

Fakultät für Maschinenwesen

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (*iwb*)

**Theoretische Betrachtung und experimentelle Evaluation
des Erwärmungsverhaltens nanopartikeldotierter Materialien
in elektromagnetischen Wechselfeldern
und deren Auswirkung auf den Praxiseinsatz**

Mathias Maximilian Beck

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende/-r:

Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart

Prüfende/-r der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Christian Lammel

2. Prof. Dr.-Ing. Michael Zäh

3. Prof. Dr.-Ing. Klaus Dilger

Die Dissertation wurde am 20.07.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 09.03.2018 angenommen.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit bei der *IFF GmbH* (Induktion - Fügetechnik - Fertigungstechnik) als externer Doktorand des *Instituts für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (iwb)* der *Technischen Universität München*. Ich bedanke mich beim *Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)* für die Förderung des Forschungsprojektes *InduNano* (FKZ: 03X0147A-G), in dessen Rahmen ein Teil der hier dokumentierten Arbeiten durchgeführt werden konnte.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Christian Lammel für die Unterstützung und Ermöglichung dieser Arbeit. Prof. Dr.-Ing. Michael Zäh danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferats und wichtige Denkanstöße. Ebenso danke ich Prof. Dr.-Ing. Klaus Dilger herzlich für die Übernahme des zweiten Koreferats.

Dr. Bernhard Gleich vom *Zentralinstitut für Medizintechnik der TU München (IME-TUM)* danke ich im Besonderen für seine Unterstützung als Mentor dieser Arbeit, die wertvollen Ideen und vielen Hilfestellungen. Mein Dank gilt allen Personen, die mich bei dieser Arbeit direkt oder indirekt unterstützt haben, speziell auch den Kollegen beim *IFF* und *iwb* (hier speziell aus meinem Forschungsfeld) für wertvollen Gedankenaustausch und Hilfestellungen. Im Speziellen möchte ich mich namentlich bedanken bei Hinrich Grefe (*Institut für Füge- und Schweißtechnik; TU Braunschweig*), Dr. Christine Rünenapp, Alexander Joos, Dr. Alexandra Heidsieck (alle *IMETUM*), Maximilian Schäfer (*Lehrstuhl für Carbon Composites; TU München*) und Prof. Dr. Fritz Wagner (*Physikdepartment E15; TU München*) für Diskussionen und Unterstützung bei Versuchen.

Schließlich möchte ich mich noch bei meiner lieben Familie, meinen tollen Freunden und meiner wunderbaren Frau Margarete für die Unterstützung, Motivation und auch Ablenkung bedanken, ohne die ich eine solche Arbeit nicht hätte leisten können.

Inhalt

Danksagung	I
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	IX
Kurzfassung	XI
Abstract	XI
Abkürzungsverzeichnis	XIII
Verzeichnis der Formelzeichen	XV
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Ziel der Arbeit	2
1.3 Aufbau der Arbeit	3
2 Theorie und Grundlagen	5
2.1 Stand der Forschung	5
2.2 Erwärmung durch Induktion	6
2.3 Nanopartikel	8
2.3.1 Allgemeine Eigenschaften	8
2.3.2 Synthese	9
2.3.3 Magnetische Eigenschaften	9
2.3.4 Gesundheitsrisiken von Nanopartikeln	12
2.4 Mechanismen der Wärmeeinbringung	14
2.4.1 Brown-Relaxation	15
2.4.2 Néel-Relaxation	16
2.4.3 Hystereseverluste	18

2.4.4	Resultierender Wärmemechanismus	19
2.5	Materialauswahl für Nanopartikel	21
2.5.1	Magnetit / Maghemit	21
2.5.2	Fe - Partikel	22
2.5.3	Co - Legierungen	23
2.5.4	Ni/Mg - Legierungen	24
2.5.5	Zn - Legierungen	25
2.5.6	Weitere mögliche Materialien	25
2.6	Stand der Technik	26
3	Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau	31
3.1	Einflussfaktoren auf den Wärmeeintrag	31
3.1.1	Parameter der Wärmeeinbringung	31
3.1.2	Einordnung der Parameter	42
3.2	Wärmeleitung in mit Nanopartikeln dotiertem Material	44
3.2.1	Berechnung entsprechend der Literatur	45
3.2.2	Vereinfachtes, eigenes Modell	47
3.3	Berechnungsmodelle zur Erwärmung von Nanopartikeln	49
3.3.1	Gültigkeit verschiedener Rechenmodelle	50
3.3.2	„Linear Response“-Theorie	53
3.3.3	Stoner-Wohlfarth-Modell-Theorie	58
3.3.4	Anisotropie aus LRT und SWMBT	62
3.3.5	Methodik der Simulation	64
3.3.6	Grenzen theoretischer Ansätze	64
3.4	Ausrichtung von Nanopartikeln	65
4	Material und Methoden	69
4.1	Zielsetzung	69
4.2	Messung des elektromagnetischen Wechselfelds	69
4.3	Partikeltypen	70
4.4	Partikeleinbringung (Dispergierung)	71
4.5	Mikroskopie	72
4.6	Größenmessung	73
4.7	Partikelausrichtung im Magnetfeld	73
4.7.1	Anforderungen	74
4.7.2	Partikelausrichtung im Magnetresonanztomographen	74

4.7.3	Partikelausrichtung im Halbach-Zylinder	75
4.8	Simulation der Partikelausrichtung	78
4.9	Messung magnetischer Eigenschaften	79
4.10	Elementanalyse mit Mößbauerspektroskopie	80
4.11	Messung der SAR (Spezifischen Absorptionsrate)	80
4.12	Erwärmungsversuche	82
4.13	Festigkeitsuntersuchungen	82
5	Ergebnisse und Diskussion	85
5.1	Mikroskopie	85
5.2	Größenanalyse	89
5.3	Hysteresekurve der Partikel	91
5.4	Kinematik der Partikel	91
5.5	Elementanalyse mit Mößbauerspektroskopie	93
5.6	Simulationsergebnis der Partikelausrichtung	94
5.7	SAR-Untersuchungen	95
5.7.1	In Abhängigkeit von der Frequenz	95
5.7.2	In Abhängigkeit vom Material und von der Größe	97
5.7.3	In Abhängigkeit von der Feldstärke	98
5.7.4	In Abhängigkeit vom Füllgrad	99
5.7.5	In Abhängigkeit von der Hülle	101
5.7.6	In Abhängigkeit von der Ausrichtung	101
5.8	Erwärmungsversuche	103
5.9	Festigkeitsuntersuchungen	106
5.10	Verknüpfung der Ergebnisse	109
5.11	Erwärmungsmodell	111
6	Übertragung auf industrielle Anwendungen	115
6.1	Befähigung des Anwenders	115
6.2	Potenzielle Anwendungsgebiete	116
6.2.1	Einsatz im Bauteil	117
6.2.2	Einsatz im Klebstoff	121
6.3	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	126
6.3.1	GFK-Rohr	126
6.3.2	Kleben mit induktiv beschleunigter Fixierung	127
6.4	Qualitätssicherung	129

Inhalt

6.5	Recycling von mit Nanopartikeln dotierten Bauteilen	131
6.6	Fazit	132
7	Zusammenfassung und Ausblick	135
7.1	Zusammenfassung	135
7.2	Ausblick	136
	Literaturverzeichnis	139
	Anhang	159
A.1	Daten zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	159
A.2	Veröffentlichungen des Autors	162
A.3	Betreute Studienarbeiten	163

Abbildungsverzeichnis

2.1	Ersatzschaltbilder: Induktionsgenerator mit Spule	7
2.2	Vergleich der Néel- und Brown-Relaxation	15
2.3	Gesamtrelaxation kombiniert aus Néel und Brown	20
2.4	Vergleich der Verlustleistung verschiedener Materialien	22
2.5	Wärmeeintrag bei kombinierten Materialien (Core-Shell)	27
3.1	Sättigungsmagnetisierung verschiedener Materialien	36
3.2	Strukturen von Nanopartikeln nach Synthetisierung	40
3.3	Erwärmung eines einzelnen Nanopartikels	46
3.4	Gittermodell zur Wärmeleitung	48
3.5	Gültigkeit verschiedener Magnetismusmodelle bei Nanopartikeln . . .	51
3.6	Abschätzung der Hystereseﬂäche für schwache Felder	54
3.7	Mit Ellipsen angenäherte Hysteresekurven entsprechend der LRT . . .	55
3.8	Wärmeeintrag entsprechend der LRT	58
3.9	Abhängigkeit des optimalen NP-Volumens	59
3.10	Wärmeeintrag entsprechend der SWMBT	61
3.11	Optimale Anisotropie	63
3.12	Prinzip der Partikelausrichtung	66
4.1	Pick-up-Spule	70
4.2	TEM: Philips TM12	72
4.3	MRT	75
4.4	Simulation des Halbach-Zylinders	77
4.5	Fotographie des Halbach-Zylinders	78
4.6	Magnetherm-System zur Ermittlung der SAR	81
5.1	TEM: Magsilica [®] HS und YFeO (IoLiTec)	85
5.2	TEM: FeO (\varnothing 20-30 nm; IoLiTec)	86
5.3	Optisches Mikroskop: Ausgerichtete Partikel	87

Abbildungsverzeichnis

5.4	TEM/REM: Vergleich ausgerichteter und nicht ausgerichteter Partikel	88
5.5	Größenmessung: <i>Dynamische Lichtstreuung (DLS)</i>	89
5.6	Hysteresekurve der Eisenoxidpartikel Typ A	91
5.7	Kinematik der Eisenoxidpartikel	92
5.8	Mößbauerspektren der Eisenoxide	93
5.9	Hysteresekurven aus Simulation	94
5.10	Ermittelte Frequenzabhängigkeit der SAR	96
5.11	SAR untersuchter Partikeltypen	98
5.12	Erwärmung in Abhängigkeit vom Füllgrad	99
5.13	SAR in Abhängigkeit vom Füllgrad	100
5.14	Erwärmung nach Ausrichten der Partikel	102
5.15	Erwärmungsversuch bei hoher Leistung	103
5.16	Erwärmungskurve	104
5.17	Zug-Scher-Diagramm der Klebproben	107
5.18	Vergleich der Klebfestigkeiten	107
5.19	Bruchbilder der Zug-Scher-Proben	108
5.20	Flächengraph des empirischen Modells	112
6.1	Hybridgewebe	117
6.2	Prognose: Verwendung von Faserverbundwerkstoffen	119
6.3	Kleben mit Nanopartikeln	122
6.4	Break-Even-Diagramm des glasfaserverstärkten Kunststoffrohrs	128
6.5	Break-Even-Diagramm des beschleunigten Klebens	129

Tabellenverzeichnis

2.1	Fe _x O _x -Nanopartikel	23
2.2	Reineisen-Nanopartikel	23
2.3	CoFe-Nanopartikel	24
2.4	NiFe- und MgFe-Nanopartikel	25
2.5	Zn-Nanopartikel	26
3.1	Wärmeleitung in Abhängigkeit von der Partikelgröße	49
3.2	Rechenmodelle zur Optimierung von NP-Hystereseverlusten	52
4.1	Simulationsparameter	79
5.1	Anpassungsgüte der Größenverteilung an die log-Normalverteilung	90
5.2	Partikelmessung Ergebnisse	96
5.3	Einfluss der Partikelausrichtung	101
A.1	Annahme Materialkosten	159
A.2	Annahme Kosten Induktionsklebanlage	159
A.3	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung Gewebe	160
A.4	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung Kleben	161

Kurzfassung

Nanopartikel können als Suszeptoren eines elektromagnetischen Wechselfelds zum Wärmeeintrag in ein Matrixmaterial dienen. Dies nutzend ermittelt die vorliegende Arbeit beeinflussbare Prozessparameter und untersucht praxisrelevante Einflussfaktoren experimentell im Hinblick auf Prozesskontrolle sowie Erhöhung des Wärmeeintrags. Sie formuliert ein geschlossenes Modell zur Befähigung des Anwenders bezüglich des Einsatzes dieser Technik und analysiert potenzielle Einsatzgebiete.

Abstract

Nanoparticles can be used as susceptors of an AC electromagnetic field for heating of a matrix material. Concerning this, the present paper investigates influencable process parameters and examines in experiments the practice-oriented factors of influence concerning process control as well as the increase of heat input. It presents an experimentally based model for the empowerment of operators regarding the use of this technology and analyzes potential fields of application.

Abkürzungsverzeichnis

BCC	kubisch-raumzentriert (body-centered cubic)
CoFe-NPs	Cobalt-Eisen-Nanopartikel
DDWW	Dipol-Dipol-Wechselwirkungen
DLS	Dynamische Lichtstreuung
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie
FCC	kubisch-flächenzentriert (face-centered cubic)
Fe-NPs	Reineisen-Nanopartikel
FVW	Faserverbundwerkstoff
HCP	hexagonal dichteste Packung (hexagonal close packed)
LRT	„Linear Response“-Theorie
MgFe-NP	Mangan-Eisen-Nanopartikel
MRT	Magnetresonanztomograph
NiFe-NP	Nickel-Eisen-Nanopartikel
NP	Nanopartikel
PA6	Polyamid 6
QSV	Qualitätssicherungsvereinbarung

Abkürzungsverzeichnis

REM	Rasterelektronenmikroskop
SAR	Spezifische Absorptionsrate
SLP	Spezifische Verlustleistung (siehe auch SAR)
SWMBT	Stoner-Wohlfarth-Modell basierte Theorie
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
Zn-NP	Zink-Nanopartikel

Verzeichnis der Formelzeichen

Symbol	Einheit	Beschreibung
A_H	$VsT/(Jm^2)$	Hysteresefläche
c	$J/(kgK)$	spezifische Wärmekapazität
f	Hz	Frequenz des elektromagnetischen Wechselfelds
H	A/m	Feldstärke des elektromagnetischen Wechselfelds
H_a	A/m	Anisotropiefeldstärke der Partikel (abhängig von der Partikelkonzentration)
H_C	A/m	Koerzitivfeldstärke
ΔH_f	J/kg	spezifische Schmelzenthalpie
k_B	J/K	Boltzmannkonstante
K_e	J/m^3	exchange Anisotropie
K_{eff}	J/m^3	effektive Anisotropie
K_u	J/m^3	uniaxiale Anisotropie
M_S	A/m	Sättigungsmagnetisierung
\dot{q}	W/m^2	Wärmestromdichte
r_{ed}	m	kritischer Maximalradius für eindomänige Nanopartikel
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
V	m^3	Volumen des Nanopartikels
α	$W/(Km)$	Wärmeübergangskoeffizient
α_H		dimensionsloser Parameter: relative Hysteresefläche im Vergleich zu einem Quadrat
η	Pas	dynamische Viskosität
κ		dimensionsloser Parameter (siehe Gleichung 3.7)
λ	$W/(Km)$	Wärmeleitfähigkeit
μ_0	$Vs/(Am)$	magnetische Feldkonstante
$\mu_0 H_K$	Vs/m^2	Anisotropiefeld

