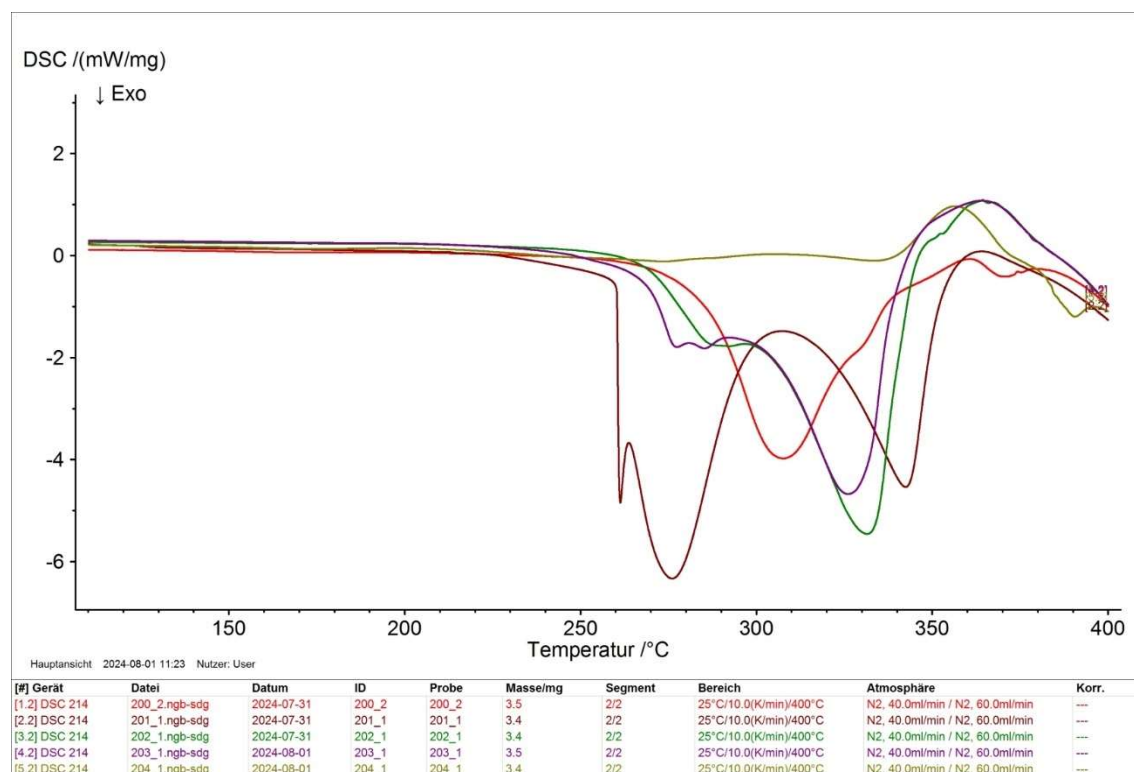


Abbildung 116: Übersicht der DSC-Untersuchungen von $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{Binder}$ mit den Bindern HPMC (200_2), MgSt (201_1), PEG1 (202_1), PEG2 (203_1) und PVP (204_1)

Betrachtet man die übereinander gelegten Ergebnisse der DSC-Messungen so fällt zunächst auf, dass der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit der Binder unter-

schiedlich ist. Eine Ausnahme stellt die Messung des Gemisches mit PEG1 und PEG2 auf, bei der die Kurven zwar ähnlich verlaufen sich jedoch nicht komplett überlagern. Dies wird an den unterschiedlichen Molmassenverteilungen des jeweiligen Pulvers liegen, welche zu verschiedenen Zersetzungstemperaturen bei Polymeren führen kann (vgl. Ye et al., 2015). Zudem weisen beide Proben einen kleinen endothermen Peak auf, welcher auf eine endotherme Zersetzung der Probe hinweisen könnte (Devengamath et al., 2020). Es ist jedoch auch durchaus denkbar, dass eine Verschiebung der Basislinie aufgrund der auftretenden Reaktion stattgefunden hat. Die Reaktion mit MgSt als Bindemittel weist eine bimodale Verteilung auf. Hierfür kann die Oxidation des Binders in zwei Stufen verantwortlich sein. Im ersten Schritt ist die oberflächeninitiierte Oxidation des Kohlenstoffgerüsts der Stearinsäure und entsprechend im zweiten Schritt ist die anschließende Oxidation des Magnesiumcarboxylats denkbar, wobei die Schritte auch in umgekehrter Reihenfolge stattfinden können. Der kleine Peak bei 261 °C ist auf eine rasche Entzündung des Binders zurückzuführen und konnte in weiteren Versuchen nicht reproduziert werden (Abbildung 118). Das Ergebnis der Untersuchung mit HPMC führt zu einer unimodalen Verteilung. Die erwähnten Versuche zeigen alle ein exothermes Reaktionsverhalten. Im Gegenzug dazu, ist bei dem Versuch mit PVP als Bindemittel nur ein endothermer Peak zu erkennen. Da PVP aufgrund seiner amorphen Struktur keinen Schmelzpunkt besitzt handelt es sich hier um die Zersetzung des Bindemittels, welche zumindest anfangs endotherm verläuft (vgl. Jablonski et al., 2008). Zudem ist zu erwähnen, dass es scheint, als würden weitere Vorgänge oberhalb der Messbaren 400 °C stattfinden, da die Messungen nicht auf die Basislinie zurückgehen, sondern auf weitere Peaks schließen lassen. Diese Vermutung lässt sich durch andere Forschungsarbeiten auf dem Gebiet stützen, welche sich mit ähnlichen Verbindungen befasst haben und den eigentlichen Verbrennungsprozess zwischen dem Oxidationsmittel und dem Brennstoff bei > 400 °C ermittelt haben (vgl. Pouretedal und Mousavi, 2018; Gerlich und Wojewódka, 2020). Die Ermittlung der Entzündungstemperatur des $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ -Gemisches ohne Zugabe eines Binders bestätigt diese Annahme zusätzlich, da keine Umsetzung des Gemisches bei Temperaturen bis 400 °C erzielt werden konnte. Außerdem ist eine größere Enthalpieänderung bei der Reaktion zu er-

warten. So resultiert die Verbrennung von BaO₂ und Mg in einer Reaktionsenthalpie von 17,19 kJ g⁻¹ (vgl. Pouretedal et al., 2023). Die ermittelten Enthalpieänderungen der dargestellten Versuche liegen jedoch zwischen 0,88 und 1,76 kJ g⁻¹ und somit deutlich unter den Ergebnissen vergleichbarer Gemische. Die theoretisch berechnete Reaktionsenthalpie sollte für das Gemisch Li₂O₂/Mg etwa 21,11 kJ g⁻¹ betragen. Dies unterstützt weiterhin die Vermutung, dass die vorliegenden Ergebnisse lediglich die Verbrennung der Bindemittel darstellen. Um diese Annahme zu bestätigen wären jedoch weitere Versuche nötig. Beispielsweise wären weitere DSC-Untersuchungen mit entsprechenden Geräten wie beispielsweise einer Hochtemperatur-DSC, welche einen Temperaturbereich bis 1500 °C abdeckt, denkbar. Zudem könnte eine Kombination aus DSC und TGA weiteren Aufschluss über die Reaktion ermöglichen. Weiterhin wäre die Ermittlung der Enthalpieänderung mittels eines Bombenkalorimeters denkbar. Anhand der Ergebnisse lässt sich jedoch sagen, dass die DSC-Untersuchungen des Li₂O₂/Mg-Gemisches mit den verschiedenen Bindern zwar zu keinem quantitativen jedoch zu einem qualitativen Ergebnis führen. Abschließend ist zu erwähnen, dass der Onset der DSC-Ergebnisse (HPMC: 252 °C) meist etwas unter den mittels des Heizblockthermostats ermittelten Entzündungstemperaturen (HPMC: 266 °C) liegt. Diese Unterschiede lassen sich auf eine höhere Genauigkeit bzw. Sensitivität der DSC im Vergleich zum Heizblockthermostat zurückführen. Die überlagerten DSC-Ergebnisse der Untersuchung des SrO₂/Mg/MgSt-Gemisches mit verschiedenen Anteilen des Bindemittels (5 %, 7,5 % und 10 %) sind unter Abbildung 117 dargestellt.

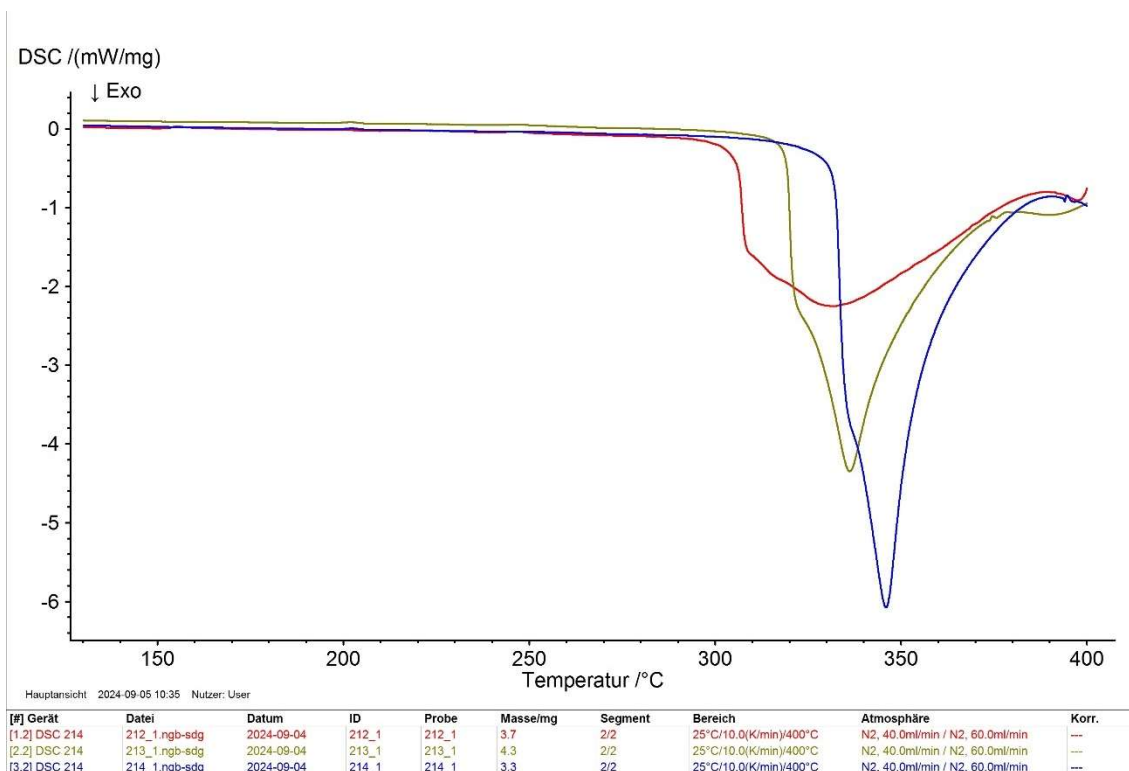


Abbildung 117: Übersicht der DSC-Ergebnisse für das SrO₂/Al/MgSt Gemisch mit verschiedenen Anteilen des Binders: 5 % MgSt (212_1, rot), 7,5 % MgSt (213_1, grün) und 10 % MgSt (214_1, blau)

Die dargestellten Ergebnisse der SrO₂/Al/MgSt-Messungen mit unterschiedlichen Binderanteilen weisen lediglich Tendenzen auf. Da die Messung bei 400 °C aufhört und die Reaktion nicht vollständig abgebildet ist, wodurch die Graphen nicht auf die Basislinie zurückkehren, konnte die Enthalpieänderung in Abhängigkeit des Binderanteils nicht genau bestimmt werden. Zudem fällt auf, dass die bei der Untersuchung anderer Gemische mit MgSt auffällige bimodale Verteilung nicht zu erkennen ist. Dies liegt wahrscheinlich an dem geringen Temperaturbereich der gemessen werden konnte und dem vergleichbar höheren Onset für das oben dargestellte Gemisch. Tendenziell fällt jedoch auf, dass das Gemisch mit 5 % des Binders einen breiten und flachen Peak aufweist, wobei die Gemische mit einem erhöhten Anteil des Binders zu etwas schmalen aber spitzeren Peaks führen. Zudem lässt sich die Tendenz erkennen, dass die Erhöhung des Binderanteils zu größeren Enthalpieänderungen führt (5 % = 599 J g⁻¹, 7,5 % = 711 J g⁻¹ und 10 % = 732 J g⁻¹). Dies würde die Annahme, dass es sich bei der beobachteten Reaktion um die Verbrennung des Binders handelt weiter unterstützen. Weiterhin fällt auf, dass die Entzündung des Gemi-

ches mit steigendem Binderanteil bei höheren Temperaturen stattfindet. Zudem ist auffällig, dass die Peaks der Messung mit 7,5 % und 10 % des Binders ca. 10 °C auseinander liegen. Ein Zusammenhang zwischen dem erhöhten Binderanteil und einer höheren Entzündungstemperatur konnte im Kapitel 4.3.1. jedoch nicht festgestellt werden. Inhomogenitäten innerhalb der Proben können zu Korngrößenunterschieden des Oxidationsmittels (Korngrößenbereich SrO_2 : 20 – 40 μm) führen, die bei kleinen Probenmengen einen großen Einfluss auf die Messung ausüben (Probenmengen von 3,5 mg für die DSC und 200 mg für die Ermittlung der Entzündungstemperatur). Dies erklärt das Phänomen, da sowohl für Brennstoffe als auch für Oxidationsmittels gilt: kleine Partikel neigen zu geringeren Entzündungstemperaturen als große Partikel (vgl. Sundaram et al., 2015; Fathollahi et al., 2004). Die diskutierten Ergebnisse könnten künftig mit einem größeren Temperaturbereich wiederholt werden, die Enthalpieänderung der eigentlichen Verbrennung des Satzes darzustellen. Zudem wäre eine DSC-Messung des Gemisches mit 2,5 % des Binders von Interesse. Diese wurde nicht durchgeführt, da der verwendete DSC-Ofen leichte Schäden durch die Versuche davongetragen hat. Für weitere Versuche wäre, wie bereits erwähnt, eine Hochtemperatur-DSC deutlich besser geeignet. Weitere Erkenntnisse liefert jedoch die Versuchsreihe mit $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$, bei welcher auch der Binderanteil zwischen 5 und 10 % variiert wurde. Abbildung 118 stellt die überlagerten DSC-Ergebnisse der Messung dar.

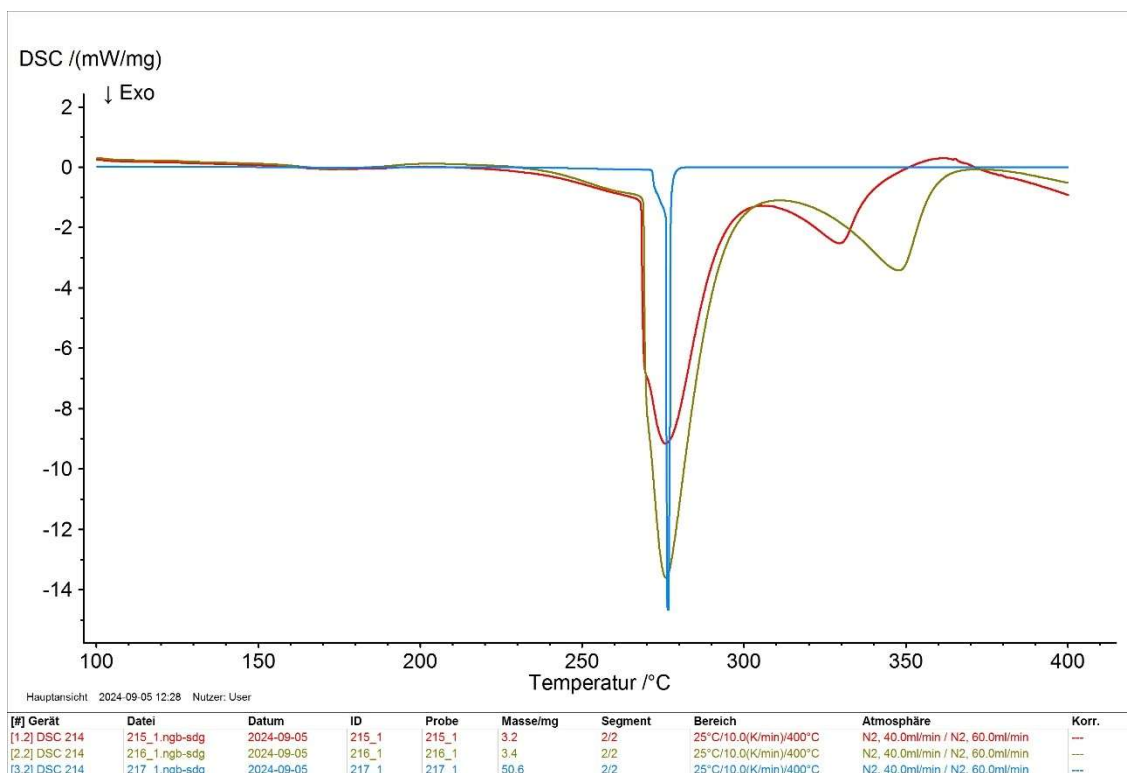


Abbildung 118: Übersicht der DSC-Ergebnisse für das $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ Gemisch mit verschiedenen Anteilen des Binders: 5 % MgSt (215_1, rot), 7,5 % MgSt (216_1, grün) und 10 % MgSt (217_1, blau)