Verzeichnis der Formelzeichen

Symbol	Einheit	Beschreibung
ξ		dimensionslose Kennzahl $\xi = \mu_0 M_S V H_{max} / (k_B T)$
σ		Standardabweichung
τ_0	s	Frequenzfaktor der Néel-Brown-Relaxationszeit (gewöhnlich $1 \cdot 10^{-9}$ s)
τ_B	s	Brown-Relaxationszeit
τ_N	s	Néel-Relaxationszeit
χ''		Imaginärteil der Suszeptibilität
ω	1/s	Kreisfrequenz ($= 2\pi f$)

1 Einleitung

1.1 Motivation

Ein gesteigertes Umweltbewusstsein sowie die Verteuerung von Energie und fossilen Brennstoffen treiben einen Trend zur Verringerung des Kraftstoffverbrauchs bei Transportmitteln wie dem Auto. Um den Kraftstoffverbrauch zu senken, ist die Reduzierung der Fahrzeugmasse ein wichtiges Zwischenziel. Faserverbundwerkstoffe (FVW) werden dafür wegen ihrer guten Leichtbaueigenschaften in den letzten Jahren immer häufiger verwendet. Sie bieten eine im Verhältnis zur Dichte höhere Festigkeit im Vergleich zu herkömmlichen Materialien wie Stahl – anders ausgedrückt eine hohe spezifische Festigkeit. Die kosteneffektive Produktion stellt für den Einsatz von FVW allerdings eine Herausforderung dar, da die Herstellungskosten im Vergleich zu bisher genutzten Materialien höher sind. Deshalb gibt es verschiedene Ansätze, den Herstellprozess effizienter zu gestalten. Es wird versucht, kürzere Zykluszeiten in der Produktion bei gleichzeitig geringerem Energieverbrauch zu erreichen. Dies verlangt bei mehrkomponentigen Harzsystemen eine immer stärkere Reaktivität der Komponenten, welche einhergeht mit Schwierigkeiten in der Handhabung und einer möglichen Erhöhung der Toxizität der Ausgangskomponenten. Eine Alternative stellen thermoplastische Matrixwerkstoffe dar, die nicht reagieren, sondern in der Verarbeitung aufgeschmolzen werden. Damit entfallen sowohl die Reaktivitätstoxizität als auch die Aushärtezeit, die durch eine im allgemeinen kürzere Kühlzeit ersetzt wird. Solche Verbunde haben in der Regel zusätzlich den Vorteil einer geringeren Sprödigkeit des Endverbunds und damit eines besseren Verhaltens bei Schlagbelastung (Impact).

Thermoplastische Materialien lassen sich bisher nur schwer und energieintensiv zu FVW verarbeiten. Ein Aufheizen von außen geht meist einher mit einer Erwärmung der Form, welche – meist aus Stahl – eine hohe Wärmekapazität besitzt und somit einen Großteil des Wärmeeintrags aufnimmt. Gewünscht ist das reine Aufheizen des Verbunds, ohne viel Wärme an die Umgebung zu verlieren. Das Aufheizen durch elektromagnetische

1 Einleitung

Wechselfelder ist bei Thermoplasten nicht möglich, da sie nicht leitfähig sind. Durch Hinzumischen von Nanopartikeln in die Matrix lässt sich der Verbund allerdings auch induktiv erwärmen. So zeigen Partikel im Nanometerbereich einen besseren induktiven Wärmeeintrag als Mikrometerpartikel [1]. Das induktive Erwärmen von nanopartikel-dotierten Faserverbundwerkstoffen aus Glasfasern und einer Polyamidmatrix zum Ur-, Um- und Endformen soll im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden. Ein Schwerpunkt liegt hierbei in der Beherrschung dieses Systems hinsichtlich der Erwärmung. So soll eine Auslegung in Kombination aus theoretischen Überlegungen und praktischen Versuchen ermöglicht werden, um den Aufwand im Einsatz von dotierten FVW hinsichtlich produktionstechnischer Voruntersuchungen zu reduzieren.

Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, thermoplastische FVW energiesparender und wirtschaftlicher mit Hilfe von Nanopartikeln herstellen zu können. Somit besteht die Möglichkeit, Nanopartikel verstärkt im Kraftfahrzeugbau einzusetzen, um damit eine Reduktion der Fahrzeugmasse und somit des Kraftstoffverbrauchs zu erreichen. Ein alternativer Einsatz in Klebstoffen zum Ziel der Schnellhärtung wird ebenfalls in dieser Arbeit aufgezeigt.

1.2 Ziel der Arbeit

Das langfristige Ziel der Erwärmung von Nanopartikeln ist es, thermoplastische FVW mit nichtleitenden Fasern (keine Kohlenstofffasern) nach Zugabe von erwärmbaren Nanopartikeln durch Induktion zum Schmelzen zu bringen. Hierfür wird eine mit Nanopartikeln dotierte Matrix als Faser extrudiert. Die Matrixfasern werden mit den eigentlichen Fasern der späteren FVW commingelt und zu textilen Halbzeugen verarbeitet. Die Halbzeuge werden in einer Form drapiert und darin mit Induktion durch die Nanopartikel erwärmt und endgeformt. In der Form ist ein Induktor integriert. Ein weiteres, langfristiges Ziel ist es, nanopartikeldotierte Klebstoffe durch eine Erwärmung beschleunigt auszuhärten.

Diese Dissertation beschäftigt sich in Hinführung auf diese Ziele mit der Erwärmung von Nanopartikeln durch ein elektromagnetisches Wechselfeld, genauer mit der Wahl der Partikel (unter Berücksichtigung aller einstellbaren Parameter), den optimalen Anregungsparametern zur Erwärmung wie Frequenz und Feldstärke, sowie mit Ansätzen den Wärmeeintrag zu steigern. Das Ziel der Arbeit besteht darin, eine Vertiefung des

Prozessverständnisses für das Aufheizen von nanopartikeldotierten Kunststoffen durch Induktion zu erreichen sowie einen industriellen Anwender zu befähigen, Nanopartikel als Suszeptor eines elektromagnetischen Wechselfelds einzusetzen und den Prozess auszulegen.

Da die Nutzung von Nanopartikeln als Suszeptor eines elektromagnetischen Feldes für den Wärmeeintrag noch nicht industriell verankert werden konnte, soll diese Arbeit eine Grundlage dazu sein. Hieraus ergeben sich drei Forschungsfragen, die in dieser Arbeit beantwortet werden:

1. Welche Parameter sind für den industriellen Einsatz von Nanopartikeln relevant?
2. Welchen Einfluss haben diese Parameter auf das Erwärmungsverhalten von Nanopartikeln?
3. Wie lassen sich die gewonnenen Erkenntnisse für die industrielle Anwendung nutzbar machen?

1.3 Aufbau der Arbeit

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Aufbereitung von *Theorie und Grundlagen*. Nach dem Einstieg in das Thema der Erwärmung von Nanopartikeln durch elektromagnetische Wechselfelder mithilfe des Standes der Forschung werden die Mechanismen der Wärmeeinbringung erläutert. Es folgt ein Vergleich verschiedener Partikelmaterialien anhand der Ergebnisse aus der Literatur, gefolgt vom Stand der Technik.

Im Rahmen der *Evaluation der Erwärmung bezüglich des Maschinenwesens* werden alle bekannten Einflussfaktoren auf die Erwärmung herausgearbeitet und nach ihrer Wichtigkeit und Beeinflussbarkeit gewichtet (Forschungsfrage 1). In diesem Zusammenhang wird die Wärmeleitung im dotierten Material berechnet. Es folgt eine Aufbereitung und Diskussion vorhandener Modelle zur Erwärmung von Nanopartikeln sowie deren Grenzen, woraus sich der Bedarf an ein neues praxisorientiertes Modell ergibt. Abschließend wird die Idee hinter der Ausrichtung der Partikel für einen besseren Wärmeeintrag erörtert.

Im folgenden Kapitel werden *Material und Methoden* für die Untersuchung der ermittelten Einflussfaktoren vorgestellt (Forschungsfrage 2). Hierfür sind die Vorgehensweise

1 Einleitung

reproduzierbar beschrieben und Vorüberlegungen bzw. Berechnungen zu den Versuchen dargestellt.

Es folgen *Ergebnisse und Diskussion*, wobei zuerst die Ergebnisse einzeln und schließlich im Gesamten behandelt werden. Daraus wird ein geschlossen formuliertes empirisches Modell gebildet, das den industriellen Einsatz der Nanopartikelerwärmung erleichtern soll (Forschungsfrage 3).

Für die *Übertragung auf die industrielle Anwendung* dieser Technik werden zwei potenzielle Anwendungsgebiete aufgezeigt, deren Relevanz ermittelt und eine überschlagsmäßige Auslegung der Erwärmung durchgeführt. Es wird für beide Anwendungsfelder exemplarisch die mögliche Wirtschaftlichkeit betrachtet. Anschließend werden für diesen Prozess Ansätze zur Qualitätssicherung bei der Verarbeitung von Nanopartikeln vorgeschlagen. Es wird zudem auf mögliche negative Umwelteinflüsse von freigesetzten Nanopartikeln eingegangen.

Die Arbeit schließt mit einer *Zusammenfassung* und einem *Ausblick* auf weitere mögliche Studienthemen im behandelten Forschungsgebiet.

2 Theorie und Grundlagen

Dieses Kapitel beschreibt den Stand des Wissens zur Thematik der Nanopartikelerwärmung. Zuerst wird ein Überblick über den Stand der Forschung gegeben. Es folgen Grundlagen zur Nanopartikelerwärmung mittels Induktion und den Erwärmungsmechanismen. Im Weiteren werden verschiedene Partikelmaterialien mit ihren Ergebnissen in der Literatur vorgestellt. Das Kapitel schließt mit dem Stand der Technik.

2.1 Stand der Forschung

In zahlreichen literarischen Quellen wird die Erwärmung von Nanopartikeln behandelt. Dabei bilden theoretische Arbeiten zur Erwärmung aus den Bereichen der Physik und der Medizintechnik die Grundlage dieses Forschungsgebiets [2, 3, 4, 5]. Diese Arbeiten beziehen sich meist auf idealisierte Laborbedingungen, wie sie theoretisch handhabbar und deren Resultate in Kleinstmengen im Labor auch reproduzierbar sind. Die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf den industriellen Einsatz ist dabei in der Regel eingeschränkt. Speziell die Hochskalierung in der Anwendung verändert die Randbedingungen im Prozess derart, dass viele Forschungsarbeiten Theorie bleiben. Wie im Abschnitt zum Stand der Technik zu lesen ist (Kapitel 2.6), gab es zwar in der Vergangenheit einige Forschungsthemen zur Anwendung von Nanopartikeln für den Wärmeeintrag im Maschinenwesen [6, 7, 8, 9]. Diese hatten allerdings keine tatsächliche Umsetzung zur Folge. Der Übertrag von der Theorie in die Technik gelang bis zum Jahr 2017 nicht. In diesem Unterkapitel wird deshalb nur ein kurzer Überblick über den Stand der Forschung gegeben, während in den folgenden Unterkapiteln, wie auch im Kapitel 3, der aktuelle Wissensstand mit einer Diskussion bezüglich der Anwendung versehen ist.

Das magnetische Verhalten von Nanopartikeln kann ebenso als verstanden gelten, wie die Mechanismen der Nanopartikelrelaxation [10]. Letztere unterscheiden sich in Brown-Relaxation und Néel-Relaxation, die abhängig von verschiedenen Parametern

2 Theorie und Grundlagen

auftreten, hauptsächlich abhängig von Partikelgröße und Viskosität des umgebenden Mediums. Da diese Relaxationsmechanismen energiegetrieben sind, können sie nach einer entsprechenden Anregung (hier durch elektromagnetische Wechselfelder) Energie freisetzen, die schließlich in Wärme resultiert. Ob auch noch zusätzlich zur Erwärmung durch diese beiden Relaxationsmechanismen Hystereseverluste auftreten oder ob diese Hystereseverluste nur eine andere Darstellung dieser Effekte sind, ist Teil aktueller Diskussion [11, 4] (siehe Kapitel 2.4). Es wurden zahlreiche Studien durchgeführt, in denen verschiedene Partikel auf ihren Wärmeeintrag hin getestet wurden [12, 13, 14, 15]. Diese Ergebnisse werden aufbereitet, um einen Überblick zum aktuellen Stand zu geben, sind allerdings aus Gründen der Skalierbarkeit nur eingeschränkt übertragbar (siehe Kapitel 2.5).

Bezüglich der Einflussparameter auf den Wärmeeintrag existieren viele Untersuchungen hinsichtlich jeweils weniger Parameter [16, 17, 18, 19]. Diese Veröffentlichungen beziehen sich hauptsächlich auf physikalische Effekte. In Kapitel 3.1 werden der Forschungsstand den einzelnen Parametern zugeordnet, Wechselwirkungen aufgezeigt und schließlich die Parameter in Hinblick auf den Einsatz bewertet. Zuletzt folgt ein Überblick über die schon vorhandenen Berechnungsmethoden des Wärmeeintrags. Dabei wird eine Einschätzung der Gültigkeit und Relevanz für den Maschinenbau der jeweiligen Berechnungsmodelle gegeben.

2.2 Erwärmung durch Induktion

Induktion bezeichnet allgemein im Bereich der Erwärmung und im Rahmen dieser Arbeit die elektromagnetische Induktion nach dem Transformatorprinzip. Induktionssysteme bestehen für gewöhnlich aus drei Teilen: Leistungskreis, Transformator und Arbeitskreis (Abbildung 2.1). Der Leistungskreis erzeugt das elektrische Wechselfeld. Hierfür gibt es zwei verschiedene Bauformen. Der *Schwingkreis* sorgt dafür, dass der Strom mittels einer Kondensatoranordnung im Leiter hin und her fließt. Der zuzuführende Netzstrom „schiebt“ diese Schwingung an. Bei einem *Hardchopper* wird aus dem Netzstrom ein Gleichstrom erzeugt. Dieser wird mit einem einphasigen Wechselrichter in Brückenschaltung so geschaltet, dass eine rechteckförmige Wechselspannung generiert wird, aus welcher der Wechselstrom hervorgeht. Bei beiden Bauformen passt der Transformator die Spannung und Stromstärke je nach Dimensionierung an und bewirkt eine

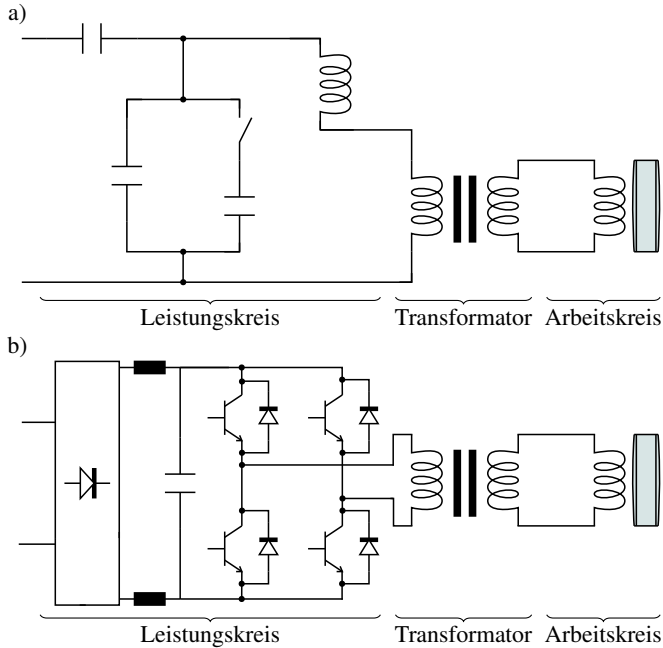


Abbildung 2.1: Sowohl Schwingkreis (a) als auch Hardchopper (b) bestehen aus Leistungskreis, optionalem Transformator und Arbeitskreis (hier mit grauem Bauteil), wobei sich nur der Leistungskreis bei den Bauformen unterscheidet.