Die Ergebnisse der DSC-Messungen zeigen für die Probe mit 5 % und 7,5 % des Binders zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf wobei die Probe mit dem höheren Binderanteil etwas steiler verläuft und der zweite Peak zu etwas höheren Temperaturen verlagert ist. Der höhere Binderanteil in der Probe resultiert in einer größeren Enthalpieänderung (5 % Binder: 1690 J g^{-1} und 7.5 % Binder: 2098 J g^{-1}). Dies scheint wieder die Annahme zu bestätigen, dass es sich hierbei um die Verbrennung des Binders und nicht die eigentliche Reaktion zwischen dem Peroxid und dem Brennstoff handelt. Es ist bereits bekannt, dass bei solchen Gemischen die Verbrennung des Bindemittels einen Teil der Energie der eigentlichen Redoxreaktion entzieht (vgl. Tichapondwa et al., 2021). Dies würde auch die höhere Enthalpieänderung in dem untersuchten Temperaturbereich für das Gemisch mit dem höherem Binderanteil erklären. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe mit 10 % des Binders einen sehr schmalen und scharfen Peak. Die Enthalpieänderung liegt hier bei $191,3 \text{ J g}^{-1}$. Zudem geht der Peak schlagartig auf die Basislinie zurück und eine bimodale Verteilung, wie bei den anderen Versuchen mit MgSt, ist nicht zu erkennen. Dies lässt auf eine

Phlegmatisierung des Gemisches schließen und erklärt zugleich, warum die $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ -Pellets mit 10 % Binder mittels der Brückenanzünder nicht zur Umsetzung gebracht werden konnten. Die Unterschiede in den Enthalpien zwischen den SrO_2/Al - und $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ -Versuchen sind zwar nicht vollständig zu deuten, könnten jedoch grundsätzlich durch unterschiedliche Standardbildungsenthalpien beider Peroxide erklärt werden. Die Standardbildungsenthalpie für SrO_2 und SrO beträgt $\Delta H_{\text{SrO}_2} = -5,20 \text{ kJ g}^{-1}$ sowie $\Delta H_{\text{SrO}} = -5,71 \text{ kJ g}^{-1}$ und entsprechend für Li_2O_2 und Li_2O $\Delta H_{\text{Li}_2\text{O}_2} = -13,82 \text{ kJ g}^{-1}$ sowie $\Delta H_{\text{Li}_2\text{O}} = -20,01 \text{ kJ g}^{-1}$. Die Ergebnisse lassen dennoch darauf schließen, dass die DSC-Untersuchungen lediglich die Verbrennung des Binders darstellen und somit eine Korrelation der Enthalpieänderung und der Abbrandgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Binders nicht möglich ist. Hier wären, wie bereits erwähnt, Untersuchungen mittels eines Bombenkalorimeters sowie einer Hochtemperatur DSC von weiterem Interesse. Abschließend lässt sich noch ein Rückschluss auf die Nichtentzündbarkeit der Proben mit 2,5 % des Bindemittels bei der Ermittlung der Entzündungstemperatur ziehen. Dabei scheint die Verbrennung von Proben mit 2,5 % des MgSt als Bindemittel nicht genug Energie zu liefern, um die eigentliche Redoxreaktion zwischen dem Oxidationsmittel und dem Brennstoff zu initiieren. Dementsprechend liegt der benötigte Binderanteil von MgSt zur Senkung der Entzündungstemperatur zwischen 2,5 % und 5,0 %. Weitere Untersuchungen von Gemischen mit 3 %, 3,5 %, 4 % und 4,5 % MgSt als Bindemittel könnten eine genauere Angabe des Mindestbinderanteils zur Senkung der Entzündungstemperatur liefern. Für die anderen Bindemittel könnte der Anteil ebenfalls unter 5 % liegen. Eine genauere Aussage lässt sich nicht treffen, da keine Versuche unter Veränderung des Binderanteils mit den anderen Bindemitteln durchgeführt, diese könnten jedoch grundsätzlich von Interesse für weitere Untersuchungen sein. Weiterhin wäre die Untersuchung gealterter Gemische für weitere Arbeiten denkbar.

5.7 Diskussion der Raman-Spektroskopie

Die Untersuchung der pyrotechnischen Gemische vor und nach dem Abbrand hat gezeigt, dass keine Peroxide mehr in den Reaktionsprodukten nachweisbar waren. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass durch den Abfall (Reak-

tionsprodukte) der Verzögerungssätze keine ungewollten Reaktionen mit möglichen Resten der Brennstoffe zu erwarten sind. Dennoch sollte der Umgang mit den Abfällen mit Bedacht stattfinden, da das bei der Reaktion entstehende Lithiumoxid mit Wasser zu Lithiumhydroxid reagiert (siehe Kapitel 2.1) und somit korrosiv ist. Dies gilt für alle verwendeten Peroxide. Abbildung 119 stellt die Raman-Spektren der verwendeten Peroxide dar.

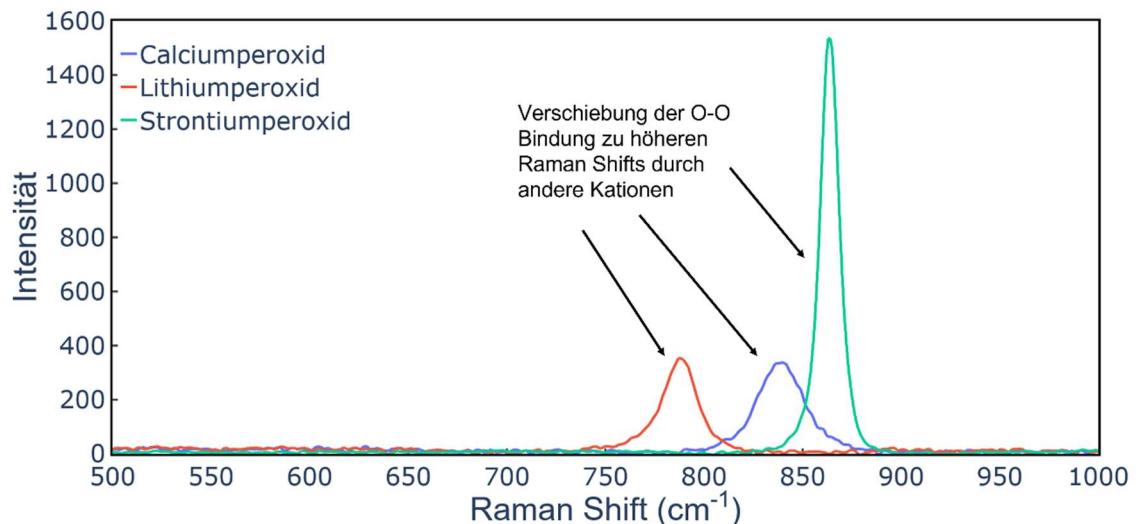


Abbildung 119: Raman-Spektren der Peroxide CaO_2 (blau), Li_2O_2 (rot) und SrO_2 (grün)

Betrachtet man die Raman-Spektren der Peroxide CaO_2 , Li_2O_2 und SrO_2 , so fällt bei allen drei Spektren der O-O Peak des Peroxids auf (vgl. Gittleston et al., 2015). Die Peaks unterscheiden sich untereinander in der Intensität, was auf die Reinheit sowie die optischen Eigenschaften der einzelnen Substanzen zurückzuführen ist. Strontiumperoxid hat die höchste Reinheit (98 %) und zeitgleich die höchste Intensität des Peaks, da die Intensität proportional zur Reinheit der Stoffe ist. Die Reinheit des Li_2O_2 ist mit 90 % angegeben, während das CaO_2 eine Reinheit von $> 75 \%$ aufweist. Hier liegt die Ursache für die ähnlichen Peak-Intensitäten in den optischen Eigenschaften beider Substanzen, was jedoch durch weitere Versuche bestätigt werden müsste. Beispielsweise könnte zusätzlich die eigentliche Reinheit von CaO_2 bestimmt werden, um den Zusammenhang zwischen der Reinheit und der Intensität durch einen experimentellen Ansatz ausschließen zu können. Der Unterschied im Raman-Shift aller drei Substanzen ist auf die Kationen zurückzuführen (vgl. Alves et al., 2023). Diese haben aufgrund ihrer verschiedenen Atomgrößen unterschiedliche La-

dungsdichten und können somit die O-O Bindung unterschiedlich polarisieren, was sich im Raman-Shift widerspiegelt. Li_2O_2 polarisiert hierbei die O-O Bindung am stärksten, was zu einer Schwächung der Bindung führen und in einem niedrigerem Raman-Shift resultieren sollte. SrO_2 hingegen polarisiert am schwächsten, was zu einer stärkeren O-O Bindung führt und somit einen höheren Raman-Shift ergibt. Abbildung 120 zeigt die Raman-Spektren der $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ Gemische vor und nach der Alterung sowie CaO_2 als Einzelkomponente.

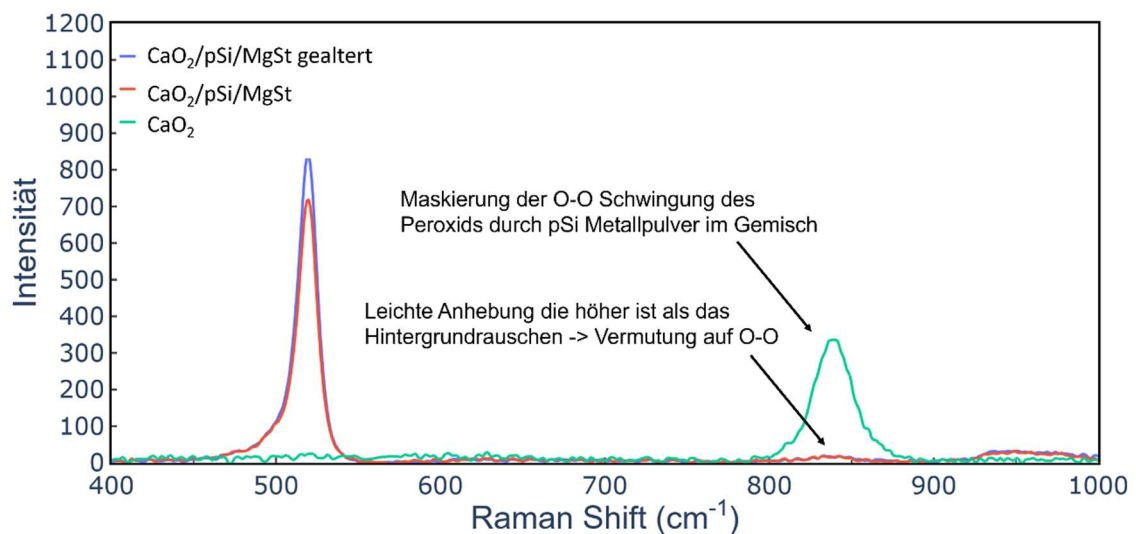


Abbildung 120: Raman-Spektren der $\text{CaO}_2/\text{pSi}/\text{MgSt}$ -Proben vor (rot) und nach (blau) der Alterung sowie des verwendeten CaO_2 (grün)

Die O-O-Bindung des Peroxids bei $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$ ist in der untersuchten Zusammensetzung nicht sichtbar, könnte aber aufgrund des etwas breiteren und höheren Signals in diesem Bereich vermutet werden. Dieses Phänomen ist auf die geringe Schüttdichte des verwendeten pSi-Pulvers zurückzuführen, die etwa $0,067 \text{ g/cm}^3$ betrug (50 g Pulver in einem 750 mL-Gefäß). Es scheint, als ob das Peroxidpulver vom Silizium bedeckt wurde, wodurch das Peroxidsignal bei der Messung maskiert wurde. Dies verdeutlicht einen Nachteil der spektroskopischen Methode im Hinblick auf die Untersuchung von pulverförmigen Zusammensetzungen. Es wurden jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen der frisch hergestellten und der thermisch gealterten Probe festgestellt. Zwar ist die Peakintensität der gealterten Probe im Vergleich zur frischen Probe etwas höher, jedoch ist dies wahrscheinlich nicht auf die Alterung der Probe

zurückzuführen. Der erwähnte Unterschied in der Peakintensität ist auf Inhomogenitäten der untersuchten Gemische zurückzuführen. Abbildung 121 zeigt die Raman-Spektren der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ -Gemische sowie des reinen SrO_2 .

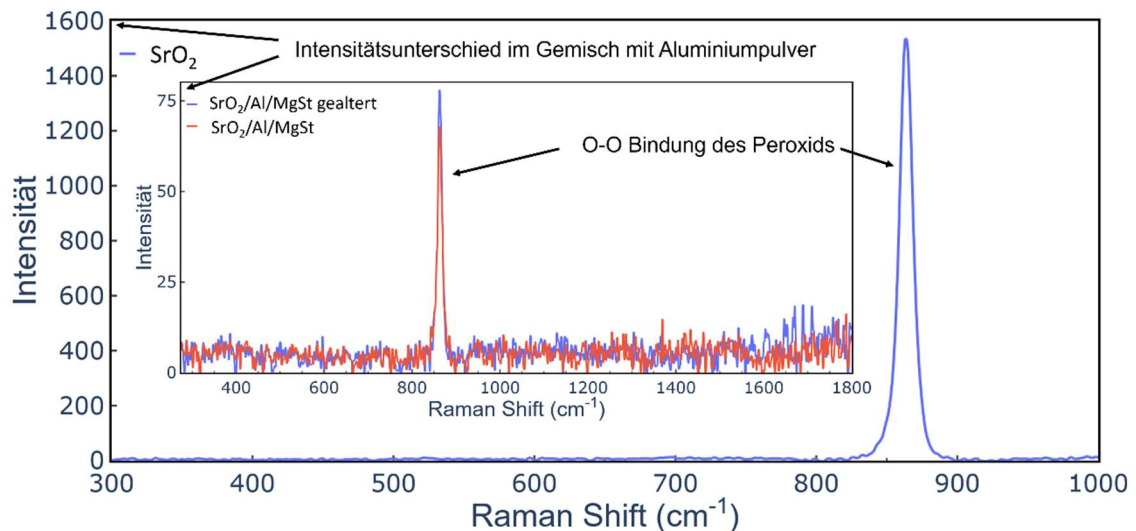


Abbildung 121: Raman-Spektren der SrO_2 Probe sowie des Gemisches $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ vor und nach der Alterung

Betrachtet man die Peakintensität der SrO_2 Probe als reine Substanz, so fällt auf, dass diese im Vergleich zu den Gemischen deutlich höher ausfällt. Im Gemisch kann eine um 95 % geringere Intensität gemessen werden. Dieses Ergebnis zeigt zusätzlich auf, dass durch die Zugabe von Metallpulvern reaktive Substanzen wie die Peroxide teilweise maskiert werden können. Betrachtet man die Ergebnisse der $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ -Messung (Kapitel 4.6 Abbildung 87), so liegt die Intensität der O-O Schwingung bei unter 25. Wie bereits im oberen Abschnitt erwähnt, ist dies ein deutlicher Nachteil der Messmethode. Die Maskierung erfolgt aufgrund von veränderter Absorption und Streuung der Probe aufgrund der Anwesenheit von Metallpulverpartikeln. Die Raman-Spektren von frischen sowie gealterten $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ -Proben sind unter Abbildung 122 dargestellt.

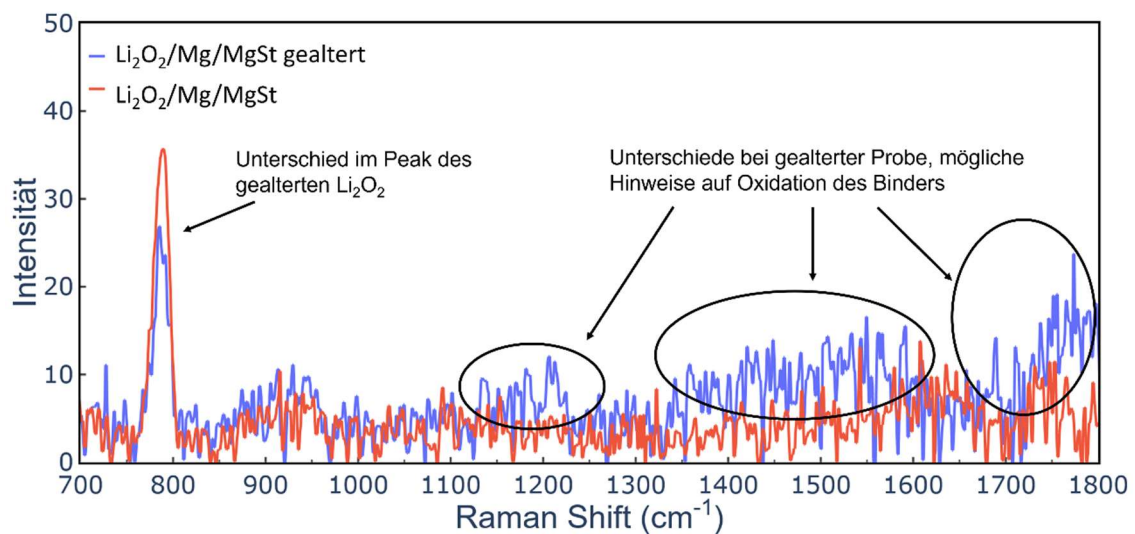


Abbildung 122: Ramanspektrum der gealterten (blau) und der ungealterten (rot) Probe des Li₂O₂/Mg/MgSt Gemisches

Vergleicht man die Ergebnisse beider Messungen so fällt auf, dass der Peroxidpeak bei ca. 790 cm⁻¹ für die gealterte Probe deutliche Unterschiede aufweist. Zum einen ist die Intensität geringer und zum anderen ist der Peak nicht „sauber“ aufgetragen. Dies könnte durchaus ein Hinweis auf den Abbau des Peroxids sein, vor allem wenn man bedenkt, dass die Verbrennungsrate bei dem gealterten Gemisch deutlich langsamer ausfiel (vgl. Kapitel 5.2.2). Eine Abweichung aufgrund von Inhomogenitäten innerhalb der Probe ist dennoch nicht gänzlich auszuschließen. Die Unterschiede in den Proben im Bereich 1100 cm⁻¹ – 1250 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ – 1600 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹ – 1800 cm⁻¹ könnten zudem auf die Oxidation des Binders schließen lassen. Eine genaue Identifikation der Peaks war jedoch nicht möglich, obwohl es sich bei 1400 cm⁻¹ – 1600 cm⁻¹ um C=C Schwingungen (vgl. Brazhe et al., 2005) oder bei 1600 cm⁻¹ – 1800 cm⁻¹ um C=O Schwingungen (vgl. Heller et al., 2017) handeln könnte. Beides könnte durch eine Oxidation des organischen Binders in erhöhter Konzentration vorliegen. Diese Annahme bedarf jedoch weiterer Untersuchungen um bestätigt zu werden, da es hierbei, um das Resultat von Inhomogenitäten innerhalb der Proben handeln könnte. Dies zeigt einen weiteren Nachteil der Raman Spektroskopie auf, welcher bei der Messung von Pulvergemischen auftreten kann. Abbildung 123 stellt die Ergebnisse der Raman-Messung von frischen und gealterten SrO₂/Al/MgSt-Proben dar.

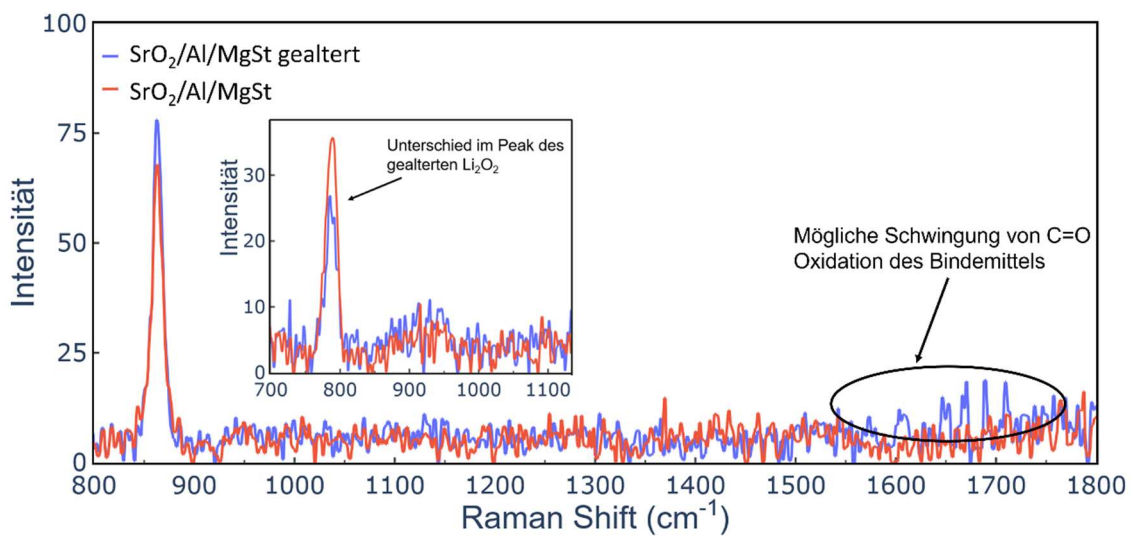


Abbildung 123: Raman-Spektren der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Gemische vor (rot) und nach (blau) der Alterung

Betrachtet man die Raman-Spektren der gealterten sowie frischen $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ -Proben, so fällt zunächst ein Unterschied bei einem Raman Shift zwischen $1600\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$ auf. Dies könnte, wie bereits bei den $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ -Proben erwähnt, einen Hinweis auf eine Oxidation des Bindemittels darstellen. Ferner ist die höhere Peakintensität der O-O Bindung der gealterten Probe auffällig. Diese ist jedoch auf Inhomogenitäten im Probematerial zurückzuführen. Vergleicht man die gealterten O-O Peaks mit denen der Li_2O_2 Probe sind deutliche Unterschiede zu sehen. Die gealterte Li_2O_2 -Probe weist keinen sauberen Peak auf, was jedoch bei SrO_2 nicht der Fall ist (gleiches gilt für die $\text{SrO}_2/\text{Zr}/\text{MgSt}$ -Probe, Kapitel 4.6). Dies stärkt die Annahme, dass bei der gealterten Li_2O_2 Probe tatsächlich eine Konzentrationsabnahme detektiert wurde. Der Unterschied in der Verbrennungsrate der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ -Proben war nicht signifikant, was mit zusammen mit dem Raman-Spektrum darauf schließen lässt, dass SrO_2 eine höhere Stabilität als Li_2O_2 aufweist. Eine Erklärung dafür könnte die höhere Ladungsdichte der Lithiumkationen im Peroxid liefern, welche zur Destabilisierung der O-O Bindung und somit zur höheren Reaktivität führen könnte. Diese Annahme bedarf jedoch weiterer experimenteller Untersuchungen um verifiziert zu werden. Beispielsweise könnten die Gemische $\text{SrO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ und $\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{MgSt}$ gealtert werden und hinsichtlich ihrer Verbrennungsraten sowie Raman-Spektren untersucht werden. Auch die Alterung der drei Peroxide mit anderen Metallpulvern wie Aluminium und Zirkonium

könnte zur weiteren Aufklärung ihrer Stabilität dienen.

5.8 Diskussion der Druckermittlung

Während die Verzögerungssätze als „gasfrei“ angesehen werden können, ist dennoch mit einem Druckanstieg während des Verbrennungsvorgangs zu rechnen. Dabei ist es jedoch auffällig, dass aus der Erhöhung des Binderanteils, welcher zu einer erhöhten Produktion von CO_2 führen sollte, eine Verringerung des Gesamtdruckes resultiert. Abbildung 124 zeigt die Druckmessung von $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets mit unterschiedlichen Binderanteilen.

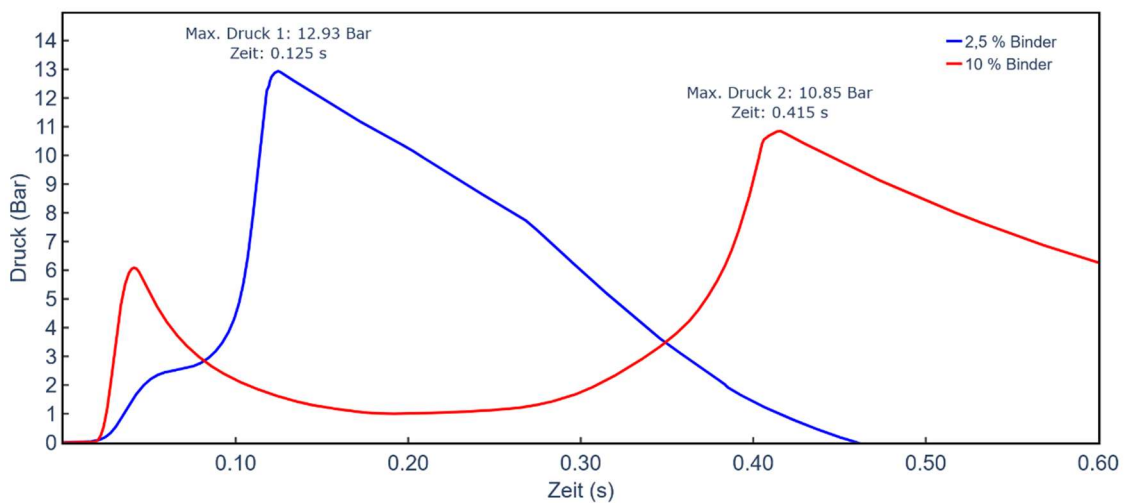


Abbildung 124: Übersicht der Druckmessung der $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ Pellets mit 2,5 % (blau) und 10 % (rot) Anteil des Binders

Der gemessene Druckanstieg lässt sich einerseits durch die Reaktionswärme, welche die Luft in der Druckbombe erhitzt und somit zum Druckanstieg innerhalb dieser führen kann erklären ($pV = nRT$). Andererseits geht die Zersetzung der Peroxide mit der Freisetzung von Sauerstoff einher was kurzzeitig für einen Druckanstieg zur Folge hat. Ferner ist es denkbar, dass die Reaktion mit der Freisetzung von kondensierten Reaktionsprodukten einhergeht (vgl. Focke et al., 2019), was zusätzlich einen Druckanstieg verursachen kann. Es ist jedoch davon auszugehen, dass eine Kombination der drei erwähnten Möglichkeiten für den Druckanstieg verantwortlich ist. Der Druckanstieg in einem pyrotechnischen Gegenstand könnte jedoch anders ausfallen, da diese in ihrem Aufbau kein Volumen in dem sich Luft befindet beinhalten. Weiterhin wurde auch hier die schlechtere Entzündbarkeit des Gemisches mit 10 % Binder deutlich. Die

Distanz zwischen dem Brückenanzünder und den Pellets war etwa 6 cm – 7 cm größer als bei der Ermittlung der Verbrennungsraten. Dennoch kam es nach maximal fünf Beschussversuchen zur Entzündung der Pellets. Dies verstärkt die Annahme aus Kapitel 5.2.2, dass die Entzündbarkeit der Pellets in einem geschlossenen System besser ausfallen könnte als in dem offenem Testaufbau. Dementsprechend wäre es denkbar, dass der Binderanteil, zur Manipulation der Verbrennungsraten, weiter erhöht werden kann und die Funktionalität der Sätze dennoch erhalten bleiben könnte. Hierfür wären weitere Versuche interessant, welche pyrotechnische Gegenstände mit Verzögerungssätzen unterschiedlicher Bindergehalte untersuchen. Da dort die Brückenanzünder vor dem Satz ohne nennenswerte Distanzen verbaut sind, wäre womöglich mit einer gesteigerten Entzündbarkeit zu rechnen. Um vollständig ausschließen zu können, dass keine Gase nach dem Verbrennungsprozess zurückbleiben wären Untersuchungen mittels thermogravimetrischer Analyse für weitere Versuche von Interesse.

5.9 Diskussion der Grünen Chemie

Die Vorteile, welche durch die Umsetzung der Prinzipien der grünen Chemie erzielt wurden sind bereits in Kapitel 2.1 erläutert. Die Prinzipien 2. Atomeffizienz, 3. Sichere chemische Umwandlungen und 12. Grundsätzliche Risikovermeidung bieten jedoch, ausgehend von den vorliegenden Ergebnissen, Raum für eine Diskussion.

5.9.1 Atomeffizienz

Das Prinzip 2 der Grünen Chemie fordert zwar, dass eine maximale Umsetzung der Edukte zu den Produkten stattfindet, dies ist bei Verzögerungssätzen jedoch nicht unbedingt von Vorteil. Durch die Versuche mit $\text{SrO}_2/\text{Al}/\text{MgSt}$ mit verschiedenen Gehalten an Aluminium konnte gezeigt werden, dass die Einwaage des Brennstoffes im Überschuss zu doppelt so schnellen Verbrennungsraten führen kann (Kapitel 5.2.2.3). Hierdurch wird der Brennstoff vielseitig einsetzbar, wenn man davon ausgeht, dass verschiedene Verzögerungszeiten bei gleicher Verzögerungssatzlänge gewünscht sind. Dementsprechend ist dieses Prinzip der Grünen Chemie bedingt auf die Pyrotechnik anwendbar und kann durchaus als Startpunkt bei Entwicklungsarbeiten dienen. Ob seine Umsetzung

sinnvoll ist gilt es jedoch im Einzelfall zu bewerten.

5.9.2 Sichere chemische Umwandlungen

Das Prinzip der sicheren chemischen Umwandlung fordert, dass Edukte und Produkte keine oder geringere Toxizität aufweisen. Ausgehend von diesem Prinzip sollte auf den Einsatz von Kaliumperchlorat und Mangan, wenn möglich verzichtet werden (Substitution durch Stoffgemische mit ähnlichen Verbrennungsraten).

Der Einsatz von kaliumperchlorat- sowie manganbasierter Gemische führt zwar zu funktionierenden Verzögerungspellets mit einer sehr guten Einstellbarkeit, jedoch müssen diese beiden Stoffe kritisch betrachtet werden. Es ist bereits bekannt, dass Perchlorate eine negative Auswirkung auf die Schilddrüsenfunktion ausüben und somit teratogene Eigenschaften aufweisen (vgl. Steinhauser und Klapötke, 2008). Die chronische Aufnahme des Stoffes führt zur Hemmung der Iodaufnahme in der Schilddrüse und resultiert in einer Schilddrüsenunterfunktion (vgl. Steinhauser und Klapötke, 2008). Dementsprechend sollte, wenn möglich, auf den Einsatz von Perchloraten verzichtet werden. Zwar wurden manganbasierte Verzögerungssätze von Miklaszewski et al. als umweltfreundlich beschrieben (vgl. Miklaszewski et al., 2014), jedoch muss auch dies hinterfragt werden. Während Mangan zu den essentiellen Schwermetallen für Organismen zählt (vgl. Avila et al., 2013), wirkt eine exzessive Aufnahme des Stoffes neurotoxisch (vgl. Peres et al., 2016). Auch hier sollte, wenn möglich auf den Einsatz des Stoffes verzichtet und Alternativen bevorzugt werden. Beispielsweise lassen sich langsame Verbrennungsraten, wie bei den $\text{KClO}_4/\text{Mn}/\text{MgSt}$ -Versuchen, mittels der SrO_2/Al -Gemische erzielen. Hierbei führt der Einsatz eines hohen Bindergehalts des MgSt von 10 % zu den bereits erwähnten Verbrennungsraten von $1,6 \pm 0,1 \text{ mm s}^{-1}$. An dieser Stelle eröffnet sich zudem die Möglichkeit für weitere Forschungsarbeiten, welche den Bindergehalt weiter hoch setzen und diesen in kleineren Schritten variieren (z.B. 0,5 % statt 2,5 % Schritte), um entsprechende Feinjustierungen der Verbrennungsrate sowie die Obergrenze bis zur Phlegmatisierung der Gemische zu erforschen.

5.9.3 Grundsätzliche Risikovermeidung

Das Prinzip der grundsätzlichen Risikovermeidung fordert die Minimierung des Potentials für chemische Unfälle. Da im Rahmen dieser Arbeit eine unerwünschte Entzündung der Pellets während ihrer Herstellung erfolgte, sollte auf die Verwendung der Bindemittel HPMC, PEG1, PEG2 und PVP für die Pelletherstellung verzichtet werden. Grundsätzlich sollten die als nicht Reibungs- und Schlagempfindlich eingestuftten Gemische bei der Pelletherstellung bevorzugt werden. Falls es nicht anders möglich ist, so muss für entsprechende Schutzmaßnahmen gesorgt werden. Diese können durch den Einsatz mobiler Schutzscheiben oder Einhausungen der Pressen realisiert werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Entwicklung pyrotechnischer Verzögerungssätze, welche auf den Einsatz von blei- sowie chromathaltigen Verbindungen verzichten, wurden im Rahmen dieser Dissertation alternative Gemische für die Herstellung von Verzögerungssätzen untersucht. Der Entwicklungsprozess wurde von den 12 Regeln der „Grünen Chemie“ begleitet, wobei 7 dieser Regeln berücksichtigt werden konnten. Die Verzögerungssätze wurden hinsichtlich verschiedener Parameter untersucht. Der Einfluss der Faktoren wie der Korngröße des Oxidationsmittels, des Pelletdurchmessers, des Binderanteils, des Brennstoffanteils sowie der simulierten Alterung auf die Verbrennungsrate wurden bestimmt. Ausgewählte Formulierungen wurden einer künstlichen Alterung unterzogen und anschließend untersucht. Zudem erfolgte die Ermittlung pyrotechnischer Kennwerte wie der Entzündungstemperatur und der Schlag- und Reibempfindlichkeit in Abhängigkeit von den verwendeten Brennstoffen sowie Bindemitteln. Auch der Einfluss des Binderanteils sowie der verschiedenen Bindemittel auf die mechanische Pelletstabilität wurde ermittelt. Die Raman-Spektroskopie wurde verwendet, um die Reaktionsprodukte der Gemische auf Oxidationsmittelrest zu untersuchen, Alterungsprozesse nachzuweisen sowie zur Durchführung einer Charakterisierung der beiden Siliziumpulver. Letztere wurden ebenfalls mittels der Korngrößen- sowie Oberflächenanalytik charakterisiert. Weiterhin wurden DSC-Untersuchungen durchgeführt, um den Verbrennungsprozess genauer zu betrachten. Abschließend wurden Gemische einer Druckuntersuchung unterzogen, um zu erfahren welchen Einfluss eine erhöhte Zugabe der Bindemittel auf den Gesamtdruck der Formulierung ausübt.