Spannungstrennung zwischen Leistungskreis und Arbeitskreis. Letzterer besteht aus einer Spule (Induktor), die vom elektrischen Wechselstrom durchflossen wird.

Dieser mittel- oder hochfrequente Wechselstrom erzeugt in direkter Umgebung des Induktors ein elektromagnetisches Wechselfeld. Dieses Feld verursacht durch verschiedene Mechanismen eine Erwärmung im Bauteil. In der klassischen Anwendung mit großen Bauteilen (>1 mm) geschieht dies immer über Joulesche Verluste bei leitfähigen Materialien und zusätzlich über Ummagnetisierungsverluste bei ferromagnetischen Materialien. Nicht leitfähige Materialien ohne eine Form von Magnetismus lassen sich nicht direkt erwärmen. Sie benötigen einen Suszeptor, der die Energie in Wärme umwandeln und an das Bauteil abgeben kann. Als Suszeptor können z. B. Nanopartikel, metallische Netze und Kohlenstoffaservliese dienen. Bei Nanopartikeln treten andere Erwärmungsmechanismen auf als in metallischen Bauteilen (siehe Kapitel 2.4). Allen

2 Theorie und Grundlagen

Mechanismen gemeinsam ist, dass eine Energieübertragung in das Bauteil stattfindet und in diesem die Energie in Wärme umgewandelt wird. Ein Wärmetransport mit Wärmeübergang zwischen verschiedenen Materialien findet nicht statt. Dadurch sind hohe Heizraten möglich, welche zudem mit dem Feld des Induktors lokal beschränkt werden können. Hierbei ist kein Kontakt zwischen Bauteil und Induktor notwendig. Je nach Anwendung kann eine hohe Energieeffizienz erreicht werden – speziell bei ferromagnetischen Vollmaterialien. Die Peripherie des Arbeitsplatzes wird bei richtiger Anwendung nur indirekt durch Wärmeabfluss über das Bauteil erwärmt.

2.3 Nanopartikel

2.3.1 Allgemeine Eigenschaften

Nanopartikel (NP) sind entsprechend der Norm ISO/TS 27687:2008 Objekte, die in allen drei Dimensionen im Bereich von 1 nm bis 100 nm liegen. Sie bilden damit eine Untergruppe der Nanoobjekte, zu welchen auch Nanofasern (zwei Nanodimensionen) und Nanoplaten (eine Nanodimension) gehören. Dieser Definition schließt sich auch die Kommission der Europäischen Union im Rahmen einer Empfehlung an (2011/696/EU), mit dem Zusatz der Notwendigkeit einer „definierten physikalischen Grenze“. Die Partikel bleiben hierbei auch dann **NP**, wenn sie sich zu Agglomeraten (Ansammlung von Partikeln) zusammenschließen, welche die geforderten Größenordnungen übersteigen. Die Größe der Einzelpartikel soll als anzahlgewichtete Größenverteilung mit der Durchschnittsgröße und der Standardverteilung angegeben werden. Sind mindestens 50% der Partikel **NP**, können alle Partikel so genannt werden. In der wissenschaftlichen Praxis werden aber oft keine statistischen Größenangaben verwendet, sondern es wird nur die Durchschnittsgröße angegeben. Dies ist durchaus üblich und mag bei geringen Standardabweichungen gerechtfertigt sein. Oft sind auch Messmethoden nicht genau genug, um eindeutige statistische Angaben zu machen. Die Eigenschaften und das Verhalten eines Materials, speziell wenn sie die Oberfläche oder den Magnetismus betreffen, können sich sehr stark ändern, wenn das Material in Form von **NP** anstatt in größeren Einheiten auftritt [20]. Deshalb können Angaben aus Materialdatenblättern nicht auf **NP** übertragen werden.

2.3.2 Synthese

Ziel der Synthese von Nanopartikeln ist nicht nur die Herstellung von NP, sondern auch das Einstellen ihrer Eigenschaften, speziell die exakte Größe als auch ihre Form und ihre Oberflächenfunktionalität. Im Bereich des Einsatzes im Maschinenbau kommen hierzu noch die Skalierbarkeit der Synthese hin zu größeren Mengen und die Reduzierung der Kosten. Es gibt verschiedene Verfahren, mit denen NP synthetisiert werden können, wie Fällung (Präzipitation) unter Verwendung von Polymeren oder Tensiden und Mitfällung (Kopräzipitation), hydrothermale Synthese, Thermolyse, Mikroemulsion sowie sonochemische Verfahren. Des Weiteren gibt es noch seltener genutzte Verfahren wie z. B. laserpyrolytische Verfahren, elektrochemische Synthese und Synthesen mithilfe von Mikroorganismen oder Bakterien [21, 22], die allerdings teilweise sehr teuer sind und eine schlechte Hochskalierbarkeit bezüglich der Produktionsmenge besitzen.

Meist wird eines der nasschemischen Verfahren verwendet [23] (die in dieser Arbeit genutzten Partikel von *IoLiTec*, *Sigma-Aldrich* und *MKNano* wurden mit einem nasschemischen Verfahren synthetisiert). Hierbei handelt es sich um zweistufige Syntheseprozesse. Zuerst liegen die Atome bzw. Metallsalze in einer gesättigten Schmelze, Lösung oder in Dampf vor. Durch starken Temperaturanstieg wird aus diesen Substanzen durch Übersättigung eine spontane Keimbildung angeregt (Nukleation). Ziel dieses Vorgangs ist es, in kurzer Zeit viele gleichförmige und -große Kerne zu erzeugen, die durch die Kürze des Zeitraums noch nicht beginnen zu wachsen. Danach wird das Medium unter die Sättigungstemperatur gekühlt. Es ist jetzt nicht mehr möglich, Kerne neu zu bilden. Die bestehenden Kerne beginnen nun zu wachsen, bis die Synthetisierung abgebrochen wird [19]. Diese Prozesse sind unter anderem abhängig von der Temperatur und der Rührgeschwindigkeit. Je größer das Volumen des Ansatzes, desto schwieriger ist es, gleiche Bedingungen im gesamten Reaktor zu gewährleisten und steile Temperaturrampen zu realisieren. Dadurch wachsen die Partikel unterschiedlich schnell, was bei den fertigen Partikeln zu einer entsprechenden Größenverteilung führt.

2.3.3 Magnetische Eigenschaften

Jedes Material, das sich in einem magnetischem Feld befindet, erwirbt durch dieses auch ein magnetisches Moment [10, S.1-3]. Dieses Moment ist abhängig von der Stärke des Feldes und den magnetischen Eigenschaften des Körpers. Diese Eigenschaften werden

2 Theorie und Grundlagen

unter anderem durch das Material, die Größe und Form bzw. die Anisotropie geprägt. Der Magnetismus in Nanopartikeln verhält sich deswegen anders als in Vollmaterialien in Größenordnungen jenseits mehrerer nm [20]. Deshalb wird im Folgenden eine Einführung in die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln gegeben.

Magnetische Domänen Einzelne magnetische Momente in einem magnetisierbaren Körper richten sich aus, wenn sie sich in einem starken magnetischen Feld befinden. Dadurch wird ein energetisch höherer Zustand erreicht. Wird nun das Magnetfeld entfernt, wird der Körper versuchen, diese Energie zu reduzieren. Die Magnetisierung zerfällt unter Abwesenheit des äußeren Felds in mehrere Domänen, auch Weiss-Bezirke genannt. Diese grenzen sich gegeneinander durch Wände ab. Bei Bloch-Wänden dreht sich die Magnetisierung durch die Ebene der Wand, bei Néel-Wänden dreht sie sich parallel dazu. Zwei benachbarte Domänen haben unterschiedlich gerichtete Magnetisierungen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden nach der Theorie eindomänige Nanopartikel verwendet. Untersuchungen zeigen, dass Nanopartikel mit einer magnetischen Domäne erheblich mehr Wärme in einem magnetischen Wechselfeld produzieren können als größere Partikel, die mehrere Domänen besitzen [24]. Eindomänig bedeutet nur, dass keine Domänenwände auftreten. Es impliziert nicht, dass die Partikel eine einheitliche Magnetisierung aufweisen [25]. Nanopartikel verhalten sich eindomänig unterhalb des kritischen Radius r_{ed} [26]:

$$r_{ed} \approx 9 \frac{\sqrt{K_e K_u}}{\mu_0 M_S^2} \quad (2.1)$$

mit der exchange (K_e) und der uniaxialen Anisotropie (K_u), der magnetischen Feldkonstante μ_0 und der Sättigungsmagnetisierung M_S . Typische Werte können Abbildung 3.1 (S. 36) entnommen werden.

Ausprägungsformen von Magnetismus Ferrimagnetische eindomänige Nanopartikel zeigen nach Mehdaoui und Meffre die besten Ergebnisse in Bezug auf den Wärmeeintrag aufgrund induktiver Erregung [27]. Hier wird ein kurzer Überblick über die Arten von Magnetismus gegeben, welche in Nanopartikeln auftreten können [10, S. 8-32 und 92-100]:

Ein Magnetfeld verändert die Frequenz der Rotation von Elektronen um ihren Atomkern und induziert somit einen Strom (vgl. Larmorpräzession). Dieser führt zu einer Ab-

schwächung des Magnetfelds innerhalb des Materials und tritt in allen Materialien auf. Allerdings ist dieser sogenannte **Diamagnetismus** meist vernachlässigbar klein und tritt nur dann messbar in Erscheinung, wenn keine anderen Formen von Magnetismus existieren. Diese anderen Formen treten in Materialien mit ungepaarten Elektronen auf: Die Spins der Teilchen können als magnetische Momente betrachtet werden. Diese interagieren mit einem auf sie wirkenden Magnetfeld, aber nicht untereinander. Dieser **Paramagnetismus** führt zu einer Verstärkung des Magnetfelds im Material. Eine Sättigung dieses Verstärker magnetfelds kann erreicht werden, jedoch nicht bei üblichen Feldstärken industrieller Applikationen. Sättigung wird bei gewissen Materialien unter speziellen Bedingungen erreicht, in denen **Superparamagnetismus** auftritt. Z. B. ist dies bei Nanopartikeln unterhalb eines kritischen Radius der Fall (nicht zu verwechseln mit dem kritischen Radius für eindomänige Partikel). Superparamagnetismus bezeichnet den Effekt, dass bei geringen Feldstärken eine Sättigungsmagnetisierung erreicht wird und bei fehlendem Magnetfeld keine Restmagnetisierung bleibt, die auf ein in der Vergangenheit vorhandenes externes Magnetfeld zurückgeht. Dies wird dadurch erreicht, dass ohne ausreichend starkes externes Magnetfeld allein die thermische Anregung zu einer wiederholten Ummagnetisierung innerhalb des Materials führt. Bei etwas größeren Nanopartikeln tritt **Ferrimagnetismus** auf. Dabei entstehen gegeneinander gerichtete Magnetisierungen in einem Material, die sich nicht komplett gegenseitig aufheben, da sie nicht die gleiche Stärke besitzen. Es bleibt eine Restmagnetisierung, auch wenn kein Feld anliegt. Somit spannt die Hysteresekurve eine Fläche auf, die äquivalent zu den Wärmeverlusten ist. **Ferromagnetismus** und **Anti-Ferromagnetismus** treten für gewöhnlich nicht in magnetischen Nanopartikeln auf.

Magnetische Anisotropie Magnetische Anisotropie beschreibt die Abhängigkeit der inneren Energie von der Richtung der spontanen Magnetisierung [26]. Dies führt zur Schaffung einer Vorzugsrichtung, in der sich die Magnetisierung bevorzugt ausrichtet (easy axis) – getrieben durch unterschiedliche Energielevel. Die Anisotropie-Energie liegt für gewöhnlich im Bereich von 10^2 J/m^3 bis 10^7 J/m^3 [28]. Physikalisch gesehen basiert diese Anisotropie auf dem Unterschied der freien Energie eines Partikels in Abhängigkeit von der Ausrichtung des partikeleigenen Magnetismus. Hierbei setzt sich die magnetische Anisotropie aus folgenden fünf Teilen zusammen [29]:

- Kristallsymmetrie (Magnetokristalline Anisotropie)
- Form des Partikels (Formanisotropie / Shape Anisotropy)

2 Theorie und Grundlagen

- Oberfläche (Oberflächenanisotropie [auch durch Stufeneffekte])
- Innere Spannungen (Spannungsanisotropie)
- Austauschanisotropie (Exchange Anisotropy)

2.3.4 Gesundheitsrisiken von Nanopartikeln

Nanopartikel haben durch ihre geringe Größe ein sehr hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis und damit eine hohe Reaktivität. Auch haben sie durch ihre geringe Größe das Potential, in den menschlichen Körper einzudringen. Dies geschieht nach aktueller Studienlage nicht durch gesunde Haut, kann aber bei geschädigter Haut möglich sein. Als größte Gefahr gilt die Aufnahme durch den Atmungstrakt [30]. Anorganische Nanoobjekte, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden, können verschiedene gesundheitliche Auswirkungen haben: entzündliche Reaktion in der Lunge, Granulome, Fibrose, Genotoxizität, Kanzerogenität [31]. Die Auswirkung auf den Körper wird hierbei sowohl durch Form als auch Material der Partikel beeinflusst. So besteht bei Nanofasern eine erhöhte Gefahr von Krebs im Vergleich zu runden Partikeln (vgl. Asbest-Problem). Bezüglich des Materials verursachten z. B. Cobalt-Legierungen einen starken oxidativen Stress in Epithelzellen – im Gegensatz zu Eisen- und Titanoxiden [32]. Cobalt- und Nickel-Partikel zeigten auch in Studien mit Ratten die höchste Kanzerogenität [33]. Eine schützende Hülle könnte zumindest den Wirkanteil des Materials auf die Toxizität der Partikel reduzieren [34]. Zudem sind sehr feine Partikel bei gleicher Gesamtmasse schädlicher als größere Partikel [30]. Durch Binden der Nanoobjekte in Flüssigkeiten oder Feststoffen wird die Gefahr bei der Handhabung allerdings sehr stark reduziert. Die Verarbeitung in Ferrofluiden und in einer Kunststoffmatrix gilt als nicht schädlich, solange keine Partikel freigesetzt werden. Dies kann allerdings z. B. beim Verrühren von Fluiden oder durch spanende Bearbeitung von Feststoffen passieren. Es werden folgende Schutzmaßnahmen bei der Verarbeitung von NP nach dem Schutzstufenkonzept empfohlen [35]:

1. Substitutionsmöglichkeit oder Bindung des staubförmigen Materials in flüssigen, pastösen oder festen Medien
2. Technische Schutzmaßnahmen: dem Stand der Technik entsprechende geschlossene Apparaturen oder Absauganlagen direkt an der Entstehungsstelle der Stäube

-
3. Organisatorische Schutzmaßnahmen: Beschränkung der Anzahl exponierter Arbeitnehmer/Arbeitnehmerinnen, Zugangsbeschränkung zu exponierten Bereichen, ausreichende allgemeine arbeitshygienische Maßnahmen
 4. Personenbezogene Schutzmaßnahmen: erst bei nicht ausreichenden technischen und organisatorischen Schutzmaßnahmen müssen persönliche Schutzmaßnahmen wie Atemschutz (z. B. Atemschutzmasken P2, FFP2, P3, FFP3), Schutzbrillen mit Seitenschutz, Schutzbekleidung oder Handschuhe eingesetzt werden

Anzumerken ist hierbei, dass sich Atemschutzmasken für den Einsatz in Staub auch bei Nanopartikeln als wirksam erwiesen haben. Es sollte allerdings mindestens Klasse P2 verwendet werden [35]. Allgemein gilt, „dass technische Maßnahmen, die grundsätzlich gegen Stäube effektiv sind, auch geeignet sind, Nanopartikel und ultrafeine Partikel zu beseitigen“ [36].