Für die Herstellung der Gemische wurden Alkali- sowie Erdalkaliperoxide, Hyperoxide, Perchlorate und Siliziumdioxid als Oxidationsmittel verwendet. Als Reduktionsmittel bzw. Brennstoff kamen Aluminium, Calciumsilizid, Eisen, Magnesium, Mangan, Silizium, „poröses“ Silizium, Titan sowie Zirkonium in Pulverform zum Einsatz. Um bei der Herstellung der Formulierungen auf den Einsatz von Lösemitteln zu verzichten, wurden die Trockenbindemittel HPCM, MgSt, PEG1, PEG2 und PVP verwendet. Dies sollte Lösemittelabfälle verhin-

dern und den Herstellungsprozess vereinfachen, wodurch Aufheiz- und Trocknungsprozesse eliminiert wurden.

Weiterhin wurden die Verzögerungssätze nicht direkt in die Hülse verpresst, sondern als Pellets hergestellt, in die Hülsen geladen und abschließend untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Herstellungsmethoden verwendet. Zum einem wurden die Pellets mittels einer pneumatischen Presse und zu anderem mittels einer Tablettenpresse hergestellt. Die Herstellung mittels der Pneumatikpresse führte jedoch zu deutlichen Unterschieden bei den Pellets (Farbverlauf) und sorgte zudem dafür, dass die Pellets teilweise während ihres Abbrands fragmentiert sind und Rückstände hinterließen. Dies war für die gleichen an der Tablettenpresse hergestellten Gemische jedoch nicht der Fall, weshalb die Herstellung an einer Tablettenpresse bevorzugt werden sollte. Hier wird, anders als bei der Pneumatikpresse, welche beim Erreichen eines bestimmten Druckes den Pressvorgang beendet, ein eingestellter Weg beim Pressen zurückgelegt. Die somit hergestellten Pellets weisen dadurch eine deutlichere Gleichmäßigkeit auf.

Es konnten zwar verschiedene Gemische zu funktionierenden Pellets verarbeitet werden, jedoch waren nicht alle der hergestellten Formulierungen funktionsfähig. Funktionierende Verzögerungspellets kamen bei der Verwendung der Oxidationsmittel CaO_2 , Li_2O_2 , SrO_2 , KClO_4 und SiO_2 zustande. Bei der Verwendung von SiO_2 konnte nur das Gemisch mit Magnesium zur Umsetzung gebracht werden, ebenso führte der Einsatz von Aluminium und Titan bei CaO_2 und Li_2O_2 zu keinem Erfolg. Gemische aus LiClO_4 konnten nicht zur Umsetzung gebracht werden und Natriumperoxid sowie Kaliumhyperoxid konnten überhaupt nicht zu Pellets verarbeitet werden.

Der verwendete Messaufbau sowie die Brückenanzünder wurden vor der Ermittlung der Brenndauer der Verzögerungssätze auf Messabweichungen und Verzugszeiten getestet. Während der Messaufbau eine Messabweichung von $180\text{ }\mu\text{s}$ aufwies, lag die durchschnittliche Verzugszeit bei der Umsetzung der Brückenanzünder bei etwa $603\text{ }\mu\text{s}$. Da die Gesamtabweichung unter 1 ms lag, hatte diese keinen nennenswerten Einfluss auf die Ergebnisse der Brenndauerermittlung.

Die Verzögerungspellets wiesen, in Abhängigkeit des vorliegenden Gemisches sowie anderer Parameter, durchschnittliche Verbrennungsraten zwischen $1,1 \text{ mm s}^{-1}$ und $91,4 \text{ mm s}^{-1}$ auf. Die Verbrennungsrate ließ sich über den Bindergehalt, Brennstoffgehalt, Bindertyp, die Korngröße des Oxidationsmittels, die Herstellungsart der Verzögerungselemente (Nachverpressen der Pellets in die Hülse oder lose Pellets in der Hülse), den Pelletdurchmesser sowie das Hülsenmaterial des Verzögerungskörpers manipulieren. So war es beispielsweise möglich die Korngröße der Oxidationsmittel zu verringern und dadurch die Verbrennungsrate zu erhöhen oder den Bindergehalt zu erhöhen und somit die Verbrennungsrate zu senken. Die Brennstoffe Mg mit Li_2O_2 und Zr mit SrO_2 führten zwar zu sehr schnellen Verbrennungsraten, jedoch wiesen diese Kompositionen zeitgleich die höchsten Standardabweichungen auf. Dadurch ist eine präzise Einstellbarkeit der Brenndauer schwierig. Zudem waren gealterte Gemische mit diesen Brennstoffen nicht langzeitstabil. Aus diesen Gründen ist von der Verwendung beider untersuchten Formulierungen als Verzögerungssatz abzuraten. Im Gegenzug waren die Verbrennungsraten der beiden Formulierungen CaO_2/pSi ($8,9 \pm 0,8 \text{ mm s}^{-1}$) und SrO_2/Al ($4,9 \pm 0,4 \text{ mm s}^{-1}$) zwar langsamer, jedoch liefern sie eine vertretbare Einstellbarkeit der Brenndauer. Zudem wiesen die Pellets nach der simulierten Alterung keine signifikanten Unterschiede in ihren Verbrennungsraten auf, auch wenn die Entzündungstemperatur bei dem Gemisch mit Calciumperoxid $9,2^\circ\text{C}$ geringer ausfiel. Weiterhin beinhalten diese Gemische keine Schwermetalle. Aus diesen Gründen handelt es sich bei den beiden Formulierungen um vielversprechende Kandidaten im Einsatz als Verzögerungssätze. Die beste Einstellbarkeit lieferten die KClO_4/Mn Gemische, von diesen wird jedoch abgeraten, da beide Stoffe aus toxikologischer Sicht bedenklich sind. Calciumsilizid als Brennstoff erscheint auch vielversprechend, jedoch wären weitere Versuche hinsichtlich der Langzeitstabilität in pyrotechnischen Formulierungen notwendig und könnten eine zukünftige Forschungsfrage darstellen. Gleiches gilt für das Gemisch bestehend aus SiO_2/Mg , welches ebenso auf den Einsatz von Schwermetallen verzichtet und dessen Verbrennungsrate zwischen CaO_2/pSi und SrO_2/Al liegt. Es wurde zudem ermittelt, dass Pellets mit 2,5 % Binder dazu neigen während der Verbrennung auseinander zu brechen und dadurch nicht reagierte Reste des Pellets

zurückbleiben. Ab einem Bindergehalt von 5 % war dies nicht mehr der Fall. Eine genaue Ermittlung der Bindergrenze, ab welcher keine Zerstörung der Pellets mehr stattfindet, wäre für weitere Forschungsarbeiten interessant.

Alle untersuchten Gemische, mit der Ausnahme von KClO_4/Zr , wurden sowohl als schlag- als auch als reibunempfindlich eingestuft ($> 40 \text{ J}$, $> 360 \text{ N}$). Die Zugabe der verschiedenen Bindemittel führte bei dem KClO_4/Zr Gemisch zu einer Senkung der Empfindlichkeit gegenüber den beiden Stimuli. Auch wenn keine Reibempfindlichkeit für die verschiedenen Gemische festgestellt werden konnte, kam es bei der Verarbeitung von CaO_2/Mg mit den Bindemitteln HPMC, PEG1, PEG2 und PVP dennoch zu unerwünschter Entzündung der Pellets während des Aufwerfens aus der Pressmatrize. Hier empfiehlt sich der Einsatz von MgSt als Bindemittel, welches zeitgleich eine Wirkung als Schmiermittel mit sich bringt, um ungewollte Umsetzungen bei der Fertigung zu vermeiden. Da die Umsetzung während des Herausbeförderns der Pellets aus der Presse auftrat, ist es dennoch denkbar, dass die restlichen Binder von Interesse bei der klassischen Herstellung von Verzögerungselementen sein könnten. Da das Gemisch aus KClO_4/Zr sowohl schlag- als auch reibempfindlich ist, wäre es sinnvoll zugunsten der Risikominimierung auf dieses zu verzichten.

Die unterschiedlichen Bindemittel sowie der höhere Bindemittelgehalt in den Pellets sorgen für eine höhere mechanische Stabilität. Während die axiale Belastung mittels des Prüfaufbaus keine Zerstörung der Pellets verursacht hat, konnten die Pellets jedoch mittels radialer Belastung zum Bruch gebracht werden. Dabei konnte die höchste mechanische Stabilität durch die Zugabe von PEG1 oder PEG2 als Bindemittel erzielt werden. Eine Erhöhung des Bindemittels Gehalts (MgSt) führte ebenso zu einer höheren Belastbarkeit der Pellets. Bei den Falltests aus 1 m Höhe auf eine Stahlplatte, war ein Bindergehalt von 5 % ausreichend, um einen Bruch der Pellets zu verhindern. Die mechanische Stabilität der Pellets hängt jedoch nicht nur von dem Binder ab und kann für jedes Gemisch unterschiedlich ausfallen. Hier gilt es die jeweiligen Gemische hinsichtlich ihrer Stabilität zu überprüfen.

Die Entzündungstemperaturen der Peroxid-Gemische ohne die Zugabe eines Binders lagen bei über 400°C . Durch die Zugabe eines Bindemittels konnte die

Entzündungstemperatur teilweise um 160 °C gesenkt werden. Der Bindergehalt musste jedoch über 2,5 % liegen um diesen Effekt zu erzielen. Eine engere Eingrenzung des Bindergehalts wäre für weitere Arbeiten interessant. Zudem wurde festgestellt, dass die Entzündungstemperatur nicht nur vom Binder, sondern auch von dem jeweiligen Brennstoff abhängig ist. Eine Ausnahme stellten Versuche mit KClO_4 als Oxidationsmittel dar. Dort hatte die Zugabe der Bindemittel entweder keine Auswirkung auf die Entzündungstemperatur oder hat diese, wie durch die Zugabe von PVP, erhöht statt gesenkt. Dies hängt mit den Unterschieden hinsichtlich der Stabilität der Oxidationsmittel zusammen.

Gepaart mit den DSC-Analysen konnte festgestellt werden, dass sich das Reaktionsverhalten in Abhängigkeit des Binders verändert. Die DSC-Graphen zeigen eine Umsetzung des Bindemittels, welche die anschließende Entzündung des pyrotechnischen Gemisches initiiert. Die verwendete DSC hat einen Temperaturbereich bis 400 °C abgedeckt, die eigentliche Redoxreaktion findet jedoch über dieser Temperatur statt. Die Graphen zeigen einen weiteren Reaktionsverlauf oberhalb dieser Temperatur, aber es wären weitere Untersuchungen des Entzündungsverhaltens über einen größeren Temperaturbereich in weiteren Forschungsarbeiten notwendig, um diese Annahme zu verifizieren. Auch die phlegmatisierende Wirkung durch einen hohen Bindergehalt konnte mittels der DSC dargestellt werden.

Die Charakterisierung der beiden Siliziumpulver führt zum Ergebnis, dass es sich bei dem vermeintlich amorphen oder porösen Silizium (Herstellerangaben) um kristallines Silizium handelt. Die Raman-Spektren zeigten sowohl für die amorphe als auch für die kristalline Probe ein fast identisches Spektrum. Zudem lieferte die Oberflächenanalyse von pSi zwar eine höhere Oberfläche, jedoch lag diese deutlich unter den mindestens zu erwartenden $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Schließlich zeigte die Korngrößenanalyse, dass das pSi Pulver einen großen Teil an Nanopartikeln aufweist. Dadurch lässt sich die vergleichsweise schnellere Verbrennungsrate des pSi-Pulvers im Verhältnis zum Si-Pulver erklären. Hier wird deutlich, wie wichtig es für eine Serienproduktion ist, die verwendeten Materialien zu prüfen um gleichbleibende Qualität zu gewährleisten.

Die Raman-Spektroskopie hat gezeigt, dass nach dem Verbrennungsvorgang

keine Peroxidrückstände im Reaktionsprodukt zu erwarten sind. Zudem konnten die verschiedenen Peroxide detektiert werden, wobei diese leichten Unterschiede in ihrem Raman-Shift aufwiesen. Diese Verschiebung ist auf die unterschiedlichen Kationen und deren Wirkung auf die Peroxidbindung zurückzuführen. Der Vergleich gealterter und frischer Proben hat zwar Unterschiede gezeigt, jedoch war die Zuordnung der Peaks in den gealterten Proben nicht möglich und könnte grundsätzlich ebenso auf die Inhomogenität der Proben zurückzuführen sein. Weiterhin war auffällig, dass die Intensität der Peroxidbanden nach Zugabe der Brennstoffe deutlich geringer ausfiel. Für das Gemisch CaO_2/pSi war die Peroxidbande kaum bis gar nicht detektierbar. Das zeigt zwei Nachteile der Raman-Spektroskopie bei der Untersuchung von Gemischen auf.

Die Druckermittlung hat gezeigt, dass auch, wenn die Gemische als „gasfrei“ angesehen werden können, mit einem deutlichen Druckanstieg, während des Verbrennungsprozesses zu rechnen ist. Überraschend war, dass die Kompositionen mit dem höheren Bindergehalt (mehr CO_2 durch Zersetzung der organischen Komponenten) einen geringeren Gesamtdruck ausübten. Eine detaillierte Aufklärung des Druckanstiegs könnte mittels thermogravimetrischer Analyse für künftige Untersuchungen von Interesse sein.

Abschließend ist zu sagen, dass im Rahmen dieser Dissertation vielversprechende Kandidaten als Ersatzgemische für Verzögerungssätze identifiziert werden konnten. Verschiedene Einflüsse auf die Verbrennungsrate, Pelletstabilität sowie die verschiedenen Stimuli zur Umsetzung der Sätze konnten ermittelt werden. Dennoch bietet diese Arbeit Raum für weitere Fragestellungen sowie experimentelle Untersuchungen und bietet die Möglichkeit an diese anzuknüpfen. Neben der in den einzelnen Abschnitten erwähnten offenen Fragen wären beispielsweise Auswirkungen der simulierten Alterung unter hohen Feuchtigkeitsgehalt ($\geq 90\%$) von weiterem Interesse. Auch eine Vorgranulierung der Gemische, zur Erhöhung der Homogenität sowie Verbesserung der Fließeigenschaften während des Dosiervorgangs, könnte für weitere Forschungsarbeiten relevant sein.

Literaturverzeichnis

- Al-Kazraji S. S., Rees G. J. (1979): *The fast pyrotechnic reaction of silicon and red lead: heats of reaction and rates of burning*, Fuel, Bd. 58, Nr. 2, S. 139 – 143, [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(79\)90238-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(79)90238-2).
- Alves J. F., Edwards H. G. M., Korsakov A., de Oliveira L. F. C. (2023): *Revisiting the Raman Spectra of Carbonate Minerals*, Minerals, Bd. 13, 1358, <https://doi.org/10.3390/min13111358>.
- Anastas P. T., Warner J.C. (2000): *Green Chemistry Theory and Practice*, New York: Oxford University Press Inc.
- Avila D. S., Puntel R. S., Aschner M. (2013): *Manganese in health and disease*, Metal Ions in Life Sciences, Bd. 13, S. 199 – 227, https://doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8_7.
- Bagherpour S., Mahdavi M., Abedini E. (2019): *Investigation of thermal behavior of energetic and non-energetic binders on luminous efficiency of high performance miniature flares*, Defence Technology, Bd. 15, S. 193 – 197, <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.09.004>.
- BAM (2023): *Empfehlung für die Beförderung Gefährlicher Güter Handbuch über Prüfungen und Kriterien*, 7. Aufl., Berlin: Bundesamt für Materialforschung und -Prüfung (BAM).
- Barnat-Hunek D., Widomski M. K., Szafraniec M., Łagód G. (2018): *Impact of Different Binders on the Roughness, Adhesion Strength, and Other Properties of Mortars with Expanded Cork*, Bd. 11, Nr. 3, 364, <https://doi.org/10.3390/ma11030364>.
- Bekhouche S., Trache D., Chelouche S., Abdelaziz A., Tarchoun F., Benchaa W., Benameur S., Mezroua A. (2021): *Investigation of the Thermal Aging Behavior of Pyrotechnic Tracer Composition by Spectroscopic Techniques Coupled with Principal Component Analysis*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Bd. 46, Nr. 7, S. 1155-1166, <https://doi.org/10.1002/prop.202100019>.