Eisenoxidpartikel Da im experimentellen Teil viele Eisenoxidpartikel verwendet wurden und diese dann auch die besten Ergebnisse geliefert haben, wird hier noch speziell auf diesen Typ eingegangen:

Für Eisenoxidpulver gibt es keine Werte zur maximalen Arbeitsplatzkonzentration. Allerdings werden sie in die Krebserzeugungskategorie 3B eingeordnet. Dies bedeutet, dass aus Versuchen „Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vor[-]liegen], die jedoch zur Einordnung in eine andere Kategorie nicht ausreichen. Zur endgültigen Entscheidung sind weitere Untersuchungen erforderlich.“ [37, S. 77 und 172f]. Die Resorptionsrate ist gering, weswegen eine toxische Reaktion bei Kontakt unter normalen Expositionsbedingungen nicht zu erwarten ist [38]. Hauptgefahrenquelle ist die Aufnahme von lungengängigen Partikeln über den Atemtrakt. „Wiederholte inhalative Exposition [...] kann zu Einlagerungen der Partikel im Lungengewebe führen, die [...] hinsichtlich ihrer lungenfunktionsverändernden Wirkung als harmlos bezeichnet“ werden [39, 38]. Als „harmlos“ können allerdings Nanopartikel dieses Materials nicht bezeichnet werden, da, wie beschrieben, bei dieser Größenordnung der Partikel keine ausreichende Studienlage gegeben ist. Es sind oben gelistete Vorsichtsmaßnahmen einzuhalten.

2.4 Mechanismen der Wärmeeinbringung

Der Wärmeeintrag in das Material wird als **Spezifische Absorptionsrate (SAR)** angegeben – auch **Spezifische Verlustleistung (SLP)** genannt. Da die Abkürzung **SAR** sowohl auf Deutsch als auch auf Englisch funktioniert, wird diese im Weiteren verwendet. Dieser Wärmeeintrag wird in W/g angegeben und bezieht sich auf die Masse der Partikel. Er kann experimentell ermittelt werden [40, 34, 41]:

$$SAR = c \frac{m_M}{m_{NP_s}} \frac{dT}{dt} = A_H f \frac{m_M}{m_{NP_s}} \quad (2.2)$$

mit der spezifischen Wärmekapazität des gesamten Materials c , der Temperatur T , der Zeit t , der umgekehrten Massekonzentration der Partikel im Material m_M/m_{NP_s} und der Hystereseffläche A_H . Die **SAR** ist eine Funktion der Temperatur und hat den Vorteil, dass sie unabhängig von den tatsächlich zugrunde liegenden Erwärmungsmechanismen experimentell ermittelt werden kann.

Diese experimentelle Ermittlung ist allerdings nicht genormt und beinhaltet Gefahren von Ungenauigkeiten in der Messung und Datenaufbereitung, die einen Vergleich von Ergebnissen aus verschiedenen Arbeitsgruppen erschweren. Versuche werden in einem Kalorimeter durchgeführt, das sich in einem Wechsellmagnetfeld befindet – in der Praxis eine zur Umgebung thermisch isolierte Box, welche die Probe beinhaltet und von einer Spule umschlossen wird. Verschiedene Parameter wie Volumen der Probe, thermische Eigenschaften des Containers, Position des Temperatursensors und Unregelmäßigkeiten im Magnetfeld können ein Ergebnis negativ beeinflussen [42]. Richtlinien zur Vermeidung von Fehlern wurden von Wang et al. [41] veröffentlicht. Ein einfacher Aufbau einer Messstation wurde von Cano et al. dokumentiert [43]. Wichtig für die korrekte Ermittlung der **SAR** und der Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Messaufbauten ist eine adiabate Untersuchung. Nicht-adiabate Untersuchungen können durch die verwendete Methode gerechtfertigt sein, wenn mögliche Fehlerquellen benannt und minimiert werden [44].

Bei eindomänigen Partikeln gibt es zwei Methoden zur Erzeugung von Wärme, die in den folgenden Kapiteln ausgeführt werden: auf Basis von Brown-Relaxation und Néel-Relaxation. Abbildung 2.2 zeigt eine Prinzipskizze dieser beiden Mechanismen. Welcher Erwärmungsmechanismus tatsächlich auftritt, ist in Kapitel 2.4.4 ausgeführt.

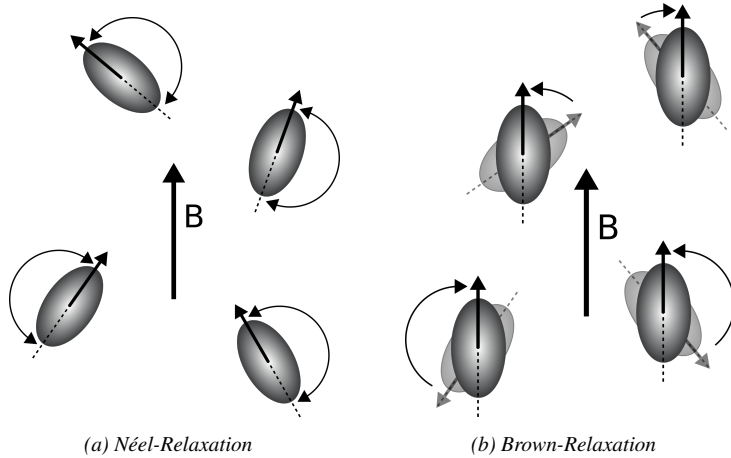


Abbildung 2.2: Bei der Néel-Relaxation (a) bewegt sich das Partikel nicht, aber die Magnetisierung dreht sich im elektromagnetischen Wechselfeld. Bei der Brown-Relaxation (b) dreht sich das Partikel mechanisch im Medium mit der Magnetisierung auf der magnetischen Vorzugsrichtung des Partikels. Letzteres ist nur in Fluiden möglich oder unter Bedingungen, in der die Mobilität des Partikels nicht unterdrückt wird [25].

2.4.1 Brown-Relaxation

Brown-Relaxation, welche zu Brownschen Verlusten führt, ist die mechanische Rotation von Partikeln aufgrund eines Wechselfeldes. Sie kann dann auftreten, wenn sich das Partikel im umgebenden Medium drehen kann, was hauptsächlich in Fluiden der Fall ist. Wie in Abbildung 2.2b zu sehen ist, dreht sich dabei nicht die Magnetisierung, sondern das ganze Partikel. Dessen Magnetisierung verbleibt statisch im Raum, sodass sie in Richtung des Feldes zeigt. Die dabei zu überwindende Reibung mit dem umgebenden Medium erzeugt die Wärme. Aus der Definition der Brownschen Relaxationszeit τ_B

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (2.3)$$

kann das Volumen hergeleitet werden, ab dem Brownsche Bewegung nicht mehr relevant auftritt. Hierbei wird das hydrodynamische Volumen dem magnetischen Volumen

2 Theorie und Grundlagen

gleichgesetzt. Gilt $\tau_B = 1/\omega$, so sind die Brownschen Verluste maximal. Wird die Frequenz nun stark erhöht, können die Partikel nicht mehr rotieren ($\tau_B \gg 1/\omega$). Dieser Zusammenhang kann in obige Formel eingesetzt und nach dem Volumen aufgelöst werden. Demnach kann Brownsche Bewegung erst dann ausgeschlossen werden, wenn für das hydrodynamische Volumen gilt:

$$V \gg \frac{k_B T}{3\eta\omega} \quad (2.4)$$

mit der dynamischen Viskosität des umgebenden Mediums η , der Boltzmannkonstante k_B , der Temperatur T und der Kreisfrequenz des magnetischen Feldes ω . Alternativ wird Brownsche Bewegung in einem System irrelevant, unabhängig von Frequenz und Viskosität, wenn für den hydrodynamischen Durchmesser gilt [45]:

$$D < \left(\frac{24k_B T}{\pi K} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

mit der Anisotropie der Partikel K . Durch eine ausreichend dicke Hülle kann das Volumen und damit der hydrodynamische Durchmesser angepasst werden, ohne den magnetischen Durchmesser zu verändern. Bei der Zielanwendung kann Brown-Relaxation nicht per se ausgeschlossen werden, da die Kunststoffe auch als Schmelze vorkommen. Deshalb gilt es bei dieser Anwendung, den resultierenden Mechanismus zu bestimmen (Kapitel 2.4.4).

2.4.2 Néel-Relaxation

Néel-Relaxation tritt hauptsächlich auf, wenn sich die Partikel in Feststoffen befinden oder auf andere Weise immobilisiert sind, wie z. B. in der Medizintechnik über Proteinanbindungen im menschlichen Körper (siehe Abbildung 2.2a). Sie tritt auf wegen unterschiedlicher Energieniveaus der Magnetisierung eines Partikels abhängig davon, in welche Richtung das Partikel magnetisiert ist. Magnetische NP haben eine magnetische Anisotropie, die sich in einer Vorzugsrichtung ausdrückt (eigentlich Achse, da eine Achse keine Richtung besitzt) – abhängig von der Form können auch mehrere Vorzugsrichtungen auftreten [10, S. 83-92] (z. B. bei kubischen Partikeln). Entlang dieser Vorzugsrichtungen richten sich die magnetischen Domänen aus. Durch Anlegen eines Magnetfelds wird diese Magnetisierung aus ihrer Vorzugsrichtung ausgelenkt. Verschwindet das Magnetfeld, geht die Magnetisierung wieder in die energetisch güns-

tere Position zurück, und es wird Wärme freigesetzt. Die Magnetisierung benötigt eine gewisse Zeit, um wieder in ein thermisches Gleichgewicht zurückzukommen, die Néel-Relaxationszeit τ_N [26, 46, 4, 47]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

mit dem Frequenzfaktor der Néel-Brown-Relaxationszeit τ_0 , der effektiven Anisotropie K_{eff} , dem Volumen V , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T . Alternativ wird auch eine ähnliche Formel verwendet [48, 13, 49, 50, 51, 3]:

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau_0 \frac{\exp \Gamma}{\sqrt{\Gamma}} \quad \text{mit } \Gamma = \frac{K_{eff}V}{k_B T} \quad (2.7)$$

Der Unterschied dieser beiden Funktionen ist im Verhältnis zu den übrigen Unsicherheiten im System zu vernachlässigen, weshalb im Weiteren die kürzere erste Formel verwendet wird. Nanopartikel haben allerdings nicht nur eine Größen-, sondern auch eine Formverteilung und hieraus eine Anisotropieverteilung. Abweichungen in Werten im Exponenten haben in dieser Gleichung großen Einfluss auf das Ergebnis und führen zu Fehlern. Dies ist das Hauptproblem bei der Ermittlung richtiger Ergebnisse [52].

Bei den Formeln 2.6 und 2.7 wird allerdings nicht die Abhängigkeit der Relaxationszeit vom Magnetfeld berücksichtigt. Will man dies tun, ergibt sich [19]:

$$[\tau_N(H_{ac})]^{-1} = f_0(1-h^2) \left\{ (1+h) \exp\left[\left(\frac{-KV}{k_B T}\right)(1+h)^2\right] + (1-h) \exp\left[\left(\frac{-KV}{k_B T}\right)(1-h)^2\right] \right\} \quad (2.8)$$

mit $h = H/H_a$ und der Feldstärke des elektromagnetischen Wechselfelds H und der Anisotropiefeldstärke der Partikel H_a . Da eine Menge von Partikeln eine Größenverteilung aufweisen, weisen diese auch eine Verteilung der Anisotropiefeldstärke auf. Bei starken Größenstreuungen kann aus obiger Formel nur ein Ergebnisbereich entnommen werden, während bei monodispersen Partikeln exakt ein Wert berechnet werden kann. Dementsprechend wird die Nutzbarkeit des Ergebnisses durch eine starke Größenstreuung der Partikel eingeschränkt.

2 Theorie und Grundlagen

Entsprechend der Relaxationszeit kann die Frequenz ausgewählt werden. Mit steigender Frequenz wird dementsprechend immer öfter pro Sekunde die Ausrichtung der Magnetisierung vorgenommen. Geschieht das aber bei einer zu hohen Frequenz, kann die Magnetisierung nicht mehr relaxieren und es kann keine Wärme freigesetzt werden. Da die Energiebarrieren bei kleinen Partikeln niedrig sind, können sie allerdings auch durch thermische Anregung überwunden werden. Dies arbeitet der Relaxation entgegen und reduziert bei steigender Temperatur $\mu_0 H_C$ und somit den Wärmeeintrag.

Zwei Bedingungen müssen für die Gültigkeit der Néel-Theorie erfüllt sein: erstens $KV \gg k_B T$ und zweitens $H < 3k_B T / (\mu_0 M_S V)$ [11] (mit der Sättigungsmagnetisierung M_S und der magnetischen Feldkonstante μ_0). Daraus ist ersichtlich, dass bei steigendem Feld das Volumen kleiner wird und bei kleinerem Feld die Anisotropie zunehmen muss. Da für diesen Ansatz oft die Feldstärken zu groß sind, neigt die aus der Néel-Theorie resultierende Berechnung zu einer Unterschätzung des Wärmeeintrags. Trotzdem soll hier kurz der Ansatz dargestellt werden. Unter Vernachlässigung der Brownschen Verluste ergibt sich für den Wärmeeintrag [11]:

$$SAR = \mu_0 \frac{\pi}{\rho} \chi'' H^2 f \quad (2.9)$$

mit dem Imaginärteil der Suszeptibilität χ'' :

$$\chi'' = \frac{\chi_0 2\pi f \tau_N}{1 + (2\pi f \tau_N)^2} \quad (2.10)$$

Diese Gleichungen haben ihre Richtigkeit bei niedrigen Feldstärken und kleinen Partikeldurchmessern. Die Gültigkeit ergibt sich aus oben beschriebenen Randbedingungen. Da darin verschiedene Abhängigkeiten gegeben sind, lässt sich der Gültigkeitsbereich nicht durch eine klare Nennung von Werten für Feldstärke und Partikeldurchmesser eingrenzen.