- Berthmann A. (1960): *Explosivstoffe*, München: Carl Hanser Verlag.
- Brazhe (Ulyanova) N. A., Erokhova L. A., Churin A. A., Maksimov G. V. (2005): *The Relation of Different-Scale Membrane Processes Under Nitric Oxide Influence*, Journal of Biological Physics, Bd. 31, 533 – 546, <https://doi.org/10.1007/s10867-005-2043-1>.
- Cegiel D., Schulz E., Strenger J. (2017): *REACH Konformer pyrotechnischer Verzögerungs- und Anzündsatz mit variabel einstellbaren Leistungsparametern*, WO2017/084916A2.
- CEN (2003a): *Explosivstoffe für zivile Zwecke – Zünder und Verzögerungselemente – Teil 16: Bestimmung der Verzögerungsgenauigkeit*, DIN EN 13763-16:2003-07 (D), Management-Zentrum Brüssel
- CEN (2003b): *Explosivstoffe für zivile Zwecke – Zünder und Verzögerungselemente - Teil 11: Bestimmung der Widerstandsfähigkeit von Zündern und Verzögerungselementen gegen Fall*, prEN 13763-11:2003 (D), Management-Zentrum Brüssel
- Chalghoum F., Jouini M., Abdelaziz A., Tarchoun A. F., Boukeciat H., Bekhouche S., Benziane M., Trache D. (2024): *Effect of the accelerated aging process on the thermal decomposition of LiAlH₄-based composite solid propellants*, FirePhysChem, [online] <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2024.07.002>.
- Clark D. E. (2001): *Peroxides and peroxide-forming components*, Chemical Health & Safety, Bd. 8, Nr. 5, S. 12 – 22, [https://doi.org/10.1016/S1074-9098\(01\)00247-7](https://doi.org/10.1016/S1074-9098(01)00247-7).
- Conkling J. A., Mocella C. J. (2019): *Chemistry of Pyrotechnics – Basic Principles and Theory*, 3. Aufl., Boca Raton: CRC-Press.
- Department of Defense (2019): *Environmental Engineering Considerations and Laboratory Tests*, United States of America, MIL-STD-810H.
- DesMarias T. L., Costa M. (2019): *Mechanism of chromium induced toxicity*, Current Opinion in Toxicology, Bd. 14, S. 1 – 7,

<https://doi.org/10.1016/j.cotox.2019.05.003>.

Devengamath S. S., Lobo B., Masti S. P., Narasagoudr S. (2020): *Thermal, mechanical, and AC electrical studies of PVA-PEG-Ag₂S polymer hybrid material*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Bd. 31 S. 2904 – 2917, <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02835-3>.

Du Y. K., Yang P., Mou Z. G., Hua N. P., Jiang L. (2005): *Thermal Decomposition of PVP Coated on Platinum Nanoparticles*, Journal of Applied Polymer Science, Bd. 99, Nr. 1, S. 23 – 26, <https://doi.org/10.1002/app.21886>.

Dubois I. E., Holgersson S., Allard S., Malström M. E. (2010): Correlation between particle size and surface area for chlorite and K-feldspar, Water-Rock Interaction WRI-10, Guanajuato Mexico 2010, London: Taylor & Francis Group, S. 717 – 720, <https://www.researchgate.net/publication/258642360>.

ECHA (2012): *Substance Infocard Lead Chromate*, [online] <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.028.951> [17.04.2024].

ECHA (2016): *Substance Infocard Orange Lead*, [online]: <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.013.851> [17.04.2024].

Fahr A. (2015): *Voigt Pharmazeutische Technologie für Beruf und Studium*, 12. Aufl., Stuttgart: Deutscher Apotheker Verlag.

Fathollahi M., Pourmortazavi S. M., Hosseini S. G. (2004): *The effect of particle size of potassium chlorate in pyrotechnic compositions*, Combustion and Flame, Bd. 138, S. 304 – 306, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.06.001>.

Fischer U., Gomeringer R., Heinzler M., Kilgus R., Näher F., Oesterle S., Paetzol H., Stephan A. (2008): *Tabellenbuch Metall*, 44. Aufl., Haan-Gruiten: Verlag Europa-Lehrmittel.

Focke W. W., Tichapondwa S. M., Montgomery Y. C., Grobler J. M.,

- Kalombo M. L. (2019): *Review of Gasless Pyrotechnic Time Delays*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Bd. 44, Nr. 1, S. 55 – 93
<https://doi.org/10.1002/prop.201700311>.
- Gerlich M. M., Wojewódka A. T. (2020): *Study of gasless compositions used in time delay elements*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Bd. 139, S. 3473 – 3479, <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08721-8>.
- Gittleston F. S., Yao K. P. C., Kwabi D. G., Sayed S. Y., Ryu W. H., Shao-Horn, Y., Taylor A. D. (2015): *Raman Spectroscopy in Lithium-Oxygen Battery Systems*, ChemElectroChem Bd. 2, Nr. 10, S.1446 – 1457, <https://doi.org/10.1002/celec.201500218>.
- Haynes W. (2013): *Bonferroni Correction*, Encyclopedia of Systems Biology, New York: Springer, S. 154, https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9863-7_1213.
- Heller N. W. M., Clayton C. R., Giles S. L., Wynne J. H., Walker M. E., Wytiaz M. J. (2017): *Delineating crosslink density gradients via in-situ solvation of immiscibly blended polyurethane thermosets*, Colloid Polymer Science, Bd. 295, Nr. 4, S. 1 – 12
<https://doi.org/10.1007/s00396-017-4175-9>.
- Hollemann A. F., Wiberg N. (2007): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 102 Aufl., Berlin: de Gruyter.
- Hong W., Ro J. (2013): *Kinetics of solid phase crystallization of amorphous silicon analyzed by Raman spectroscopy*, Journal of Applied Physics, Bd. 114, Nr. 7, 073511, <https://doi.org/10.1063/1.4818949>.
- Hu B. (2015): *Chemical and Pyrotechnics Applications of Metal Powders*, ASM Handbook: Powder Metallurgy, Bd. 7, S. 786 – 789, <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v07.a0006090>.
- Jablonski A. E., Lang A. J., Vyazovkin S. (2008): *Isoconversional kinetics of degradation of polyvinylpyrrolidone used as a matrix for ammonium nitrate stabilization*, Thermochimica Acta, Bd. 747, S. 78 – 80
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.06.003>.

- Jang J.-J., Ahn J.-H., (2013): *Effect of Oxygen-affinity Additives on the Superconducting Properties Magnesium Diboride*, Physics Procedia, Bd. 45, S. 97 – 100, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.04.061>.
- Kalombo L., Del Fabbro O., Conradie C., Focke W. W. (2007): *Sb₆O₁₃ and Bi₂O₃ as Oxidants for Si in Pyrotechnic Time Delay Compositions*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Bd. 32, Nr. 6, S. 454 – 460, <https://doi.org/10.1002/prep.200700048>.
- Khan A., Malik A. Q., Lodhi Z. H., Albin Z. U. (2018): *Effect of body material and temperature variation on the performance of the time delay pyrotechnic compositions*, Defence Technology, Bd. 14, Nr. 3, S. 261 – 265, <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.03.006>.
- Kishore K., Sunitha M. R. (1982): *Effect of oxidizer particle size on Burning Rate and Thermal Decomposition of Composite Solid Propellants*, Defence Science Journal, Bd. 32, Nr. 3, S. 251 – 257, DOI: 10.14429/dsj.32.6307.
- Klapötke T. (2009): *Chemie der hochenergetischen Materialien*, Berlin: de Gruyter.
- Klapötke T. (2017): *Chemistry of High Energy Materials*, 4. Aufl., Berlin: de Gruyter.
- Koch E. C. (2019): *Sprengstoffe, Treibmittel, Pyrotechnika*, 2. Aufl., Berlin: de Gruyter.
- Koch E. C. (2021): *High Explosives, Propellants, Pyrotechnics*, Berlin: de Gruyter.
- Koenig J. T., Shaw A. P., Poret J. C., Groven L. J. (2019): *Strontium molybdate as replacement for barium chromate in the traditional tungsten time delay: an exploration of reaction mechanisms for design of pyrotechnic delays*, Journal of Energetic Materials, Bd. 38, Nr. 1, S. 20 – 34, <https://doi.org/10.1080/07370652.2019.1657205>.
- Köhler J., Meyer R., Homburg A. (2008): *Explosivstoffe*, 10. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH.
- Lee Y., Oh J., Yoh J. J. (2023): *Understanding the reactivity of magnesium*

- powder subjected to various aging conditions*, Journal of Environmental Chemical Engineering, Bd. 10, Nr. 5, 108535, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108535>.
- Mamedov S. (2015): *Structural characterization of TiO₂ nanopowders by Raman spectroscopy*, MRS Online Proceedings Library, Bd. 1806, Nr. 1, <https://doi.org/10.1557/opl.2015.377>.
- Miklaszewski E.J., Shaw A. P., Poret J. C., Son S. F., Groven L. J. (2014): *Performance and Aging of Mn/MnO₂ as an Environmentally Friendly Energetic Time Delay Composition*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Bd. 2, Nr. 5; S. 1312 – 1317, <https://doi.org/10.1021/sc500148k>.
- Miller J. C., Miller J. N. (1988): *Basic statistical methods for analytical chemistry. Part I. Statistics of repeated measurements. A Review*, Analyst, Bd. 133, S. 1351 – 1356, <https://doi.org/10.1039/AN9881301351>.
- Peres T.V., Schettinger M. R. C., Chen P., Carvalho F., Avila D. S., Bowman A. B., Aschner M. (2016): *Manganese-induced neurotoxicity: a review of its behavioral consequences and neuroprotective strategies*, BMC Pharmacology and Toxicology Bd. 18, Nr. 57, <https://doi.org/10.1186/s40360-016-0099-0>.
- Poret J. C., Shaw A. P., Csernica C. M., Oyler K. D., Vanatta J. A., Chen G. (2013): *Versatile Boron Carbide-Based Energetic Time Delay Compositions*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Bd. 1 Nr. 10 S. 1333 – 1338, <https://doi.org/10.1021/sc400187h>.
- Pouretedal H. R., Mousavi S. L. (2018): *Study on the ratio of fuel to oxidant on the kinetic of ignition reaction of Mg/Ba(NO₃)₂ and Mg/Sr(NO₃)₂ pyrotechnics by non-isothermal TG/DSC technique*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Bd. 132, S. 1307 – 1315, <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7028-y>.
- Pouretedal H. R., Sattar S., Zare A. (2023): *Improved luminosity of a new tracer pyrotechnic of Mg:BaO₂:Ba(NO₃)₂:Viton using response surface methodology*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Bd. 148,

- S. 5209 – 5216, <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12070-y>.
- Ricco I. M. M., Focke W. W., Conraide C. (2004): *Alternative Oxidants for Silicon Fuel in Time-Delay Compositions*, Combustion Science and Technology, Bd. 176, Nr. 9, S. 1565 – 1575, <https://doi.org/10.1080/00102200490474269>.
- Russel M. S. (2009): *The Chemistry of Fireworks*, 2. Aufl., Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Schwedt G. (2019): *Chemische Grundlagen der Pyrotechnik*, 2. Aufl., Berlin: Springer Spektrum.
- Shaw A. P., Diviacchi G., Black E. L., Moretti J. D., Sadangi R. K., Grau Jr. H. A., Gilbert Jr., R. A. (2015): *Versatile Boron Carbide-Based Visual Obscurant Compositions for Smoke Munitions*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Bd. 3, Nr. 6, S. 1248 – 1254, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00245>.
- Sien J. W. C., Badri K. H., Su'ait M. S., Hassan N. I. (2015): *Synthesis of palm-based polyurethane-LiClO₄ via polymerization*, AIP Coneference Proceedings, 1678, 050027, <https://doi.org/10.1063/1.4931306>.
- Singh V., Wu T., Tenailleau C., Hungria T., Estève A., Rossi C. (2024): *Investigating the rection mechanism of zirconium as a fuel in reactive multilayer films via multimodal analysis*, Chemical Engineering Journal, Bd. 495, 153357, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153357>.
- STANAG Standardization Agency (2007): *Explosives, Nitrocellulose Based Propellants, Stability Test Procedure and Requirements Using Heat Flow Calorimetry*, North Atlantic Treaty Organization (NATO), 4512.
- Steinhauser G., Klapötke T. M. (2008): „Green“ Pyrotechnics: A Chemists' Challenge, Angewandte Chemie International Edition, Bd. 47, Nr. 18, S. 3300 – 3347, <https://doi.org/10.1002/anie.200704510>.
- Stevenson C. A., Scheirey S., Monroe J., Zhang R., Main E., Jones O., Cheah W., Park S., Nobbe B., Sura I., Rimsza J., Beaudoin S. P. (2023): *The effects of surface and particle properties on adhesion in humid*

- environments using the enhanced centrifuge method*, Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects, Bd. 656, Teil B, 130478, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130478>.
- Sundaram D. S., Yang V., Zarko V. E. (2015): *Combustion of Nano Aluminum Particles (Review)*, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Bd. 51, Nr. 2, S. 173 – 196, <https://doi.org/10.1134/S0010508215020045>.
- Svoboda R., Nevyhoštěná M., Macháčková J., Vaculík J., Knotková K., Chromčíková M., Komersová A. (2023): *Thermal degradation of Affinisol HPMC: Optimum Processing Temperatures for Hot Melt Extrusion and 3D Printing*, Pharmaceutical Research, Bd. 40 S. 2253 – 2268, <https://doi.org/10.1007/s11095-023-03592-z>.
- Swanepoel D., Del Fabbro O., Focke W. W. (2010): *Manganese as Fuel in Slow-Burning Pyrotechnic Time Delay*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Bd. 35, Nr. 2, S. 105 – 113, <https://doi.org/10.1002/prep.200900005>.
- Tichapondwa S. M., Focke W. W., Del Fabbro O., Labuschagne G. (2016): *The Effect of Additives on the Burning Rate of Silicon-Calcium Sulfate Pyrotechnic Delay Compositions*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Bd. 41, Nr. 4, S. 732 – 739, <https://doi.org/10.1002/prep.201500243>.
- Tichapondwa S. M., Guo S., Roux W. E. (2021): *Performance of Mn/Bi₂O₃ Pyrotechnic Time Delay Compositions*, Central European Journal of Energetic Materials Bd. 18, Nr. 1, S. 46 – 62, [online] DOI:10.22211/cejem/134798.
- Vogel G., Härtel H., Rennert J. (2000): *Zünden von Sprengladungen*, Sondheim vor der Rhön: Verlag Leopold Hartmann.
- Voigt R., Fahr A., (2000): *Pharmazeutische Technologie für Studium und Beruf*, 9. Aufl., Stuttgart: Deutscher Apotheker Verlag.
- Wojewódka A., Gerlich M. (2020): *Termite pyrotechnic compositions of iron and alkaline earth metals peroxides*, High Energy Materials, Bd. 12, Nr. 2, S. 55 – 72, <https://doi.org/10.22211/matwys/0199>.

- Xiao S., Zhang H., Bi C., Zhang Y., Ma Y., Li X., Zhong H., Zhang Y., (2010): *Membrane degradation mitigation using zirconia as a hydrogen peroxide decomposition catalyst*, Journal of Power Sources, Bd. 195, Nr. 45, S. 8000 – 8005, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.052>.
- Ye L., Liu M., Huang Y., Zhang Z., Yang J. (2015): *Effects of Molecular Weight on Thermal Degradation of Poly(α -methyl-styrene) in Nitrogen*, Journal of Macromolecular Science Part B., Bd. 54, Nr. 12, S. 1479 – 1494, <https://doi.org/10.1080/00222348.2015.1094645>.
- Zeng S., Zeng X., Huang L., Wu H., Yao Y., Zheng X., Zou J. (2017): *The formation mechanism of porous silicon prepared from dense silicon monoxide*, RSC Advances, Bd. 7, S. 7990 – 7995, <https://doi.org/10.1039/C6RA27929E>.
- Zöllner H., Funke D. (2016): *Pyrotechnischer Verzögerungssatz militärischer Verzögerungselemente*, EP3090232B1.

Anhang

Chemikalienliste

Im Folgenden sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien gelistet. Dies beinhaltet die Oxidationsmittel, Reduktionsmittel sowie die Trockenbinder.

Oxidationsmittel	Hersteller	Reinheit	Korngröße
Kaliumperchlorat	Jengo Sp. A.	Keine Angaben	< 100 µm
Lithiumperchlorat	Thermo Scientific	98 %	Keine Angaben
Calciumperoxid	Sigma Aldrich	Min .75 %	< 75 µm
Kaliumsuperoxid	Thermo Scientific	Keine Angaben	Keine Angaben
Lithiumperoxid	Sigma Aldrich	90 %	Keine Angaben
Natriumperoxid	Thermo Scientific	95 %	Keine Angaben
Siliziumdioxid (Metall-Basis)	Thermo Scientific	Min. 99,99 %	Keine Angaben
Strontiumperoxid	Sigma Aldrich	98 %	Keine Angaben

Binder	Hersteller	Reinheit
Hydroxypropylmethylcellulose	Thermo Scientific	Keine Angaben
Magnesiumstearat	Thermo Scientific	Min. 95%
Polyäthylenglykol 10.000	Thermo Scientific	Keine Angaben
Polyäthylenglykol 20.000	Thermo Scientific	Keine Angaben
Polyvinylpyrrolidon	Thermo Scientific	Keine Angaben

Reduktionsmittel	Hersteller	Reinheit	Korngröße
Aluminium Pyro 5413H Super	ECKHART GmbH	99,5 %	< 5 µm
Calciumsilizid	Alfa Aeser	Techn.	< 45 µm
Eisenpulver EPW30	Werth-Metall	98 %	< 36 µm
Magnesiumpulver	Werth-Metall	Min. 99,8 %	< 40 µm
Manganpulver	Thermo Scientific	Min. 99,3 %	< 44 µm
Siliziumpulver porös	LabChem Röttinger	Keine Angaben	Keine Angaben
Siliziumpulver	Werth-Metall	99,9 %	< 45 µm
Titanpulver	ALBEMARLE	99,9 %	2 – 4 µm
Zirkonpulver	ALBEMARLE	Keine Angaben	2 – 3 µm

Ergebnisse der Brenndauer

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Ermittlung der Brenndauer / Verbrennungsraten von untersuchten Pellets gelistet. Diese sind nach den verwendeten Oxidationsmitteln sortiert. Die Tabellen enthalten die ermittelten Höhen, Massen sowie Brenndauern der Pellets. Die Verbrennungsrate wurde rechnerisch ermittelt (Gesamtlänge beider Pellets geteilt durch die Brenndauer). Oberhalb der Tabellen finden sich weitere Parameter wie die Korngröße, die Art des Bindemittels, das Hülsenmaterial, die Zusammensetzung sowie der Pelletdurchmesser oder die Herstellungsmethode (z. B. Nachverpressen der Pellets in die Hülse).

Ergebnisse der Brenndauern und Verbrennungsraten basierend auf CaO_2

$\text{CaO}_2/\text{Mg}/\text{HPMC}$ Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,08	93	4,08	85	306,3	26,6
2	4,16	90	4,02	91	629,2	13,0
3	4,2	90	4,19	93	339,4	24,7
4	4,3	96	4,3	94	429,1	20,0
5	4,16	88	4,2	93	501,2	16,7
6	4,32	95	4,44	99	622,6	14,1
7	3,84	77	4,22	90	367,9	21,9
8	4,29	93	4,31	94	728,1	11,8
9	4,13	93	3,88	81	624,2	12,8
10	3,82	77	4,12	91	566,3	14,0

CaO₂/Mg/PEG1 Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,34	95	4,37	95	503,1	17,3
2	4,26	95	4,01	85	352,2	23,5
3	4,15	92	4,09	89	366,1	22,5
4	4,30	94	4,12	91	770,4	10,9
5	4,19	92	4,06	90	602,2	13,7
6	4,13	88	4,02	88	448,7	18,2
7	4,19	89	4,34	92	357,7	23,9
8	4,16	94	4,00	84	847,5	9,6
9	4,00	88	4,04	88	440,7	18,2
10	3,82	81	4,04	88	700,4	11,2

CaO₂/Mg/PEG2 Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,12	91	4,15	91	584,3	14,2
2	4,32	94	4,11	93	615,9	13,7
3	4,20	92	4,31	96	792,3	10,7
4	4,02	89	3,99	89	961,9	8,3
5	4,38	98	4,27	94	611,5	14,2
6	4,05	91	4,14	95	608,9	13,6
7	4,21	93	4,29	97	757,1	11,2
8	4,19	93	4,07	89	569,1	14,5
9	4,06	88	4,04	88	527,5	15,4
10	4,04	89	4,14	94	478,1	17,1

CaO₂/Mg/PVP Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,00	86	4,03	88	699,1	11,5
2	4,10	88	4,12	90	668,2	12,3
3	4,07	88	4,29	98	620,9	13,5
4	4,14	91	4,01	86	463,5	17,6
5	4,07	91	4,13	90	463,1	17,7
6	4,09	86	4,06	88	630,4	12,9
7	4,01	85	4,24	96	658,2	12,5
8	3,92	83	4,02	87	459,9	17,3
9	3,97	85	4,34	96	426,2	19,5
10	3,96	85	4,11	89	590,8	13,7

CaO₂/Si Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,64	74	4,04	85	2,23	3,5
2	3,65	76	3,54	74	1,72	4,9
3	4,13	88	3,81	83	1,70	4,7
4	4,08	86	3,79	79	1,20	6,6
5	3,54	73	3,42	69	1,72	4,1
6	4,36	89	4,02	83	2,05	4,1
7	3,49	72	3,81	78	2,03	3,6
8	3,48	72	3,41	70	1,60	4,3
9	3,89	82	3,68	75	1,72	4,4
10	3,40	70	3,39	69	1,70	4,0

CaO₂/pSi Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,86	82	4,07	90	946,4	8,4
2	3,83	77	3,80	78	781,6	9,8
3	3,84	79	3,83	78	841,2	9,1
4	3,72	80	3,71	77	865,2	8,6
5	4,10	89	3,86	86	800,0	9,9
6	3,77	79	3,81	79	912,8	8,3
7	3,81	80	3,96	87	899,2	8,6
8	3,82	81	3,70	77	859,6	8,8
9	3,83	80	3,61	72	1032,2	7,2
10	3,74	76	3,76	79	762,4	9,8

CaO₂/Si Mix 1 Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,94	82	3,85	75	1,87	4,2
2	3,9	79	3,85	77	1,72	4,5
3	3,88	78	3,93	82	1,53	5,1
4	4,01	85	3,96	82	1,93	4,1
5	3,95	82	4,09	88	1,46	5,5
6	3,97	83	4,07	87	1,59	5,1
7	3,96	79	3,97	79	2,16	3,7
8	3,81	74	3,82	76	1,60	4,8
9	4,05	82	3,95	80	1,48	5,4
10	3,98	82	3,81	75	1,44	5,4

CaO₂/Si Mix 2 Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,96	88	3,97	87	1,23	6,4
2	4,01	91	4,14	97	1,14	7,2
3	4,13	93	4	93	1,22	6,6
4	4,14	96	4,23	100	1,15	7,3
5	4,05	92	3,94	88	1,25	6,4
6	4,05	91	4,06	91	1,06	7,6
7	4,02	93	4,21	100	1,23	6,7
8	4,12	91	4,14	96	1,24	6,7
9	4,08	93	4,02	89	1,35	6,0
10	4,1	93	4,19	97	1,11	7,5

CaO₂/Si Mix 3 Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,30	85	4,25	83	942,1	9,1
2	4,26	82	4,32	85	1002,6	8,6
3	4,25	83	4,26	83	1019,4	8,4
4	4,15	76	4,22	80	936,9	8,9
5	4,27	84	4,62	100	1012,8	8,8
6	4,18	80	4,23	81	1028,4	8,2
7	4,11	79	4,07	80	1087,1	7,5
8	4,17	80	4,23	80	1023,1	8,2
9	4,07	76	4,28	85	1045,2	8,0
10	4,25	85	4,15	80	861,3	9,8

CaO₂/pSi Pelletdurchmesser 3,55 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,30	80	4,35	77	870,8	9,9
2	4,27	78	4,15	75	1286,0	6,5
3	4,14	75	4,10	70	1046,0	7,9
4	4,32	78	3,95	61	1051,0	7,9
5	4,00	66	4,07	70	901,4	9,0
6	4,28	77	4,21	74	1091,0	7,8
7	4,14	73	4,08	71	941,2	8,7
8	4,06	70	4,11	73	846,8	9,6
9	4,10	70	4,17	73	882,2	9,4
10	4,05	64	4,42	81	1114,0	7,6

CaO₂/pSi Pelletdurchmesser 3,05 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,49	53	4,58	54	793,0	11,4
2	4,37	50	4,60	56	730,0	12,3
3	4,49	55	4,54	52	906,8	10,0
4	4,47	52	4,69	58	873,4	10,5
5	4,64	55	4,49	53	708,8	12,9
6	4,59	57	4,40	50	805,4	11,2
7	4,58	56	4,37	52	1004,0	8,9
8	4,47	51	4,31	52	736,2	11,9
9	4,44	52	4,63	58	841,5	10,8
10	4,68	58	4,62	53	851,8	10,9

CaO₂/pSi Pelletdurchmesser 4,04 mm in Alu-Hülse

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,20	91	4,51	103	850,9	10,2
2	4,05	84	4,29	92	813,9	10,2
3	4,33	97	4,55	105	752,8	11,8
4	4,21	88	4,31	95	793,4	10,7
5	4,40	98	4,52	103	794,8	11,2
6	4,47	102	4,61	108	1014,0	9,0
7	4,41	97	4,47	98	887,9	10,0
8	4,49	102	4,41	98	1108,0	8,0
9	4,75	114	4,71	110	1145,0	8,3
10	4,31	91	4,05	84	765,2	10,9

CaO₂/pSi Nachverpresst in Hülse (4,14 mm Enddurchmesser)

Versuchs Nr.	Höhe Satz [mm]	Masse Satz [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	7,96	184	1040,0	7,7
2	7,91	192	998,6	7,9
3	7,16	174	914,8	7,8
4	6,99	173	942,9	7,4
5	7,04	173	930,2	7,6
6	7,56	192	978,1	7,7
7	7,00	175	992,9	7,1
8	7,49	184	919,0	8,2
9	7,21	169	745,8	9,7
10	7,05	180	942,1	7,5

CaO₂/pSi Pelletdurchmesser 4,04 mm nach Alterung

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,04	88	3,92	83	1060,0	7,5
2	4,11	91	3,95	85	804,0	10,0
3	4,22	95	4,01	88	860,0	9,6
4	4,21	94	4,05	89	1257,0	6,6
5	3,96	86	3,95	86	987,0	8,0
6	4,28	95	3,92	83	1148,0	7,1
7	3,91	83	4,01	87	887,0	8,9
8	4,22	95	4,02	88	964,0	8,5
9	4,11	92	4,04	88	894,0	9,1
10	4,01	90	3,96	84	896,0	8,9

CaO₂/CaSi₂ Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,84	85	3,77	83	2,58	2,9
2	3,87	85	3,90	86	2,23	3,5
3	4,05	89	4,00	88	2,68	3,0
4	3,71	83	4,00	88	2,40	3,2
5	3,83	84	3,97	87	2,62	3,0
6	4,08	88	3,83	84	3,27	2,4
7	3,82	84	3,65	79	2,28	3,3
8	3,77	83	3,67	80	2,43	3,1
9	3,55	78	3,58	77	2,39	3,0
10	3,50	76	3,45	75	2,21	3,1

Ergebnisse der Brenndauern und Verbrennungsraten basierend auf Li_2O_2

$\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Mg}$ Pelletdurchmesser 4,04 mm, 63 – 100 μm , Pneumatikpresse

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,74	64	3,61	63	273,6	26,9
2	3,71	61	3,63	64	77,6	94,6
3	3,68	64	3,61	64	38,6	188,9
4	3,43	60	3,73	64	320,0	22,4
5	3,63	66	3,48	61	24,0	296,3
6	3,36	60	3,39	60	321,0	21,0
7	3,69	64	3,68	63	116,0	63,5
8	3,50	61	3,4	60	18,0	383,3
9	3,53	61	3,54	61	186,0	38,0
10	3,68	65	3,74	64	300,0	24,7

Li₂O₂/Mg Pelletdurchmesser 4,04 mm, 63 – 100 µm, TDP0

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	2,97	51	3,02	53	103,0	58,2
2	2,92	49	3,03	54	106,0	56,1
3	3,11	56	2,86	49	255,0	23,4
4	2,89	50	2,94	50	137,0	42,6
5	3,13	57	2,82	49	368,0	16,2
6	3,36	63	2,98	51	86,0	73,7
7	2,86	47	2,92	50	100,8	57,3
8	2,93	51	2,82	49	111,2	51,7
9	2,84	50	2,99	53	302,0	19,3
10	2,90	50	3,00	53	294,4	20,0

Li₂O₂/Mg Pelletdurchmesser 4,04 mm, 30 – 63 µm, TDP0

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,46	61	3,54	63	141,6	49,4
2	3,27	58	3,23	64	68,0	95,6
3	3,3	54	3,29	64	107,2	61,5
4	3,71	59	3,83	64	178,6	42,2
5	3,36	56	3,41	61	67,4	100,4
6	3,49	59	3,55	60	98,8	71,3
7	3,58	62	3,62	63	89,8	80,2
8	3,41	59	3,48	60	161,1	42,8
9	3,5	60	3,57	61	77,8	90,9
10	3,45	60	3,45	64	212,8	32,4

Li₂O₂/Mg Pelletdurchmesser 4,04 mm, 11 – 40 µm, TDP0

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,78	66	3,64	63	50,4	147,2
2	4,01	71	3,83	67	89,7	87,4
3	4,11	74	4,1	70	90,5	90,7
4	3,7	62	3,67	61	160,4	45,9
5	3,71	66	3,72	64	100,2	74,2
6	3,75	67	3,9	68	130,2	58,8
7	3,82	66	3,97	68	48,32	161,2
8	3,63	60	3,81	68	69,2	107,6
9	3,76	65	3,64	63	120,7	61,3
10	3,66	62	3,52	58	90,2	79,6

Li₂O₂/Mg Pelletdurchmesser 4,04 mm, 11 – 40 µm, TDP0, nach Alterung

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,05	80,0	4,1	80,0	906,2	9,0
2	4,11	80,0	4,2	85,0	1027,0	8,1
3	4,25	87,0	3,9	77,0	926,4	8,8
4	4,35	85,0	4,1	80,0	817,6	10,3
5	4,49	91,0	4,0	77,0	993,8	8,6
6	4,34	82,0	4,1	79,0	1072,0	7,8
7	4,29	82,0	4,1	82,0	985,9	8,6
8	4,32	86,0	4,0	76,0	1046,0	7,9
9	4,35	89,0	4,2	84,0	1086,0	7,9
10	4,40	92,0	4,3	82,0	1061,0	8,2

Li₂O₂/Si Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,07	74	4,24	78	1,94	4,3
2	4,26	77	4,19	77	2,12	4,0
3	4,16	78	4,23	77	1,96	4,3
4	4,48	84	4,41	87	2,41	3,7
5	3,97	70	4,02	81	1,72	4,6
6	4,17	76	4,10	82	1,89	4,4
7	4,19	75	4,07	74	2,08	4,0
8	4,18	77	4,15	74	2,23	3,7
9	4,07	72	4,07	73	1,88	4,3
10	4,00	69	4,09	72	1,70	4,8

Li₂O₂/pSi Pelletdurchmesser 4,04 mm

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,18	77	4,02	69	560,2	14,6
2	4,07	72	4,08	74	640,8	12,7
3	4,05	75	4,21	80	713,6	11,6
4	4,14	77	4,11	74	689,6	12,0
5	4,19	75	4,00	69	597,4	13,7
6	4,04	71	4,04	72	580,6	13,9
7	3,99	69	4,13	74	638,8	12,7
8	4,11	74	3,93	70	686,4	11,7
9	3,99	72	3,98	70	736,4	10,8
10	3,95	70	4,1	75	645,2	12,5

Li₂O₂/Zr 1 Pelletdurchmesser 4,04 mm, Pneumatikpresse

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,35	90	3,41	92	96,0	70,4
2	3,46	91	3,42	88	82,0	83,9
3	3,27	91	3,27	90	7,8	838,5
4	3,30	91	3,42	95	115,0	58,4
5	3,23	91	3,25	92	196,2	33,0
6	3,25	89	3,25	88	81,6	79,7
7	3,14	89	3,42	94	152,8	42,9
8	3,24	88	3,29	90	142,8	45,7
9	3,17	89	3,46	88	28,8	230,2
10	3,51	95	3,11	88	33,6	197,0

Li₂O₂/Zr 2 Pelletdurchmesser 4,04 mm, TDP0

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,05	126	4,01	118	256,5	31,4
2	4,12	133	4,11	129	246,4	33,4
3	4,07	131	4,14	125	255,2	32,2
4	3,87	115	3,86	114	344,2	22,5
5	4,17	133	4,03	128	197,6	41,5
6	4,11	126	4,05	120	226,4	36,0
7	4,14	136	4,03	120	268,9	30,4
8	4,06	121	4,02	120	201,2	40,2
9	4,10	125	3,99	120	337,2	24,0
10	4,19	129	3,90	115	259,6	31,2

Li₂O₂/Zr 3 Pelletdurchmesser 4,04 mm, TPD0 2 Mol Peroxid zu 2 Mol Zr

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s⁻¹]
1	3,59	87	3,96	92	1,87	4,0
2	3,93	91	3,90	88	1,15	6,8
3	3,73	87	3,97	94	2,01	3,8
4	3,66	87	3,98	95	1,81	4,2
5	3,98	92	3,96	92	2,00	4,0
6	4,06	94	4,00	94	1,75	4,6
7	4,11	96	3,94	93	1,50	5,4
8	4,05	93	3,96	87	1,74	4,6
9	3,96	89	3,91	88	1,82	4,3
10	3,79	88	4,01	92	1,19	6,5