2.4.3 Hystereseverluste

Hystereseverluste entstehen durch einen Winkel zwischen Magnetismus des Partikels und äußerlich anliegendem Feld. Zudem entstehen sie durch das Verschieben von Domänenwänden, wenn das Volumen der Nanopartikel Domänenwände ermöglicht.

Dies ist bei einem Durchmesser von mehr als 100 nm der Fall [53]. Allerdings können auch bei kleineren Größen Domänen und somit Hystereseverluste auftreten [54] (siehe auch Abbildung 3.1). Ob es auch bei größeren eindomänen Partikeln derartige Verluste gibt und welche Relevanz sie haben, wird zur Zeit diskutiert [4, 55].

Nach Mehdaoui et al. [14] ergeben sich die Hystereseverluste zu

$$SAR = 4\alpha_H\mu_0M_S Hf \quad (2.11)$$

mit dem dimensionslosen Faktor α_H , der die relative Hysteresefläche im Vergleich zu einem Quadrat beschreibt, der magnetischen Feldkonstante μ_0 , der Sättigungsmagnetisierung pro Masse M_S , der Feldstärke H und der Frequenz f des elektromagnetischen Wechselfelds. Unter Vernachlässigung der partikelbezogenen Größen und der Frequenz wird die SAR hierbei am größten, wenn die aufgewendete Feldstärke der Koerzitivfeldstärke entspricht ($H = H_C$) und gleichzeitig die Hysteresekurve ein perfektes Quadrat ergibt ($\alpha_H = 1$). Die Nanopartikel sollten nach dieser Formel in Richtung einer hohen Sättigungsmagnetisierung entwickelt werden. Unabhängig von den NP kann die SAR durch Erhöhung des Produkts Hf vergrößert werden (so lange $H < H_C$).

2.4.4 Resultierender Wärmemechanismus

Die gesamte Relaxationszeit τ ergibt sich zu:

$$\tau = \left(\frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N} \right)^{-1} \quad (2.12)$$

Vereinfachend gesagt ist stets derjenige Wärmemechanismus dominant, der die kürzere Relaxationszeit hat, also schneller auf das angelegte magnetische Wechselfeld reagiert. In thermoplastischen Feststoffen, deren Erwärmung hier untersucht werden soll, spielen Brownsche Verluste keine Rolle. Diese können nur in niedrigviskosen Fluiden auftreten. Allerdings sinkt beim Schmelzvorgang der Matrix deren Viskosität. Deshalb muss eine Abschätzung der Erwärmungsmechanismen für den schmelzflüssigen Fall durchgeführt werden. Die Viskosität von flüssigem Polyamid, wie es im Anwendungsfall dieser Arbeit mit Nanopartikeln dotiert werden soll, ist von verschiedenen Faktoren abhängig, nicht zuletzt von der Temperatur und dem Polymerisationsgrad. Für eine Abschätzung wird

2 Theorie und Grundlagen

die Viskosität zu $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ angenommen, einem eher konservativen Wert [56]. Werden nun die beiden Relaxationszeiten (Gleichungen 2.3 und 2.6) in Abhängigkeit vom Radius verglichen, ergibt sich Abbildung 2.3. Demnach sollten im komplett schmelzflüssigen Zustand Partikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser größer als 19 nm nach Brown relaxieren. Dadurch ändert sich der Wärmeeintrag beim Schmelzvorgang. Da bei höheren Temperaturen die Erwärmung durch die Abnahme der Magnetisierung der Partikel ebenfalls abnimmt, kann dies ein günstiger Effekt sein. Wenn dies nicht der Fall ist, sollten Partikel kleiner als 19 nm eingesetzt werden.

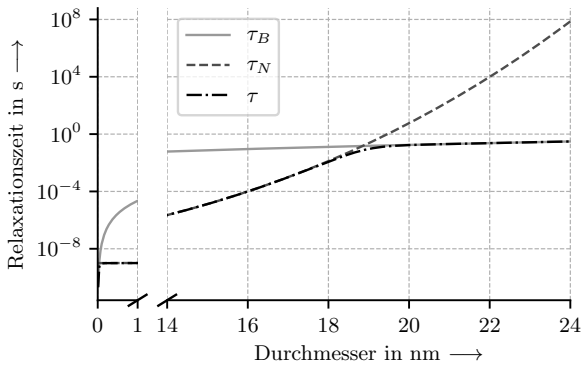


Abbildung 2.3: Aufgetragen sind die Néel- und Brown-Relaxationszeiten. Die resultierende Relaxationszeit τ entspricht mit Ausnahme des Übergangsbereichs der jeweils schnelleren Zeit. Angenommen wurde eine Schmelzviskosität von Polyamid mit $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Die magnetischen Parameter wurden angenommen zu: $T = 513 \text{ K}$ ($\hat{=} 240^\circ\text{C}$) und $K_{eff} = 3,8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$.

Für den gesamten Aufheizvorgang treten, wie schon beschrieben, nur Néel-Relaxation und Hystereseverluste in Erscheinung, weshalb im Weiteren dieser Arbeit deshalb $\tau = \tau_N$ gesetzt wird. Carrey et al. [4] erklären eine Unterscheidung dieser beiden Effekte für künstlich und irreführend. Diese Forschungsgruppe reduziert die Erwärmung auf Hystereseverluste. Verschiedene Arbeitsgruppen machen keine Unterscheidung zwischen Hystereseverlusten und Néel-Verlusten [11, 57]. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine weitere Diskussion dieses Themas nicht als zielführend gesehen. Allerdings gilt der im Ansatz der Hystereseverluste beschriebene lineare Zusammenhang von SAR und H in Gleichung 2.11 nur bei niedrigen Feldstärken und widerspricht dem quadratischen Zusammenhang, der sich aus der Néel-Relaxation ergibt. Doch auch Letztere ist nur in einem mittleren Bereich richtig und steigt zur dritten Potenz bei hohen Feldstärken

[58]. Allgemeingültig ist ohne nähere Betrachtung des Absorptionsmechanismus der experimentelle Ansatz, wie er in Gleichung 2.2 verwendet wird. Welche theoretischen Erwärmungsmodelle basierend auf diesen Mechanismen in der Literatur beschrieben sind, ist in Abschnitt 3.3 dargestellt.

2.5 Materialauswahl für Nanopartikel

Für magnetische Nanopartikel können verschiedene Materialien verwendet werden. Sie haben ein unterschiedliches Potential für den induktiven Wärmeeintrag, wie in Abbildung 2.4 für den Einsatz in Flüssigkeiten zu sehen ist (die angegebenen Werte resultieren aus Messungen, sind aber nicht durch weitere Mehrfachstudien bestätigt). Materialien mit hoher Sättigungsmagnetisierung eignen sich für die Erwärmung durch Induktion, da die Hystereseffläche proportional zur Sättigungsmagnetisierung M_S ist. Dementsprechend sind Eisen-Cobalt-Nanopartikel vielversprechend. Zusätzlich könnten Reineisen-Partikel, sowie Eisen-Silizium-Verbindungen gute Ergebnisse liefern, da sie ebenfalls eine hohe Magnetisierbarkeit aufweisen [4]. Wie beschrieben sind allerdings oxidierbare Reinelemente durch ihre große Oberfläche in Nanopartikelform wegen der hohen Reaktivität mit Sauerstoff nicht sinnvoll einsetzbar. In den folgenden Unterkapiteln werden verschiedene nutzbare Materialien vorgestellt.

2.5.1 Magnetit / Maghemit

Fe_xO_x -Nanopartikel sind Oxide und somit keine Gefahrstoffe. Üblicherweise werden Magnetit (Fe_3O_4) und Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) verwendet, wobei letzteres energetisch günstiger ist und deshalb das oxidative Endprodukt darstellt. Dieses ist dadurch leicht zu handhaben, da es sich auch ohne Hülle nicht oxidativ verändert und somit keine speziellen Vorkehrungen wie eine Schutzgasatmosphäre benötigt. Diese Partikel werden häufig im Bereich der Hyperthermie-Forschung verwendet, da sie eine hohe Biokompatibilität aufweisen [15] und nicht durch ihr Material toxisch wirken. Die Synthese dieser Partikel ist gut erforscht und auch in Unternehmen Stand der Technik. Den metallischen NP sind sie wie die meisten Oxidpartikel in ihrer SAR unterlegen (siehe Abbildung 2.4). In der Literatur wird ihr Verhalten überwiegend in Fluiden beschrieben, in denen ihre SAR gewöhnlich 100 W/g bis 150 W/g beträgt. Die höchsten gemessenen

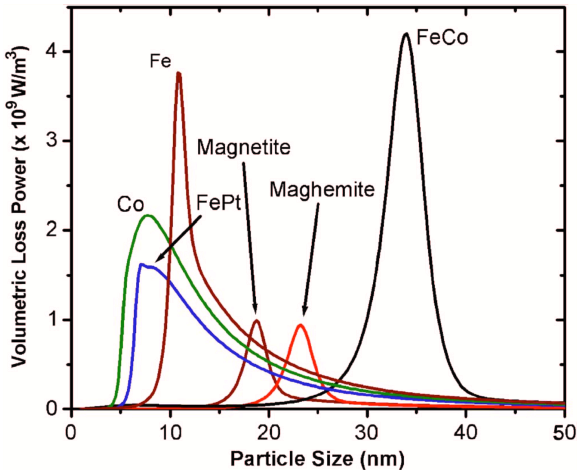


Abbildung 2.4: Zu sehen ist ein qualitativer Vergleich der Verlustleistung verschiedener Materialien bei 300 kHz und 50 mT in wässriger Lösung [13]. Das Medium schränkt die Allgemeingültigkeit für Feststoffe ein – besonders bei größeren Durchmessern, wenn Néel-Relaxation auftritt. Alle Nichtoxide besitzen eine starke Oxidationsneigung und dürfen nur unter Sauerstoffabschluss verarbeitet werden.

Werte für Eisenoxidpartikel in Fluiden sind in Tabelle 2.1 gelistet. Für die Verwendung in Feststoffen gibt es keine ausreichende Datenlage.

2.5.2 Fe - Partikel

Über Reineisen-Nanopartikel (Fe-NPs) wurden nur wenige Studien veröffentlicht. Das Hauptproblem mit diesen Partikeln ist die hohe Oxidationsneigung, die sich nur durch Sauerstoffausschluss beherrschen lässt. Kann die Oxidation nicht vollständig verhindert werden, so bilden sich rasch Eisenoxide unter Wärmeentwicklung, weswegen diese Partikel als Gefahrstoff deklariert sind. Die Synthetisierung dieser Partikel ist weiter Gegenstand der Forschung mit dem Ziel, eine bessere Einstellbarkeit der gewünschten Größe zu erreichen. Eisen hat eine sehr hohe Sättigungsmagnetisierung M_S (mehr als das Doppelte von Eisenoxiden [62]) und ist damit ein vielversprechendes Material für die induktive Erwärmung. Mehdaoui et al. [14] untersuchten in Fluiden kubische Fe-NPs mit 11 nm bzw. 16 nm Seitenlänge (die Erwärmungsraten sind in Tabelle 2.2

\varnothing [nm]	Formel	f [kHz]	Feldstärke/ Flussdichte	SAR [W/g]	Quelle
15	γ -Fe ₂ O ₃	400	11,7 kA/m	600	[46]
15,2	γ -Fe ₂ O ₃	210	30 kA/m	702	[40]
22	γ -Fe ₂ O ₃	400	8 kA/m	~ 100	[59]
23	γ -Fe ₂ O ₃	375	20 kA/m	~ 1180	[60]
13	Fe ₃ O ₄	375	20 kA/m	~ 850	[60]
24	Fe ₃ O ₄	260	16 mT	137	[61]
25	Fe ₃ O ₄	120	23,9 kA/m	120	[16]

Tabelle 2.1: Dies ist eine Auswahl der in der Literatur verfügbaren spezifischen Absorptionsraten von Fe_xO_x-Nanopartikeln in Fluiden. Für Feststoffe gibt es keine ausreichende Datenlage.

dokumentiert). Es wird von einer Agglomeration bei angelegtem Feld berichtet, die sich allerdings nach Abschalten wieder auflöst. Dies ist für Nanopartikel ungewöhnlich, da sie normalerweise nur durch Scherkräfte zu trennen sind und deutet auf eine gute Dispergierbarkeit hin. Der Übergang in den multidomänen Bereich wird bei Fe-NPs bei einem Durchmesser von circa 26 nm angenommen [27, 63].

\varnothing [nm]	M _S [A/m ² kg]	f [kHz]	Feldstärke/ Flussdichte	SAR [W/g]	Quelle
~ 10 – 15	~ 100	250	11,9 kA/m	345	[62]
11	178	300	66 mT	1320	[14]
16	200	300	66 mT	1690	[14]
13,7	215	274	~ 73 mT	3066	[27]

Tabelle 2.2: Dies sind die in der Literatur verfügbaren Daten von Reineisen-Nanopartikeln (Fe) in Fluiden.

2.5.3 Co - Legierungen

Cobalt-Eisen-Nanopartikel (CoFe-NPs) haben in der Theorie ein größeres Potential als Eisenoxide. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist, besitzen diese eine bis zu fünffache

2 Theorie und Grundlagen

Sättigungsmagnetisierung im Vergleich zu Eisenoxiden. Auch in Abbildung 2.4 ist das Potenzial zu erkennen. Die minimale Anisotropie, ab der der maximale Wärmeeintrag erreicht wird, liegt bei circa 5 kJ/m^3 . Eine weitere Steigerung führt zu keiner höheren SAR, aber zu einem niedrigeren optimalen Volumen ([13]). Ebenso wie bei Fe-NPs besteht bei CoFe-NPs (z. B. Permendur) die Gefahr, dass sie Oxide bilden, weswegen sie, wie alle Reinmetallpartikel, Sauerstoffausschluss benötigen, um eine Oxidation zu vermeiden. Möglich ist hierbei auch eine stabile ferrimagnetische Oxidhülle (CoFe_2O_4) [64], deren Wirksamkeit allerdings erst untersucht werden muss. Eine sich selbst bildende Oxidschicht hat keine magnetischen Eigenschaften und reduziert somit den magnetisch wirksamen Radius um die jeweilige Dicke [65]. Ermittelte SAR-Werte für den Einsatz im Fluid können der Tabelle 2.3 entnommen werden. Ein Cobalt-Ferrit-Kern mit einer Mangan-Ferrit-Hülle ($\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MnFe}_2\text{O}_4$) zeigt mit Abstand die größten Verlustleistungen.