Ergebnisse der Brenndauern und Verbrennungsraten basierend auf SrO₂

SrO₂/Al 1 Pelletdurchmesser 4,04 mm, 2,5 % MgSt als Binder

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,17	158	4,13	151	0,51	16,2
2	4,02	144	4,02	145	0,59	13,7
3	4,38	169	4,23	157	0,47	18,2
4	4,18	156	4,13	152	0,47	17,7
5	3,98	149	4,07	155	0,80	10,1
6	4,11	154	4,03	150	0,42	19,2
7	3,90	141	4,04	151	0,54	14,7
8	4,15	154	4,03	149	0,42	19,5
9	4,10	159	4,07	157	0,78	10,5
10	4,19	162	4,11	159	0,72	11,5

SrO₂/Al 2 Pelletdurchmesser 4,04 mm, 5 % MgSt als Binder

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,30	153	4,18	144	1,83	4,6
2	3,90	125	4,00	132	1,73	4,6
3	3,84	122	4,11	144	1,67	4,8
4	4,19	142	4,09	137	1,82	4,5
5	3,99	133	3,96	131	1,73	4,6
6	3,95	126	3,97	126	1,38	5,7
7	4,22	149	4,03	138	1,67	4,9
8	4,16	146	4,12	144	1,71	4,8
9	3,92	130	3,89	127	1,55	5,0
10	4,22	146	4,07	132	1,52	5,5

SrO₂/Al 3 Pelletdurchmesser 4,04 mm, 7,5 % MgSt als Binder

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,23	153	4,09	145	4,62	1,8
2	4,05	144	4,08	141	4,00	2,0
3	4,11	144	4,19	153	3,78	2,2
4	4,05	140	4,08	144	3,17	2,6
5	4,07	142	4,09	144	4,07	2,0
6	4,19	149	4,14	148	4,12	2,0
7	4,19	152	4,10	143	4,27	1,9
8	4,11	143	4,04	141	4,35	1,9
9	4,10	145	4,16	154	4,76	1,7
10	4,06	139	4,02	140	4,63	1,7

SrO₂/Al 4 Pelletdurchmesser 4,04 mm, 10 % MgSt als Binder

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,11	140	4,01	135	5,41	1,5
2	4,20	144	4,26	147	4,73	1,8
3	4,17	142	4,18	143	5,46	1,5
4	4,03	136	4,00	133	6,01	1,3
5	4,04	135	4,06	136	5,31	1,5
6	4,07	141	4,04	137	5,32	1,5
7	4,24	146	4,17	144	4,93	1,7
8	4,01	137	4,11	144	5,56	1,5
9	4,13	140	4,07	140	5,49	1,5
10	4,07	148	4,02	141	5,09	1,6

SrO₂/Al 2 gealtert, Pelletdurchmesser 4,04 mm, 10 % MgSt als Binder

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,17	162	4,07	146	1,61	5,1
2	4,14	156	4,27	166	1,95	4,3
3	3,99	143	4,01	148	1,86	4,3
4	4,12	156	3,99	152	1,82	4,5
5	4,26	163	4,05	151	1,73	4,8
6	3,85	139	4,01	155	1,82	4,3
7	4,10	156	4,05	153	1,87	4,4
8	4,04	155	3,93	144	1,66	4,8
9	3,97	150	4,04	150	1,56	5,1
10	4,00	154	3,74	135	1,76	4,4

SrO₂/Al 5 Pelletdurchmesser 4,04 mm, 5 % MgSt als Binder, 5 % Al

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,54	182	4,76	192	3,14	3,0
2	4,09	149	3,98	156	2,81	2,9
3	4,40	168	4,54	175	2,96	3,0
4	3,95	147	4,16	153	2,90	2,8
5	4,43	176	4,32	166	3,33	2,6
6	4,17	158	4,26	166	2,86	3,0
7	4,66	191	4,47	166	3,93	2,3
8	4,21	163	4,29	169	2,71	3,1
9	4,05	147	4,16	157	2,87	2,9
10	4,40	173	4,04	148	3,05	2,8

SrO₂/Al 6 Pelletdurchmesser 4,04 mm, 10 % MgSt als Binder, 10 % Al

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,97	149	4,31	169	1,47	5,6
2	4,28	166	3,99	149	1,62	5,1
3	3,94	149	4,03	149	1,57	5,1
4	4,16	163	4,29	166	1,78	4,7
5	3,94	145	4,20	161	1,64	5,0
6	4,11	155	3,88	144	1,58	5,1
7	4,07	158	4,12	162	1,63	5,0
8	4,04	150	4,29	166	1,68	5,0
9	4,07	160	3,95	148	1,47	5,4
10	4,13	159	4,31	170	1,64	5,1

SrO₂/Al 7 Pelletdurchmesser 4,04 mm, 15 % MgSt als Binder, 15 % Al

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,36	160	4,26	154	1,23	7,0
2	4,14	147	4,04	140	1,35	6,0
3	4,14	145	4,09	141	1,34	6,1
4	4,15	147	4,16	148	1,37	6,1
5	4,26	154	4,25	153	1,34	6,4
6	4,23	151	4,07	138	1,48	5,6
7	4,31	157	4,25	158	1,39	6,2
8	4,40	164	4,35	157	1,32	6,6
9	4,47	167	4,36	166	1,75	5,1
10	4,16	150	4,34	153	1,55	5,5

SrO₂/Al 8 Pelletdurchmesser 4,04 mm, 20 % MgSt als Binder, 20 % Al

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,10	149	4,07	144	625,6	13,1
2	4,19	156	4,24	157	718,4	11,7
3	4,16	152	4,20	160	928,4	9,0
4	4,12	156	3,94	137	767,6	10,5
5	4,00	140	4,11	149	705,6	11,5
6	3,97	140	4,23	156	855,2	9,6
7	4,17	152	4,23	155	834,4	10,1
8	3,96	138	4,04	142	693,7	11,5
9	4,09	147	4,04	150	995,1	8,2
10	4,25	162	4,27	160	1003,0	8,5

SrO₂/Al 9 Pelletdurchmesser 4,04 mm, 20 % MgSt als Binder, 25 % Al

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,24	142	4,28	147	818,2	10,4
2	4,20	140	4,27	142	764,2	11,1
3	4,25	146	4,40	156	847,6	10,2
4	4,11	140	4,41	157	1030,0	8,3
5	4,23	142	4,21	142	711,6	11,9
6	4,49	164	4,60	170	909,4	10,0
7	4,32	152	4,27	147	826,8	10,4
8	4,20	140	4,24	145	703,2	12,0
9	4,43	155	4,43	158	996,6	8,9
10	4,49	163	4,24	146	697,2	12,5

SrO₂/Al 2 Pellets in Hülse nachverpresst, Durchmesser 4,14 mm

Versuchs Nr.	H _{gesamt} [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Brenndauer [mm/s]
1	11,47	172	159	1,93	4,0
2	11,60	150	154	2,09	3,5
3	11,64	158	157	1,81	4,1
4	11,63	174	179	2,13	3,7
5	11,74	184	136	1,71	4,4
6	11,64	144	169	1,95	3,7
7	11,76	169	177	2,05	3,8
8	11,69	144	170	1,78	4,1
9	11,77	152	146	1,73	3,8
10	11,71	152	154	1,65	4,3

SrO₂/CaSi₂ Pellets

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,06	138	3,94	131	1,36	5,9
2	4,18	145	4,24	148	1,43	5,9
3	4,00	131	4,03	134	1,44	5,6
4	4,04	136	3,99	133	1,34	6,0
5	4,15	143	4,23	147	1,49	5,6
6	4,24	148	4,27	146	1,40	6,1
7	4,11	136	4,16	144	1,64	5,1
8	4,48	162	4,41	160	1,59	5,6
9	4,29	148	4,35	154	1,30	6,6
10	4,15	142	4,09	139	1,45	5,7

SrO₂/Fe Pellets

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,23	178	4,20	178	3,69	2,3
2	4,05	170	4,13	170	3,36	2,4
3	4,02	168	4,09	168	3,46	2,3
4	4,13	167	4,10	167	3,11	2,6
5	4,31	173	4,17	173	3,52	2,4
6	4,08	164	4,04	164	2,96	2,7
7	4,10	178	4,13	178	3,77	2,2
8	4,10	174	4,14	174	3,67	2,2
9	4,45	166	4,05	166	3,79	2,2
10	4,15	173	4,16	173	3,41	2,4

SrO₂/Mg 1 Pellets 5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,11	138	4,13	141	116,5	70,7
2	4,19	147	4,23	145	125,1	67,3
3	4,16	141	4,09	139	118,7	69,5
4	4,16	146	4,11	137	135,9	60,9
5	4,18	146	4,09	135	183,9	45,0
6	3,98	132	3,91	130	139,1	56,7
7	4,07	134	4,05	135	164,0	49,5
8	3,98	137	4,00	132	112,9	70,7
9	4,08	136	4,22	141	152,9	54,3
10	4,11	141	4,04	135	93,1	87,5

SrO₂/Mn Pellets 5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,98	166	3,91	161	4,59	1,7
2	4,27	186	4,19	178	5,33	1,6
3	4,06	172	4,08	176	4,72	1,7
4	4,03	168	3,86	165	4,73	1,7
5	4,21	188	4,11	173	4,60	1,8
6	4,10	171	4,02	163	3,70	2,2
7	4,24	183	4,22	178	5,79	1,5
8	4,20	183	4,16	175	5,44	1,5
9	3,85	161	3,94	169	5,66	1,4
10	4,12	176	4,04	170	5,17	1,6

SrO₂/pSi Pellets 5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,04	134	4,16	146	651,9	12,6
2	3,96	133	3,89	123	665,7	11,8
3	4,10	143	4,22	146	665,9	12,5
4	4,10	141	4,21	149	823,0	10,1
5	4,26	152	4,25	152	920,7	9,2
6	4,03	136	4,13	144	877,1	9,3
7	3,96	128	4,01	133	725,0	11,0
8	4,23	152	4,13	148	871,1	9,6
9	4,07	137	3,96	131	964,3	8,3
10	4,15	143	3,99	130	679,2	12,0

SrO₂/Zr Pellets 1 2,5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,20	181	4,06	175	34,9	236,7
2	4,14	175	4,18	190	42,0	198,1
3	3,95	160	4,12	180	21,2	380,7
4	4,32	190	4,13	176	49,0	172,4
5	4,04	174	4,08	178	35,3	230,0
6	4,34	189	4,28	185	32,1	268,5
7	4,20	184	4,16	179	30,4	275,0
8	4,22	188	4,37	198	32,1	267,6
9	4,05	167	4,06	175	35,0	231,7
10	4,06	171	4,29	182	21,2	393,9

SrO₂/Zr Pellets 2 5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,26	164	4,38	178	94,7	91,2
2	4,24	165	4,52	194	117,9	74,3
3	4,54	196	4,59	198	111,9	81,6
4	4,46	184	4,34	173	154,2	57,1
5	4,20	158	4,35	176	118,1	72,4
6	4,57	193	4,28	170	93,6	94,6
7	4,19	164	4,42	180	146,9	58,6
8	4,25	167	4,25	167	137,8	61,7
9	4,34	171	4,37	177	101,1	86,2
10	4,47	193	4,52	192	147,9	60,8

SrO₂/Zr Pellets 3 7,5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,28	175	4,11	163	214,1	39,2
2	4,34	178	4,18	170	166,0	51,3
3	4,25	170	4,12	165	201,0	41,6
4	4,06	158	4,07	161	276,1	29,4
5	4,07	161	4,08	163	230,1	35,4
6	4,19	168	4,04	160	272,0	30,3
7	4,08	159	4,18	166	221,8	37,2
8	4,05	160	4,18	166	311,0	26,5
9	4,34	180	4,15	165	293,0	29,0
10	4,15	162	4,10	166	203,0	40,6

SrO₂/Zr Pellets 4 10 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,32	169	4,37	170	273,3	31,8
2	4,18	162	4,08	153	204,0	40,5
3	4,52	179	4,48	176	283,0	31,8
4	4,27	162	4,21	167	423,3	20,0
5	4,10	160	4,11	161	292,0	28,1
6	4,32	168	4,40	170	420,0	20,8
7	4,18	159	4,30	166	391,0	21,7
8	4,08	153	4,34	169	311,3	27,0
9	4,01	154	4,05	157	294,0	27,4
10	4,31	167	4,24	166	382,0	22,4

SrO₂/Zr Pellets 2 gealtert, 5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,12	187	4,09	181	154,1	53,3
2	4,24	193	4,09	181	238,8	34,9
3	4,14	185	4,10	181	144,3	57,1
4	3,99	168	4,11	180	180,1	45,0
5	4,10	178	4,10	180	206,2	39,8
6	4,11	182	3,95	165	116,2	69,4
7	3,91	164	3,96	165	162,7	48,4
8	4,26	195	3,94	174	147,7	55,5
9	3,94	169	3,90	164	157,2	49,9
10	3,86	162	3,87	163	156,4	49,4

SrO₂/Zr Pellets in Hülse Nachverpresst, 5 % MgSt, Durchmesser 4,14 mm

Versuchs Nr.	H_{gesamt} [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Brenndauer [mm/s]
1	8,16	395	170	2,60	3,1
2	8,36	394	153	1,79	4,7
3	8,14	387	176	1,68	4,8
4	8,00	384	167	1,34	6,0
5	8,32	361	161	1,87	4,4
6	7,94	376	170	1,50	5,3
7	7,83	372	166	1,46	5,3
8	7,96	378	169	1,38	5,8
9	7,79	355	157	1,21	6,4
10	7,30	350	166	2,08	3,5

Ergebnisse der Brenndauern und Verbrennungsraten basierend auf SiO₂

SiO₂/Mg Pellets, 5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,44	79	4,49	81	1,38	6,5
2	4,38	80	4,41	81	1,84	4,8
3	4,45	81	4,54	81	1,74	5,2
4	4,68	84	4,34	80	1,54	5,9
5	4,49	81	4,47	82	1,53	5,9
6	4,59	82	4,68	84	1,50	6,2
7	4,43	81	4,26	78	1,63	5,3
8	4,70	85	4,38	81	1,84	4,9
9	4,62	83	4,64	84	1,26	7,3
10	4,56	81	4,57	83	1,78	5,1

Ergebnisse der Brenndauern und Verbrennungsraten basierend auf KClO_4

KClO_4/Mg 3 Pellets, 5 % MgSt, 40 % Mg

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,94	92	4,09	95	749,2	10,7
2	4,13	99	4,23	103	970,0	8,6
3	4,24	103	4,13	99	821,2	10,2
4	4,31	107	4,36	108	1145,0	7,6
5	4,07	98	4,19	103	1112,0	7,4
6	4,28	106	4,14	100	1018,0	8,3
7	4,32	106	4,20	104	953,7	8,9
8	4,06	95	4,13	98	1051,0	7,8
9	4,08	98	4,26	104	896,0	9,3
10	4,29	104	4,12	100	1164,0	7,2

KClO₄/Mg 4 Pellets, 5 % MgSt, 50 % Mg

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,34	104	4,30	101	1089,0	7,9
2	4,42	108	4,50	110	1271,0	7,0
3	4,16	97	4,03	92	1133,0	7,2
4	4,13	95	4,22	99	935,5	8,9
5	4,02	90	4,22	99	1264,0	6,5
6	4,12	96	4,24	101	928,2	9,0
7	4,33	102	4,46	105	1150,0	7,6
8	4,30	103	4,28	98	802,4	10,7
9	4,14	97	4,16	96	1072,0	7,7
10	4,49	109	4,00	87	1056,0	8,0

KClO₄/Mg 4 Pellets, 5 % MgSt, 60 % Mg

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [ms]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,18	95	4,03	87	1212,0	6,8
2	4,32	97	4,25	94	1222,0	7,0
3	4,12	92	4,19	92	1241,0	6,7
4	4,42	99	4,31	100	1171,0	7,5
5	4,38	99	4,13	89	1357,0	6,3
6	4,08	90	4,20	92	965,4	8,6
7	4,13	89	4,02	88	1255,0	6,5
8	4,10	90	4,00	84	1130,0	7,2
9	4,09	89	3,99	82	1069,0	7,6
10	4,14	93	4,32	99	1057,0	8,0

KClO₄/Mn (2 Mn) Pellets, 5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,14	144	4,12	144	7,34	1,1
2	4,13	146	4,08	144	7,89	1,0
3	4,19	144	4,16	147	7,86	1,1
4	4,28	145	4,22	146	7,65	1,1
5	4,33	146	4,12	147	7,57	1,1
6	4,13	144	4,18	142	7,64	1,1
7	4,16	143	4,10	143	7,78	1,1
8	4,00	138	4,13	146	7,13	1,1
9	4,22	148	4,11	142	7,88	1,1
10	3,97	138	4,12	144	7,62	1,1

KClO₄/Mn (3 Mn) Pellets, 5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,19	155	4,03	152	5,26	1,6
2	4,19	156	4,15	155	5,41	1,5
3	4,15	154	4,09	153	5,06	1,6
4	4,04	154	4,14	154	5,22	1,6
5	4,08	153	4,13	155	5,47	1,5
6	4,17	152	4,05	151	5,10	1,6
7	4,13	152	4,05	148	5,20	1,6
8	4,10	153	3,99	148	5,04	1,6
9	4,10	155	3,92	145	5,21	1,5
10	4,04	152	4,17	154	5,05	1,6

KClO₄/Mn (4 Mn) Pellets, 5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	3,94	141	4,07	149	5,82	1,4
2	4,00	146	3,91	140	6,59	1,2
3	4,07	146	4,05	142	6,51	1,2
4	3,93	142	4,18	151	6,55	1,2
5	3,97	141	4,02	141	6,15	1,3
6	3,91	142	3,99	145	6,33	1,2
7	3,84	141	4,10	141	6,48	1,2
8	3,98	145	4,08	143	6,26	1,3
9	3,81	140	3,94	139	6,61	1,2
10	4,01	142	4,09	140	6,55	1,2

KClO₄/Mn (8 Mn) Pellets, 5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s ⁻¹]
1	4,17	150	4,11	150	7,00	1,2
2	4,18	148	4,04	148	6,68	1,2
3	4,16	152	4,17	152	6,73	1,2
4	4,31	151	4,18	151	6,93	1,2
5	4,18	153	4,12	153	6,83	1,2
6	4,19	150	4,09	150	6,91	1,2
7	4,42	154	4,16	154	6,87	1,2
8	4,13	155	4,20	155	6,99	1,2
9	4,18	151	4,14	151	6,79	1,2
10	4,13	151	4,06	151	6,66	1,2

KClO₄/Zr Pellets, 5 % MgSt

Versuchs Nr.	Höhe 1 Pellet [mm]	Masse 1 Pellet [mg]	Höhe 2 Pellet [mm]	Masse 2 Pellet [mg]	Brenndauer [s]	Verbren- nungsrate [mm s⁻¹]
1	2,80	95	2,74	92	68,0	81,5
2	2,84	97	2,78	94	70,2	80,1
3	2,72	94	2,77	95	64,4	85,2
4	2,77	93	2,69	93	48,3	113,0
5	2,62	90	2,58	85	44,0	118,2
6	2,70	94	2,68	93	32,4	166,0
7	2,81	98	2,81	97	72,2	77,8
8	2,76	99	2,83	97	62,6	89,3
9	2,68	93	2,68	95	34,0	157,6
10	2,73	93	2,70	93	43,4	125,1

Python-Skripte

Im Folgenden finden sich die verschiedenen verwendeten Quellcodes, welche zur Darstellung der Ergebnisse geschrieben wurden.

Python-Skript für das Plotten der Brenndauern

```
import pandas as pd
import plotly.express as px
import plotly.graph_objects as go
import os
import glob

# Die Variablen wurden entsprechend von Graph zu Graph angepasst um
# die Peaks für Start und Stopp zu erfassen.
threshold1 = 5
threshold2 = 13.6
offset = 0.0004
path_dir = ("5MG") #Quelldatei eingeben
y_shift_label = 75
LABEL_FONT_SIZE = 55
LABEL_FONT_SIZE_AXIS = 50
POS_LEGEND_X = 0.005
POS_LEGEND_Y = 0.97

def create_line_plot(csv_file_path: str):
    # Adjust the number in skiprows as needed to skip non-data rows
    df = pd.read_csv(csv_file_path, skiprows=range(21))
    df = df.rename(columns={"TIME": "Time (s)"})
    df.set_index("Time (s)", inplace=True)
    result = calc_difference(df)
    # Creating a line plot using Plotly
    start_time = result['first_exceed_CH1'] - offset
    end_time = result['first_exceed_CH2'] + offset
    print(end_time)
    # Extract the subset of df within the specified range
    df = df[(df.index >= start_time) & (df.index <= end_time)]

    fig = px.line(df, x=df.index, y=['CH1', 'CH2'])

    # Update layout for global font size adjustment, including the title and legend
    fig.update_layout(font=dict(size=24))

    fig.add_trace(go.Scatter(
        x=[result['first_exceed_CH1'], result['first_exceed_CH2']],
        y=[threshold1, threshold2], mode='markers+text',
        marker=dict(color='green', size=20),
        text=[" ", ""], textposition='top center',
        textfont=dict(size=30)),
        midpoint = (result['first_exceed_CH1'] + result['first_exceed_CH2']) / 2
        text_label = f"Δ Time: {result['timedelta']} s"
```

```

fig.add_annotation(x=midpoint, y=threshold1+2, text=text_label,
                  showarrow=False, yshift=y_shift_label,
                  font=dict(size=32)) # Adjust the size as need-
ed
fig.update_layout( title_x=0.5,
                  showlegend=False,
                  title_font_size=LABEL_FONT_SIZE,

                  font=dict(size=LABEL_FONT_SIZE),
                  xaxis=dict(
                      title_font=dict(size=LABEL_FONT_SIZE_AXIS, fami-
ly="Arial"),
                      linecolor='black', # Axis line color
                      linewidth=3, # Axis line width
                      showgrid=False, # Show grid lines
                      #gridcolor='#D3D3D3', # Set grid line color
                      #gridwidth=0.5, # Set grid line width
                      #range=[275, 1700], #x-axis length
                      #dtick=100, # Major tick interval
                      ticklen=10, # Length of major ticks
                      tickwidth=3,
                      ticks="inside",
                      minor=dict(
                          ticks="inside",
                          dtick=50, # Minor tick interval
                          ticklen=5, # Length of minor ticks
                          tickwidth=3
                      ),
                      mirror=True,
                      layer='below traces'
                  ),
                  yaxis=dict(
                      title_font=dict(size=LABEL_FONT_SIZE_AXIS, fami-
ly="Arial"),
                      linecolor='black', # Axis line color
                      linewidth=3, # Axis line width
                      showgrid=False, # Show grid lines
                      #gridcolor='#D3D3D3', # Set grid line color
                      #gridwidth=0.5, # Set grid line width
                      #range=[-10, 1000], #y-axis length
                      #dtick=5,
                      ticklen=8, # Length of major ticks
                      tickwidth=3,
                      ticks="inside",
                      minor=dict(
                          dtick=50, # Minor tick interval
                          ticks="inside",
                          ticklen=5,
                          tickwidth=3, # Length of minor ticks
                      ),
                      mirror=True,
                      layer='below traces'
                  ),

                  plot_bgcolor='white', # Set the plot back-
ground color to white
                  paper_bgcolor='white' # Set the paper back-
ground color to white
            ),

```

```

fig.update_yaxes(title_text='Voltage (V)', title_font=dict(size=40), tickfont=dict(size=35))

# Customize the font size of the X-axis labels and ticks
fig.update_xaxes(title_font=dict(size=40), tickfont=dict(size=35))

file_name = csv_file_path.split(".")[0] + ".html"
print(file_name)
fig.write_html(file_name)
fig.show()

def calc_difference(df: pd.DataFrame):
    first_exceed_CH1 = df['CH1'].gt(threshold1).idxmax() if
df['CH1'].gt(threshold1).any() else None
    first_exceed_CH2 = df['CH2'].gt(threshold2).idxmax() if
df['CH2'].gt(threshold2).any() else None
    timedelta = round(abs((first_exceed_CH2 - first_exceed_CH1)), 5)
    result = {"first_exceed_CH1": first_exceed_CH1,
"first_exceed_CH2": first_exceed_CH2, "timedelta": timedelta}
    return result

def list_csv_files(directory):
    search_pattern = os.path.join(directory, '*.csv')
    csv_files = glob.glob(search_pattern)
    return csv_files

# Example usage

if __name__ == "__main__":
    csv_files = list_csv_files(path_dir)
    print(csv_files)
    for file in csv_files:
        print(file)
        create_line_plot(file)

# fig.add_shape(type="line",
#               x0=result['first_exceed_CH1'], y0=threshold1,
#               x1=result['first_exceed_CH2'], y1=threshold2,
#               line=dict(color="Green", width=3))

```

Python-Skript für das Plotten der Ramanspektren

```
import pandas as pd
import plotly.express as px
import plotly.io as pio

DELIMITER = ";"
DECIMAL = "."
LABEL_FONT_SIZE = 45
LABEL_FONT_SIZE_AXIS = 60
POS_LEGEND_X = 0.005
POS_LEGEND_Y = 0.97
NEW_NAMES = ["Raman Shift", 'Calciumperoxide', 'Reaction Products'] # neue Namen
TO_DROP = [ "NEU 1", ]

# Subfunction to read the CSV data
def read_csv_data(file_path):
    return pd.read_csv(file_path, delimiter=DELIMITER, decimal=DECIMAL)

# Subfunction to clean the data
def clean_data(df):
    # Assuming that the backslashes in the column names are intentional and for LaTeX formatting,
    # we leave them as they are. If needed, specific cleaning steps can be implemented here.
    df['Raman Shift'] = pd.to_numeric(df['Raman Shift'], errors='coerce')
    return df

# Subfunction to plot the data
def plot_data(df):
    # Melting the dataframe for easier plotting with plotly
    df_melted = df.melt(id_vars=['Raman Shift'], var_name='Compound', value_name='Intensity')

    # custom_colors = ['blue', 'green', 'red', 'black']

    fig = px.line(df_melted, x='Raman Shift', y='Intensity', color='Compound') # color_discrete_sequence=custom_colors
    fig.update_traces(line=dict(width=5))
    fig.update_layout(
        xaxis_title="Raman Shift (cm-1)",
        yaxis_title="Intensität",
        title_x=0.5,
        title_font_size=LABEL_FONT_SIZE,

        font=dict(size=LABEL_FONT_SIZE),
        xaxis=dict(
            title_font=dict(size=LABEL_FONT_SIZE_AXIS, family="Arial"),
            linecolor='black', # Axis line color
            linewidth=4, # Axis line width
            showgrid=False, # Show grid lines
            gridcolor='#D3D3D3', # Set grid line color
```

```

        #gridwidth=0.5, # Set grid line width
        range=[300, 600], #x-axis length
        dtick=50, # Major tick interval
        ticklen=10, # Length of major ticks
        tickwidth=4,
        ticks="inside",
        minor=dict(
            ticks="inside",
            dtick=50, # Minor tick interval
            ticklen=5, # Length of minor ticks
            tickwidth=3
        ),
        mirror=True,
        layer='below traces'
    ),
    yaxis=dict(
        title_font=dict(size=LABEL_FONT_SIZE_AXIS, fami-
ly="Arial"),
        linecolor='black', # Axis line color
        linewidth=4, # Axis line width
        showgrid=False, # Show grid lines
        #gridcolor='#D3D3D3', # Set grid line color
        #gridwidth=0.5, # Set grid linewidth
        range=[0, 2000], #y-axis length
        dtick=200,
        ticklen=10, # Length of major ticks
        tickwidth=4,
        ticks="inside",
        minor=dict(
            dtick=50, # Minor tick interval
            ticks="inside",
            ticklen=5,
            tickwidth=3, # Length of minor ticks
        ),
        mirror=True,
        layer='below traces'
    ),
    legend=dict(
        x=POS_LEGEND_X, # Adjust x position to move legend inside
        y=POS_LEGEND_Y, # Adjust y position to move legend inside
        title_font=dict(size=LABEL_FONT_SIZE_AXIS, fami-
ly="Arial"),
        traceorder='normal',
        bgcolor='rgba(255, 255, 255, 0.6)', # Background color
        for better readability
        bordercolor='white',
        borderwidth=1
    ),
    plot_bgcolor='white', # Set the plot background color to
white
    paper_bgcolor='white' # Set the paper background color to
white
)
fig.update_layout(legend_title_text='')
fig.show()

# Main function to execute subfunctions
def process_csv_data(file_path):

```

```
df = read_csv_data(file_path)
df = clean_data(df)
plot_data(df)

# The script will be executed with a hypothetical 'data.csv' file
path.
# Replace 'data.csv' with the actual path to your CSV file.
csv_file_path = ("SipSiVgl.csv")
process_csv_data(csv_file_path)
```

Python-Skript für das Plotten der Druckermittlung

```
import pandas as pd
import plotly.express as px
import plotly.graph_objects as go

# Konfigurationsparameter
LABEL_FONT_SIZE = 20
LABEL_FONT_SIZE_AXIS = 40
POS_LEGEND_X = 0.85
POS_LEGEND_Y = 0.97

# Pfad zur CSV-Datei
file_path = 'VGL.csv'

# Daten aus der Datei laden
df = pd.read_csv(file_path, delimiter=';', skiprows=1)

# Spaltennamen anpassen
df.columns = ['Zeit [s]', 'Druck 1 [Bar]', 'Druck 2 [Bar]', 'Druck 3 [Bar]']

# Druckmaxima ermitteln
max_druck_1 = df['Druck 1 [Bar]'].max()
max_druck_1_time = df[df['Druck 1 [Bar]' == max_druck_1]['Zeit [s]'].values[0]

max_druck_2 = df['Druck 2 [Bar]'].max()
max_druck_2_time = df[df['Druck 2 [Bar]' == max_druck_2]['Zeit [s]'].values[0]

max_druck_3 = df['Druck 3 [Bar]'].max()
max_druck_3_time = df[df['Druck 3 [Bar]' == max_druck_3]['Zeit [s]'].values[0]

# Plot erstellen
fig = go.Figure()

# Messung 1 hinzufügen
fig.add_trace(go.Scatter(
    x=df['Zeit [s]',
    y=df['Druck 1 [Bar]',
    mode='lines',
    name='2,5 % Binder',
    line=dict(width=5, color='blue')
))

# Messung 2 hinzufügen
fig.add_trace(go.Scatter(
    x=df['Zeit [s]',
    y=df['Druck 2 [Bar]',
    mode='lines',
    name='5 % Binder',
    line=dict(width=5, color='red')
))

# Messung 3 hinzufügen
fig.add_trace(go.Scatter(
    x=df['Zeit [s]',
    y=df['Druck 3 [Bar]',
```

```

        mode='lines',
        name='10 % Binder',
        line=dict(width=5, color='red')
    ))

    # Druckmaxima als Annotationen hinzufügen
    fig.add_annotation(
        x=max_druck_1_time,
        y=max_druck_1 + 1, # Position oberhalb des Peaks
        text=f'Max. Druck 1: {max_druck_1:.2f} Bar<br>Zeit:
{max_druck_1_time:.3f} s',
        showarrow=False,
        font=dict(size=28)
    )

    fig.add_annotation(
        x=max_druck_2_time,
        y=max_druck_2 + 1, # Position oberhalb des Peaks
        text=f'Max. Druck 2: {max_druck_2:.2f} Bar<br>Zeit:
{max_druck_2_time:.3f} s',
        showarrow=False,
        font=dict(size=28)
    )

    fig.add_annotation(
        x=max_druck_3_time,
        y=max_druck_3 + 1, # Position oberhalb des Peaks
        text=f'Max. Druck 3: {max_druck_3:.2f} Bar<br>Zeit:
{max_druck_3_time:.3f} s',
        showarrow=False,
        font=dict(size=28)
    )

    # Layout und Formatierung
    fig.update_layout(
        plot_bgcolor='white',
        xaxis_title="Zeit (s)",
        yaxis_title="Druck (Bar)",
        title_x=0.5,
        title_font_size=LABEL_FONT_SIZE,
        font=dict(size=LABEL_FONT_SIZE),
        xaxis=dict(
            title_font=dict(size=LABEL_FONT_SIZE_AXIS, family="Arial"),
            linecolor='black',
            linewidth=4,
            showgrid=False,
            range=[df['Zeit [s]'].min(), 0.60],
            dtick=0.1,
            ticklen=10,
            tickwidth=4,
            ticks="inside",
            tickformat=".2f",
            tickfont=dict(size=40, family='Arial'),
            minor=dict(
                ticks="inside",
                dtick=0.1,
                ticklen=5,
                tickwidth=3
            ),
            mirror=True,

```

```

        layer='below traces'
    ),
    yaxis=dict(
        title_font=dict(size=LABEL_FONT_SIZE_AXIS, family="Arial"),
        linecolor='black',
        linewidth=4,
        showgrid=False,
        range=[0, max(max_druck_1, max_druck_2) + 2],
        dtick=1,
        ticklen=10,
        tickwidth=4,
        ticks="inside",
        tickfont=dict(size=40, family='Arial'),
        minor=dict(
            dtick=2,
            ticks="inside",
            ticklen=5,
            tickwidth=3
        ),
        mirror=True,
        layer='below traces',
        title_standoff=10
    ),
    legend=dict(
        x=POS_LEGEND_X,
        y=POS_LEGEND_Y,
        title_font=dict(size=LABEL_FONT_SIZE_AXIS, family="Arial"),
        traceorder='normal',
        bgcolor='rgba(255, 255, 255, 0.6)',
        bordercolor='white',
        borderwidth=1,
        font=dict(
            size=30,
            family="arial"
        )
    )
)

# Diagramm anzeigen
fig.show()

```