\varnothing [nm]	Form	f [kHz]	Feldstärke/ Flussdichte	SAR [W/g]	Quelle
6		410	10 kA/m	720	[66]
34	elliptisch	300	50 mT	$\sim 520^*$	[13]
15	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MnFe}_2\text{O}_4$	500	37,3 kA/m	3000	[67]
6	FCC-Co	400	25 kA/m	1300**	[34]
14	$\text{Fe}_{0,63}\text{Co}_{0,37}$	100	29 mT	~ 150	[68]

Tabelle 2.3: Dies sind die in der Literatur verfügbaren Daten von Kobalt-Eisen-Nanopartikeln (CoFe-NPs).

* teilweise theoretisch ermittelter Wert

** $\approx 70\%$ Brownsche Verluste

2.5.4 Ni/Mg - Legierungen

Nickel-Eisen-Nanopartikel (NiFe-NP) und Mangan-Eisen-Nanopartikel (MgFe-NP) sind weichmagnetische Nanopartikel. Diese zeigen bei breiteren Größenverteilungen höhere Verlustleistungen als bei schmaleren [12] und widersprechen somit Ergebnissen, die mit Eisenoxidpartikeln gewonnen wurden. Dies ist in den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (DDWW) begründet und tritt nur bei höheren Konzentrationen auf, hat allerdings einen erheblichen Einfluss auf die SAR. Weitere Untersuchungen mit

weichmagnetischen Partikeln sind dazu notwendig. Eine Auswahl der veröffentlichten Daten dieser beiden Legierungen sind in Tabelle 2.4 zu finden. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, sind weichmagnetische Partikel toleranter gegenüber Abweichungen in der Größe als hartmagnetische. Lu et al. [69] zeigten einen hohen Imaginärteil der magnetischen Permeabilität (in starkem Zusammenhang mit der Suszeptibilität) von NiZnFe-Nanopartikeln im Hochfrequenzbereich (200 MHz - 6 GHz). Dies deutet auf eine hohe Verlustleistung bei diesen Frequenzen hin, die allerdings oberhalb der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Frequenzen liegen. Mit 79 nm-Nickelpartikeln und einem Volumenanteil von 20 % in Kunststoff konnte eine 625 mm² große Platte auf 609 K erwärmt werden ($f = 2,25$ MHz, $H = 116$ Oe; [1]). Weitere Untersuchungen zu diesen Materialien – speziell bei niedrigeren Frequenzen – sind notwendig.

Ø [nm]	Form	f [kHz]	Feldstärke	SAR [W/g]	Quelle
30-33	MgFe ₂ O ₄	110	11,1 kA/m	327	[12]
30-33	NiFe ₂ O ₄	110	11,1 kA/m	169	[12]

Tabelle 2.4: Dies sind in der Literatur verfügbare Daten von NiFe- und MgFe-Nanopartikeln.

2.5.5 Zn - Legierungen

Zink-Nanopartikel (Zn-NP) können je nach Legierung eine Curie-Temperatur im Bereich von 100 °C bis 600 °C besitzen. Diese kann z. B. bei NiZn-Ferriten entsprechend der Anwendung eingestellt werden [70]. Zhang et al. [71] konnten dies bei Zn_xFe_{3-x}O₄, Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ und Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ NP experimentell bestätigen. So konnte bei verschiedenem Zn-Anteil eine Temperatur erreicht werden, die knapp unterhalb der jeweiligen Curie-Temperatur lag. Somit eignet sich dieser Legierungsbestandteil, eine Maximaltemperatur bei der Erwärmung durch Induktion festzulegen.

2.5.6 Weitere mögliche Materialien

Si-Legierungen wurden von Carrey et al. empfohlen [4]. Allerdings konnte dazu keine weitere Literatur gefunden werden. Des Weiteren ist Kupfer dotiertes CeO₂ wegen der hohen Anisotropie und einer mit über 740 K ausreichend hohen Curie-Temperatur [72]

2 Theorie und Grundlagen

\varnothing [nm]	Formel	f [kHz]	Feldstärke	SAR [W/g]	Quelle
	$\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	500	3,7 kA/m	432	[25]
15	$\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ @ $\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	500	37,3 kA/m	3886	[67]

Tabelle 2.5: Dies sind in der Literatur verfügbaren Daten von Zink-Nanopartikeln.

eine mögliche Option für induktive Erwärmung. Untersuchungen konnten aber auch dazu nicht gefunden werden. Legierungen aus mehreren Bestandteilen können verschiedene Eigenschaften kombinieren. So kann entweder eine Legierung mit mehreren Bestandteilen gemischt werden (z. B. $(\text{NiZn})_{0,7}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [73]), oder die Bestandteile werden als Kombination einer weichmagnetischen und einer hartmagnetischen Komponente als Core-Shell-Partikel genutzt. Damit können die magnetischen Eigenschaften abhängig von den Anteilen von Kern und Hülle eingestellt werden. Lee et al. [67] untersuchten die core-shell Kombinationen $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MnFe}_2\text{O}_4$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ und $\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Wie in Abbildung 2.5 zu sehen, konnte in diesen Experimenten mit den genannten Materialkombinationen der Wärmeeintrag um ein Vielfaches gegenüber den einzelnen Komponenten erhöht werden (siehe auch Tabellen 2.3 und 2.5).

2.6 Stand der Technik

In diesem Unterkapitel wird auf die Verwendung von Nanopartikeln als Suszeptoren für Induktion eingegangen. Zuerst wird ein knapper Exkurs darüber geboten, wie weit der Stand der Forschung in Bezug auf die Anwendung in Kleb- und Kunststoffen gediehen ist. Danach werden auch andere Bereiche benannt, in denen die Erwärmung von Nanopartikeln untersucht bzw. angewendet wird. Dies soll dazu beitragen, den Hintergrund dieser Forschungsfelder zu verstehen, aus denen viele in dieser Arbeit zitierte Erkenntnisse stammen.

Es gibt nach dem derzeitigen Kenntnisstand des Autors keine kommerziellen Anwendungen im Bereich des Maschinenwesens, bei denen Nanopartikel als Suszeptor in einem Kunststoff vorliegen und durch Induktion erwärmt werden, um diesen aufzu-

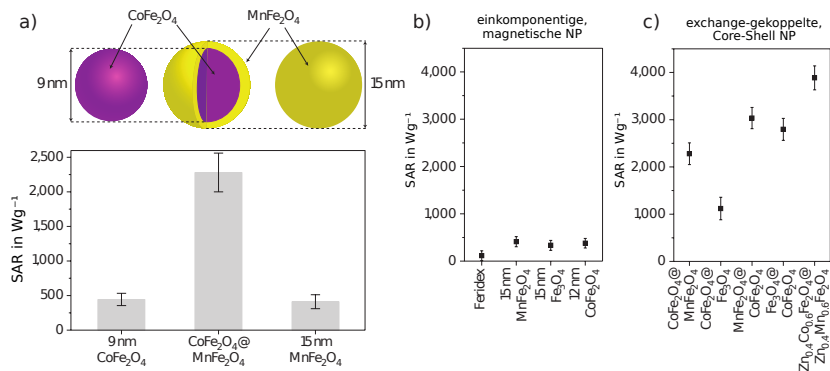


Abbildung 2.5: Kombinierte Materialien: In a) ist eine schematische Darstellung der Core-Shell-Partikel mit deren Wärmeeintrag gezeigt. In b) und c) ist die SLP (entspricht SAR) verschiedener Materialien entweder einzeln oder kombiniert dargestellt. Durch die Verbindung der einzelnen Komponenten in einem Partikel konnte die Wärmeeinbringung in diesen Versuchen auf ein Vielfaches gegenüber den Partikeln aus einer Verbindung steigen. Grafiken sind entnommen aus Lee et al. [67].

schmelzen. Im Bereich der thermoplastischen Faserverbundwerkstoffe konnten auch keine anwendungsbezogenen Forschungsarbeiten gefunden werden.

Über die Nutzung von Nanopartikeln in warmaushärtenden Klebstoffen mit dem Ziel, die Aushärtetemperatur bzw. die Aktivierungsenergie mithilfe der Erwärmung durch Induktion zu erreichen, sind allerdings Untersuchungen vorhanden. Der nun folgende Absatz ist auch in ähnlicher Form unter Mitautorschaft dieses Autors unter dem Titel *Sekundenschnelles Kleben mit Induktionshärtung* im Buch „Kunststoffe erfolgreich kleben“ (Springer Verlag) veröffentlicht (vergleiche auch [74]):

Erste Hinweise auf eine Anwendung dieser Technologie in der Industrie im Bereich des Klebens finden sich den frühen 90er Jahren [75, 76, 77, 78]. Aber auch in der Folge wurden immer wieder Patente zu diesem Thema angemeldet, die aber nicht sichtbar in eine Anwendung überführt wurden [79, 80]. Allerdings gab es zu diesem Thema verschiedene Studien: In Deutschland begann 1994 eine Serie von AiF-geförderten Projekten am *Laboratorium für Werkstoff- und Fügechnik (LWF)* der *Universität-GH Paderborn*. Ein in der Zeitschrift *Adhäsion* (10/2001) veröffentlichter Artikel berichtet über die Prüfung und Charakterisierung der wesentlichen Parameter und geeigneter

2 Theorie und Grundlagen

Materialien [6]. 1998 – 2003 wurde das Thema von der *US Army* unter verschiedenen Fragestellungen aufgenommen [81, 82]. Tay et al. zeigten 1999 die grundsätzliche Machbarkeit von Schnellhärteverfahren von Klebstoffen mithilfe von Partikeln und Induktion und untersuchten die Unschädlichkeit bezüglich der resultierenden Klebfestigkeit [83]. In Deutschland wurde die Technologie zwischen 2003 und 2009 in mehreren vom BMBF geförderten Verbundprojekten behandelt: „NanoMobil“ [7], „Induflex“ [8] und „NanoBond“ [9], letzteres allerdings unter Anwendung von Mikrowellenenergie. Dazu kamen ab 2005 Aktivitäten am *IFAM Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung* in Zusammenarbeit mit *Degussa* (jetzt *Evonik*) und der *IFF GmbH (Induktion Füge- und Schweißtechnik)*. Miller et al. erwärmten ein Epoxidharz in circa 70 s auf über 100 °C und verwendeten hierfür FeCo-Partikel und eine Frequenz von 267 kHz [84]. Am *Institut für Füge- und Schweißtechnik der TU Braunschweig* entstand 2010 eine Dissertation über die Schnellhärtung struktureller Verbundklebungen mittels elektromagnetischer Wechselfelder [85]. Auch am *Laboratorium für Werkstoff- und Füge- und Schweißtechnik der Universität Paderborn* wurden die Untersuchungen mit einer Reihe von Arbeiten fortgesetzt, um unter anderem die Schlag- und Schwingfestigkeit induktiv geklebter Verbindungen zu charakterisieren [86, 87]. Ye et al. betrachteten die Temperaturprofile aufgrund der Reaktion sowie des Energieeintrags durch ferritische Nanopartikel in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern und entwickelten hierfür ein Modell für ihren Versuchsaufbau [88].

Ein eindeutiger Forschungsstand kann trotz der verschiedenen Veröffentlichungen nicht erkannt werden, da Versuche gemacht werden, die nicht reproduzierbar sind, weil keine Angaben zu Feldstärken oder dem Testaufbau gemacht werden [89, 90]. Ebenso wird bei der Erwärmung von Nanopartikeln auf den Wirkmechanismus des Wirbelstroms verwiesen, der bei diesen Partikeln eigentlich nicht auftreten dürfte. Allerdings wurde auch erst bei jenen Füllgraden eine Erwärmung festgestellt, bei denen tatsächlich Wirbelströme auftreten könnten, da sich die Partikel bei diesen Konzentrationen zu größeren Agglomeraten zusammenballen [8], wodurch keine Nanoeffekte mehr genutzt werden.

Weitere Verwendung von Nanopartikeln als Suszeptor für elektromagnetische Wechselfelder findet sich in folgenden drei Anwendungsgebieten:

In durchströmten chemischen Reaktoren wurden magnetische Nanopartikel erfolgreich getestet [91]. Allerdings treten in Ferrofluiden andere Wärmemechanismen auf, als dies

in Feststoffmatrizen der Fall ist (siehe Abschnitt 2.4). Deshalb lassen sich diese Ergebnisse nur bedingt übertragen. Speziell in Applikationen, die mit niedrigen Frequenzen arbeiten (< 100 kHz) [92], dominieren Brownsche Effekte, die in den hier behandelten Fällen nicht auftreten.

Untersuchungen an magnetischen NP zielen meist auf die Verwendung für therapeutische Hyperthermie ab und nehmen deshalb Rücksicht auf Biokompatibilität (Hyperthermie ist in diesen Fällen die thermische Zerstörung oder Schädigung von Krebszellen). Dementsprechend werden biokompatible Materialien wie Eisenoxide häufig getestet. Auch gibt es in der Medizin Beschränkungen der Erregungsparameter [93, 94]. Zudem ist die notwendige Erwärmung mit $\Delta T \approx 5$ K bis 13 K weit geringer als die hier angestrebten Temperaturen. Trotzdem haben die meisten hier zitierten Veröffentlichungen im Bereich der Nanopartikel einen medizinischen Hintergrund, da die Medizintechnik das größte Forschungsfeld im Bereich der Nanopartikelenerwärmung darstellt. Eine kommerzielle Umsetzung von Hyperthermie wurde nach Wissen des Autors nur von der Magforce AG [95] verwirklicht.

Ein dritter Anwendungsbereich ist das Auslösen von Formgedächtniseffekten in Materialien [96, 97, 98, 99]. Dies ist die Anwendung, die der Aufgabenstellung in dieser Arbeit am nächsten kommt. Es werden Nanopartikel in Feststoffe (Polymere) eingebracht und diese um 50 K bis 80 K erwärmt (im Rahmen dieser Arbeit müssen höhere Temperaturen erzeugt werden). So konnten Überhitzungen von ~ 60 K mit 18 % Magnesia (Fe_2O_3) erzeugt werden [100]. Versuche zu diesem Thema zeigten, dass eine homogene Dispersion von Nanopartikeln in einer Kunststoffmatrix möglich ist [98].

Weitere Arbeiten sind in diesem Bereich notwendig, um dem erfolgreichen Einsatz von Nanopartikeln zur Erwärmung durch Induktion im Maschinenbau näher zu kommen. Insbesondere die Verknüpfung von theoretischem Wissen mit praktischen Erkenntnissen hinsichtlich einer wirtschaftlichen Umsetzung sollte auf diesem Gebiet weiter vorangebracht werden. Es fehlt bisher ein strukturierter Weg, mithilfe dessen eine Erwärmung durch Nanopartikel als Suszeptoren für Induktion außerhalb der Forschung umgesetzt werden kann. Hierzu soll diese Arbeit beitragen.

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

Zuerst werden die Einflussfaktoren auf den Wärmeeintrag bei Nanopartikeln gesammelt, bewertet und bezüglich ihrer Relevanz für den Einsatz eingeordnet. Es folgt eine Abschätzung möglicher Überhitzungen in direkter Umgebung der Nanopartikel und der Wärmeleitung in der Matrix. Schließlich werden Erwärmungsmodelle aus der Literatur präsentiert und diskutiert sowie die Theorie hinter einer Steigerung des Wärmeeintrags durch Ausrichtung der Partikel erörtert.

3.1 Einflussfaktoren auf den Wärmeeintrag

3.1.1 Parameter der Wärmeeinbringung

Material Das Material hat einen starken Einfluss auf den Wärmeeintrag, da es sich auf viele der in diesem Abschnitt aufgelisteten Parameter auswirkt. Die Wahl des richtigen Materials ist der erste Schritt zu einer hohen SAR (siehe Abschnitt 2.5). Weichmagnetische Materialien zeigten sich hierbei in manchen Studien von Vorteil im Gegensatz zu hartmagnetischen [94], während andere Forschungsgruppen umgekehrte Empfehlungen veröffentlichten [101]. Die Studienlage bezüglich geeigneter Materialien ist nicht eindeutig.

Volumen Das Volumen bzw. die Größe beeinflusst das magnetische Moment und somit die SAR sehr stark. Passt der Durchmesser der NP nicht zu dem erzeugten Feld und der Frequenz, kann der Wärmeeintrag so klein sein, dass er nicht mehr messbar ist [61]. Das Volumen hat auch einen starken Einfluss auf die Néel-Relaxationszeit τ_N (siehe Gleichung 2.6). Dementsprechend kann bei vorgegebenen Anregungsparametern das Volumen entsprechend der auf dem Stoner-Wohlfarth-Modell basierten Theorie (SWMBT)

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

auch theoretisch optimiert werden (siehe Abschnitt 3.3). Das optimale Volumen ist nicht konstant, sondern erhöht sich mit der Amplitude des Erregungsfeldes.

Form Nanopartikel mit Geometrien, die von einer Kugel abweichen, haben eine magnetische Formanisotropie. Diese beeinflusst den Wärmeeintrag (siehe „Anisotropie“). Die Form beeinflusst allerdings auch die Neigung zur Bildung von Clustern (Folgen: siehe „Agglomeration“). So neigen kubische Partikel eher zur Agglomeration als kugelförmige [27].

Anisotropie Anisotropie wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst wie Material, Größe, Form und Mikrostruktur [102]. Die Form als treibender Faktor für die Anisotropie ist abhängig von der Synthetisierung und der Größe. So besitzen Fe_3O_4 -NP mit kleinen Durchmessern oft leicht eckige Formen im Vergleich zu größeren Durchmessern ≥ 100 nm, bei denen sie kugelförmig oder elliptisch sind [61]. Je größer die Anisotropie in der Form der NP ist, desto größer ist die magnetische Anisotropie [16]. Sie kann damit höher als die Anisotropie im Vollmaterial sein und entsprechend Abschnitt 3.3.4 optimiert werden. Theoretisch gibt es eine optimale Anisotropie – praktisch lässt sie sich nur schwer beeinflussen (vor allem bei industriellen Herstellmengen). Ist sie beeinflussbar, wird sie meist möglichst groß gewählt, um einen großen Wärmeeintrag zu erreichen. Eine große Anisotropie benötigt allerdings eine größere Feldstärke des elektromagnetischen Wechselfelds [17]. Die effektive Anisotropie ist die gesamte Anisotropie, welche ein Partikel besitzt. Sie setzt sich aus mehreren Teilen zusammen und kann, unter Berücksichtigung nur zweier Anteile, berechnet werden mit [103]:

$$K_{eff} = K_V + \frac{6K_S}{D} \quad (3.1)$$

mit der Volumenanisotropie K_V (eigentlich der Anisotropie für einen unendlichen Durchmesser, also der des Vollmaterials) und der Oberflächenanisotropie K_S und dem Durchmesser D . Es ist anzumerken, dass diese Formel nur eine Abschätzung und keine genaue Auslegung ist. Wenn eine Messung diese Berechnung nicht bestätigt, muss das nicht auf eine fehlerhafte Messung hinweisen. Eine Rechnung unter Einbeziehung aller Anisotropiefaktoren ist dem Autor nicht bekannt.

Größenverteilung Abhängig von den Induktionsparametern ergibt sich eine theoretisch optimale Größe für die NP bezüglich ihrer Erwärmung. Je nach Stärke der Anisotropie ist die SAR toleranter oder weniger tolerant gegenüber Abweichungen von dieser Größe [4]. Vereinfacht kann von einer sensibleren SAR bei höherer Anisotropie ausgegangen werden. In einer Menge an NP, die mit einer optimierten Größe hergestellt werden, haben allerdings nicht alle Partikel einer Charge genau diese Größe. Die Größen der Partikel sind stets um eine chargenabhängige Größe (normal-)verteilt mit einer bestimmten Standardabweichung (siehe 2011/696/EU) – tatsächlich ist es oft eine Log-Normalverteilung [3]. Je größer diese Standardabweichung ist, desto mehr Partikel haben ein nicht optimales Volumen und tragen somit nicht voll zum Wärmeeintrag bei. Dies kann zu stark verringerten Erwärmungsraten führen [104, 105, 17], weswegen die Standardabweichung gering gehalten werden sollte. Hartmagnetische Materialien zeigen sich hierbei empfindlicher auf größere Standardabweichungen bezüglich des Wärmeeintrags als weichmagnetische Materialien [94]. Je schmaler die Größenverteilung ist, desto empfindlicher ist allerdings auch die SAR gegenüber Abweichungen von der optimalen Feldstärke und Frequenz [106]. Superparamagnetische Partikel ohne Hystereseverluste sollten nach Möglichkeit nicht in der Größenverteilung vorkommen, da sie keinen relevanten Beitrag zur SAR leisten [5]. Die Produktion von monodispersen Partikeln, also Partikeln ohne oder mit sehr geringer Größenstreuung, ist allerdings sehr aufwändig. Speziell mit der Hochskalierung von Batchgrößen in der Nanopartikelherstellung ist es schwer, geringe Standardabweichungen im Volumen der NP zu erreichen. Da die Größe von Nanopartikeln in der Herstellung unter anderem von Konzentrationen, Rührgeschwindigkeiten und Temperaturen bzw. deren Änderung abhängt, sollten diese über das gesamte Batchvolumen konstant gehalten werden (vergleiche Kapitel 2.3.2). Speziell bei Rührgeschwindigkeiten und Temperaturen ist dies aber bei größeren Volumina nicht in ausreichendem Maße möglich. So können sich Unterschiede in der Dauer und Geschwindigkeit ergeben, mit der sich Moleküle an den Nanopartikelkeim anlagern. Bei einem Gitterparameter bei Fe_3O_4 von $8,399 \text{ \AA}$ ($\approx 0,84 \text{ nm}$ [107]) ergibt sich schon bei einer geringen Anlagerung von weiteren Molekülen eine relevante Steigerung des Nanopartikeldurchmessers.

Temperatur Die Temperatur beeinflusst die Hystereseffäche. Je höher sie ist, desto kleiner wird die Hystereseffäche [108, 18] und desto kleiner die Erwärmung. Zudem sinkt mit zunehmender Temperatur die spontane Magnetisierung wie in jedem ferromagnetischen Stoff und damit die Möglichkeit der Wärmeeinbringung. Als Endpunkt

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

gilt hier die Curie-Temperatur, die bei Nanopartikeln nicht durch induktive Anregung überschritten werden kann (siehe „Curie-Temperatur“). Als dritter relevanter Einfluss erhöht sich bei zunehmender Temperatur der Temperaturgradient zur Umwelt und damit der Abfluss der Wärme. Somit muss für die gleiche Temperatursteigerung bei höheren Temperaturen mehr Leistung eingebracht werden als bei geringeren. Dieser Einfluss kann bei Kenntnis des Temperaturabflusses in die dann temperaturabhängig anzugebende SAR eingerechnet werden [49].

Curie-Temperatur Für Materialien mit vernachlässigbaren Wirbelströmen basiert die Erwärmung durch Induktion auf ihrer Sättigungsmagnetisierung. Diese ist eine Funktion der Temperatur [10, S.3-6]. Die Curie-Temperatur ist kein Punkt, bei dem sich die Eigenschaften schlagartig verändern. Vielmehr ist es die Temperatur der Funktion der Sättigungsmagnetisierung, ab der jene Null wird. Schon zuvor nimmt die Größe der magnetischen Eigenschaft ab. Oberhalb der Curie-Temperatur besitzt ein Material keine Sättigungsmagnetisierung; es ist paramagnetisch, weswegen der Wärmeeintrag um diese Temperatur rapide sinkt [70, 109]. Werden Partikel auf eine bestimmte Curie-Temperatur legiert, könnte eine Überhitzung des umgebenden Materials verhindert werden. Methoden zur Messung der Curie-Temperatur von NP, die sich von der des Vollmaterials unterscheidet, sind in der Literatur dokumentiert [110].

Frequenz Die SAR ist direkt proportional zur Frequenz in einem gewissen Bereich [46] ($\omega\tau \sim 1$) bei ferromagnetischen Partikeln (bei $\omega\tau \ll 1$ kann auch ein quadratischer Zusammenhang abhängig vom Material bestehen [13]). Superparamagnetische Partikel haben eine Mindestfrequenz, ab der sich die Hysteresekurve öffnet. Unterhalb dieser Frequenz zeigen sie keinen Wärmeeintrag [15, 111]. Bei der Frequenz, bei der die Magnetisierung der Geschwindigkeit des Feldes gerade noch folgen kann, erreicht die SAR ein Maximum und sinkt dann bei weiterer Frequenzerhöhung rasch ab. Die optimale Frequenz bezüglich der Relaxationszeit liegt bei $\omega\tau_N = 1$. Superparamagnetische NP besitzen einen quadratischen Zusammenhang von Frequenz und SAR [59]. Dieser Zusammenhang ist nur bei niedrigen Feldstärken bewiesen. Da rein superparamagnetische Partikel ohne magnetischer Hystereseffläche sich kaum für die Erwärmung durch Induktion eignen und auch in dieser Arbeit nicht verwendet werden, stellt dies allerdings keine Einschränkung dar (siehe Abschnitt 3.3).

Feldstärke Für eine energetische Übertragung in NP ist ein Mindestmaß an Feldstärke nötig. Oberhalb dieser besteht ein quadratischer Zusammenhang zwischen Wärmeeinbringung und Feldstärke ($SAR \sim H^2$), bei einer höheren Feldstärke ein kubischer Zusammenhang [46, 104]. Hiergeist et al. [112] sprechen von einem quadratischen Zusammenhang für superparamagnetische und einem kubischen Zusammenhang für ferromagnetische Partikel. Welcher Zusammenhang für industriell hergestellte Partikel in einem Feststoff zutrifft, wird im Rahmen dieser Arbeit behandelt. Oberhalb der Koerzitivfeldstärke gehen die Verluste in Sättigung, womit eine weitere Steigerung der Feldstärke kaum einen Effekt hat. Wegen des vorteilhafteren Zusammenhangs sollte erst die Feldstärke und erst danach die Frequenz in Hinblick auf die Erwärmung angepasst werden.

Winkel zwischen magnetischer Vorzugsrichtung und Magnetfeld Der Winkel zwischen Magnetfeld und magnetischer Vorzugsrichtung sollte am besten 0° betragen. Je weiter sich dieser Winkel zwischen Ausrichtung der einfachen Achse und Magnetfeld schließt, desto stärker bewegt sich die Form der Hysteresefläche auf ein Quadrat zu [19]. Der theoretische Hintergrund hierzu ist in Kapitel 3.4 ausgeführt. Sind nun die NP anisotrop parallel bezüglich ihrer magnetischen Vorzugsachse im Werkstoff ausgerichtet, kann Gebrauch von dieser Ausrichtung gemacht und das Magnetfeld parallel dazu ausgelegt werden. Bei isotropen Verteilungen ist dies nicht möglich. So hat Usov [94] bei Nutzung der Anisotropie einen verdreifachten Wärmeeintrag bei Cobalt-Nanopartikeln im Vergleich zum isotropen Fall theoretisch berechnet. Bei unveränderten Partikeln und gleichem Füllgrad kann somit eine Verbesserung der Energieabsorption erreicht werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dieser Effekt auch praktisch nachgewiesen werden.

Form der Magnetfeldschwingung Schwingkreise, wie sie bei Frequenzen über 100 kHz eingesetzt werden, haben eine sinusförmige Schwingung. Diese werden in fast allen Anwendungen verwendet. Bei niedrigeren Frequenzen bis zu 100 kHz sind auch andere Wellenformen möglich. Dies sind meist dreieckige oder trapezförmige Schwingungen, die annähernd rechteckig werden können. Trapezförmige Schwingungen zeigten in Studien eine Erhöhung des Wärmeeintrags um bis zu 30 % [113], rechteckige von bis zu 50 % [114] im Vergleich zu Sinusschwingungen derselben Frequenz und Feldstärke. Hauptgrund ist die bei diesen Schwingungsformen konstantere Leistung multidisperser (verschieden großer) Partikel unterschiedlicher Anisotropien.

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

Koerzitivfeldstärke Die SAR ist direkt von der Koerzitivfeldstärke H_C abhängig und steigt mit dieser an [27]. Dies geschieht, da H_C in der Gleichung 2.11 im Faktor α_H steckt und somit die Form der Hysteresekurve mitbestimmt. Je größer H_C , desto größer α_H , desto größer die Hystereseffläche.

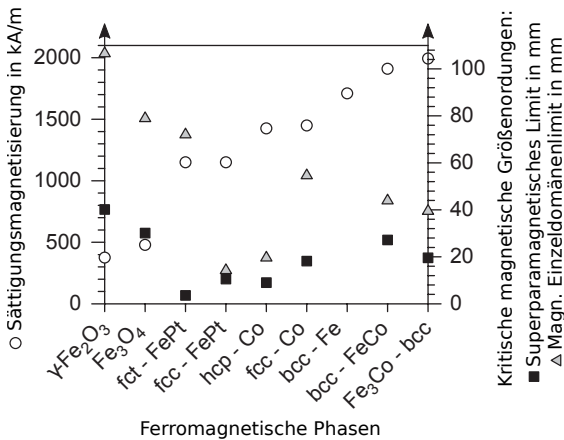


Abbildung 3.1: Zu sehen ist die Sättigungsmagnetisierung verschiedener Materialien (leere Kreise) [54]. Diese hat nach der Theorie der Hystereseverluste einen linearen Einfluss auf die SAR. Das superparamagnetische Limit und die Eindomänengrenze sind wichtige Kennwerte, um den Bereich der maximalen Hystereseverluste einzuschätzen.

Sättigungsmagnetisierung Die maximale SAR hängt direkt von der Sättigungsmagnetisierung M_S der Partikel ab (siehe Gleichung 2.11; [27]). Deshalb sollten solche Materialien bevorzugt untersucht und zur weiteren Verbesserung ausgewählt werden, die eine hohe Sättigungsmagnetisierung besitzen. Abbildung 3.1 zeigt die unterschiedliche Sättigungsmagnetisierung verschiedener Materialien. Wie auch andere Eigenschaften unterscheidet sich die Sättigungsmagnetisierung von NP von der des Vollmaterials – sie ist geringer als jene [68].

Kristallstruktur Die Kristallstruktur beeinflusst die Sättigungsmagnetisierung. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist, ergeben hexagonal dichteste Packung (hexagonal close

packed) (HCP), kubisch-flächenzentrierte (face-centered cubic) (FCC) und kubisch-raumzentrierte (body-centered cubic) (BCC)-Kristallstrukturen unterschiedliche Werte. Dies wird in den meisten Publikationen nicht behandelt, mag aber für unterschiedliche Ergebnisse bei anscheinend gleichen Materialien und Methoden verantwortlich sein.

Form der Hysteresekurve Der dimensionslose Faktor α_H beschreibt die Fläche der Hysteresekurve im Verhältnis zu einem Quadrat. Je mehr diese sich einem Quadrat bzw. Rechteck angleicht, desto größer ist ihre Fläche. Da die SAR direkt proportional zur Hystereseffläche ist (siehe Gleichung 2.2), erzeugt eine Material-Volumen-Kombination mit einer großen Hystereseffläche mehr Verlustleistung als z. B. rein superparamagnetische Partikel.

Viskosität des umgebenden Mediums / Immobilisierung Von den beiden Erwärmungsmechanismen nach Néel bzw. Brown kann nur die Erstere unabhängig vom umgebenden Medium wirken. Brownsche Verluste sind die Folge von mechanischen Bewegungen von Partikeln im umgebenden Medium. Sind die Partikel fest eingebunden, treten keine Brownschen Verluste auf. Da Brown-Relaxation zu höheren Wärmeverlusten in Partikelsystemen führt als Néel-Relaxation, ist die SAR in Fluiden höher als in Feststoffen [59]. Dabei tritt ein größerer Unterschied der Erwärmung zwischen beiden Mechanismen auf, je niedriger die Frequenz ist. Die Behauptung, oberhalb von 100 kHz würden Brownsche Verluste vernachlässigbar sein, da sie nur bei niedrigeren Frequenzen auftreten könnten, wurde unter anderem bei 600 kHz widerlegt [115]. Und selbst wenn bei höheren Frequenzen in Fluiden keine Brown-Relaxation mehr auftritt, kann durch die grundsätzliche Beweglichkeit der Partikel eine höhere Erwärmung als in Feststoffen auftreten, da sich die Partikel im Fluid parallel zum elektromagnetischen Wechselfeld ausrichten können, wodurch eine höhere Effektivität der Erwärmung erreicht wird, auch wenn diese schlussendlich durch Néel-Relaxation umgesetzt wird [59].

Alterung Speziell durch die in der Praxis schwer bis nicht vermeidbare Oxidation findet bei Nanopartikeln eine Alterung statt. Frisch synthetisierte Nanopartikel können aus Metallverbindungen bestehen, die noch nicht ihren in der Umwelt energetisch günstigsten Zustand erreicht haben. Nach einer gewissen Zeit der Lagerung an Luft [116] werden diese Partikel zum energetisch günstigsten Zustand oxidieren. Somit ist nicht zu erwarten, dass rein metallische, oxidierbare Verbindungen wirtschaftlich verarbeitet

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

werden können, da diese unter Sauerstoffausschluss verarbeiten werden müssten. Deshalb gelten hochreaktive reinmetallische Nanopartikel als Gefahrstoff, da sie sich bei Kontakt mit Sauerstoff durch die Reaktion stark erwärmen. Somit sind im Rahmen einer wirtschaftlich umsetzbaren Nutzung nur metallische Oxidverbindungen zu verwenden. Doch selbst diese oxidieren, wodurch kaum gleichbleibende Eigenschaften innerhalb der ersten 24 h nach erstem Kontakt mit Sauerstoff zu erwarten sind. So zeigen Magnetitpartikel (Fe_3O_4) eine Reaktion an Luft, wodurch der Sauerstoffanteil zunimmt und verstärkt Maghemitanteile (Fe_2O_3) in den Nanopartikeln vorliegen. Die stärkste Oxidation tritt hierbei während der ersten 12 Stunden auf [117, 118]. Eine Hülle um die Nanopartikel mag eine Oxidation verlangsamen, indem sie den Sauerstoff vom Partikel trennt. Ob eine Hülle tatsächlich die Oxidation ausreichend unterbinden kann, gilt es zu untersuchen.

Fremdatome Bedingt durch die Synthetisierung können in den Partikeln ungewollte Fremdatome vorhanden sein, die auch einen relevanten zweistelligen Masseprozentanteil besitzen können ($\sim 50\%$ bei [116]). Zudem können durch Oxidation Sauerstoffatome anbinden, die die Eigenschaften stark beeinflussen (siehe Alterung).

Agglomerierung Agglomerierung beeinflusst Brownsche Verluste durch den veränderten hydrodynamischen Durchmesser [119]. Dies ist für Feststoffe nicht relevant. Bei auftretender Agglomerierung können allerdings verstärkt magnetische Wechselwirkungen auftreten (siehe „Magnetische Interaktionen zwischen Partikeln“), die den Wärmeeintrag auch bei Néel-Relaxation beeinflussen und ganze Rechenmodelle ungültig machen können. Dispersionen werden instabil, wenn die Dipol-Dipol-Energie das Fünffache der thermischen Energie übersteigt. Mit einer Hülle von einigen Nanometern passiert dies z. B. bei Durchmessern größer als 12 nm für Eisen und 25 nm für Ferrite [19]. Also neigen größere Nanopartikel eher zur Clusterbildung als kleinere. Dies ist ein Problem, das schon in der Herstellung und Verarbeitung berücksichtigt werden muss. Durch gleichmäßiges negatives Laden können die Partikel gegenseitig elektrostatische Abstoßungskräfte entwickeln, wodurch die Bildung von Clustern reduziert werden kann. Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung von Agglomeraten ist die Beschichtung bzw. Funktionalisierung der Oberflächen mit Stoffen wie Polymeren und Silikaten, die geringere Anziehungskräfte gegeneinander aufweisen als es die blanken Oberflächen tun [21].

Magnetische Interaktionen zwischen Partikeln Magnetische Interaktionen sind bei Nanopartikeln meist **DDWW** und verändern die Reaktion von **NP** auf Wechselmagnetfelder. Grundsätzlich reduzieren diese die **SAR**. Da diese Kräfte nicht in ihrer Gesamtheit ermittelt werden können, kann das tatsächliche Verhalten der **NP** schlecht vorausgesagt werden, wodurch wiederum eine Auslegung des Wärmeeintrags kaum möglich ist. **DDWW** sind stark von der Partikelkonzentration abhängig, wodurch auch die **SAR** von der Konzentration abhängt. Eine geeignete Konzentration zum Erreichen einer hohen **SAR** ist abhängig von verschiedenen Faktoren und wurde in numerischen Simulationen zwischen vier und sechs Volumenprozent als optimal ermittelt [57]. Darauf Bezug nehmende Berechnungen fanden eine geringere notwendige Anregungsfeldstärke für einen Wärmeeintrag bei höheren Partikelkonzentrationen, wobei nur ein geringer Einfluss der Konzentration bei Feldstärken unterhalb der Koerzitivfeldstärke H_C auftrat. Dagegen ergab sich eine niedrigere **SAR** für höhere Konzentrationen, wenn die Feldstärke im Bereich unterhalb der Anisotropiefeldstärke der Partikel H_a lag [102]. **Fe-NPs** mit einer Größe von 75 nm und einer MgO-Hülle bestätigten in Versuchen diese Verringerung der **SAR** bei zunehmender Partikelkonzentration. Sättigung der **SAR**, also die maximal mögliche **SAR** in Abhängigkeit von der Feldstärke, trat bei diesen Konzentrationen erst bei höheren Feldstärken auf, als dies bei niedrigeren Konzentrationen der Fall war. Die Sättigungs-**SAR** war aber bei allen Konzentrationen gleich.

Urtizberea et al. [120] fanden ebenfalls eine geringere **SAR** bei höheren Konzentrationen. Sie konnten dies allerdings nicht auf **DDWW** zurückführen. Trotz des Fehlens einer kompletten theoretischen Beschreibung konnten sie eine Verkürzung der Néel-Reaktionszeit feststellen, die in einer höheren optimalen Frequenz bei höheren Konzentrationen mündet und damit zu einem geringeren Wärmeeintrag bei gleichbleibend niedrigerer Frequenz.

Agglomeration kann die **SAR** auch erhöhen, wie Eggeman et al. [15] zeigten. Allerdings wurde bei Frequenzen unter 100 kHz gemessen, die zu niedrig für die kleinen Referenzpartikel (9 nm bis 10 nm) sind und bei denen Brownsche Verluste nicht ausgeschlossen werden können – speziell nach Bildung von Aggregaten. Der Mindestabstand zwischen den magnetischen Kernen kann durch eine Hülle eingestellt werden. Die Agglomerationsneigung kann durch die Wahl des Mantelmaterials beeinflusst werden.

Synthetisierung Unterschiedliche Synthetisierungen führen zu unterschiedlichen Formen, Anisotropien, Mikrostrukturen und beeinflussen auch den Anteil der oxidierten

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

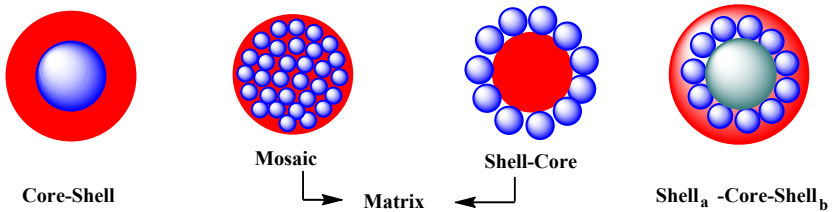


Abbildung 3.2: Bei der Synthesisierung können in Kombination mit einem zweiten Material unterschiedliche Formen von Partikeln erzeugt werden [21]. Das magnetische Teilchen wird dabei mit einer anorganischen oder organischen Matrix bzw. Hülle verbunden. Es kann auch ganz auf eine Hülle verzichtet werden.

Moleküle [40]. So können Partikel gleichen Materials und gleichen Volumens unterschiedliche Verlustleistungen erzeugen. Auch kann die Struktur des Nanopartikels in Verbindung mit einem zweiten Hüllenmaterial verändert werden. Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, können verschiedene Strukturen geschaffen werden, die in den jeweiligen Anwendungsfeldern begründet sind [21]. Im Rahmen dieser Arbeit werden, falls nicht anders beschrieben, blanke Partikel verwendet.

Partikelkonzentration Je höher die Partikelkonzentration im Werkstoff, desto größer ist die relative Masse der Partikel und somit der Wärmeeintrag bei gleichbleibender SAR. Dies ist experimentell bestätigt [15]. Allerdings besteht die Gefahr der Partikel-Interaktion, die die SAR senken kann und somit den positiven Effekt teilweise oder bei hohen Konzentrationen ganz kompensiert. Hierbei entstehen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die das magnetische Umpolen der Partikel verlangsamen. Versuche zeigten keine Verdopplung des Wärmeeintrags bei der Verdopplung der Konzentration von 10 % auf 20 % [1].

Verteilung im Material Nur wenn die NP gleichmäßig im Material verteilt sind, kann eine homogene Erwärmung erreicht werden. Vor allem ein Absinken der Partikel durch die Schwerkraft kann zu lokal unterschiedlichen Konzentrationen im Bauteil führen, die meist ungewollt ist.

Zweites Magnetfeld rechtwinklig zur Hauptmagnetfeldrichtung Chen et al. [121] untersuchten Fe_3O_4 -Partikel zweier Größen (8,8 nm und 13,5 nm). Aggregiert in einer Salzlösung zeigten die Partikel bei 200 kHz und 3,3 kA/m eine größere SAR, wenn ein zweites Wechsellmagnetfeld rechtwinklig zum ersten zugeschaltet wurde. Verglichen mit einem unidirektionalen Feld der gleichen effektiven Stärke zeigten immerhin noch die größeren Partikel einen stärkeren Wärmeeintrag. Dies deutet auf eine partikelgrößenabhängige Wirkung eines zweiten Feldes hin.

Auch ein relativ schwaches statisches Magnetfeld (z. B. 800 A/m) rechtwinklig zum Wechsellmagnetfeld erhöhte die Verlustleistung in einer experimentellen Studie [47]. Die Wirkung nahm bei steigender Stärke des Wechsellmagnetfelds ab. Diese Wirkung beruhte auf dem gleichen Effekt wie die Erhöhung der SAR durch den Ersatz einer Sinusschwingung durch eine rechteckige Schwingung und trat deshalb nur bei Sinusschwingungen auf. Somit hat ein statisches Feld zusätzlich zu einer rechtwinkligen Schwingung keinen Vorteil im Gegensatz zu einer Sinusschwingung [113].

Hülle Eine Hülle um ein Partikel hat sowohl einen chemischen als auch einen physikalischen Einfluss. Das Oberflächenmaterial beeinflusst die Funktionalität und damit auch, wie sich die NP im Verhältnis zur Umgebung verhalten – ob sie z. B. an die Polymere anbinden. Die Dicke der Hülle beeinflusst den minimalen magnetischen Abstand der Kerne und somit deren Wechselwirkungen, sowie die Wärmeleitung in das Material. Je dicker die Hülle, desto größer ist die thermische Barriere bezogen auf den Wärmeeintrag in das umgebende Medium, womit die Effektivität des Wärmeeintrags reduziert wird [61]. Die Hülle beeinflusst über Wechselwirkung mit anderen Partikelhüllen die Tendenz der NP, Agglomerate zu bilden. Des Weiteren legt die Hülle den hydrodynamischen Durchmesser fest und beeinflusst so in Fluiden den Anteil der Brownschen Verluste [60]. Das Material einer Hülle sollte so gewählt werden, dass sie bei den Einsatztemperaturen noch stabil ist.

Dämpfungskonstante Die dimensionslose Dämpfungskonstante $\alpha = \gamma\eta M_S$ ist vom gyromagnetischen Verhältnis γ , der magnetischen Viskosität η und der Sättigungsmagnetisierung M_S abhängig [122]. Sie befindet sich für gewöhnlich in der Größenordnung $\alpha = 0,1 - 1,0$. Der größte Wärmeeintrag kann bei einer Dämpfungskonstante von $\alpha = 1$ erreicht werden. Allerdings kann sie zum aktuellen Zeitpunkt nicht eindeutig quantitativ ermittelt werden. Für Anregungsfrequenzen, die viel kleiner als die

Resonanzfrequenzen sind ($f \ll f_{res}$), spielt diese Dämpfungskonstante keine relevante Rolle [94].

3.1.2 Einordnung der Parameter

In diesem Unterkapitel wird eine Einordnung der Partikelparameter durchgeführt, wie sie entsprechend ihrer Auswirkungen in einem kommerziellen Einsatz aus Sicht des Anwenders berücksichtigt werden sollen und können. Diese Einteilung beruht auf den im vorangegangenen Unterkapitel beschriebenen Erkenntnissen und führt schließlich zu einer Auswahl von Parametern, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit untersucht werden.

Nach aktuellem Stand nicht beeinflussbar Die **Form** von Nanopartikeln kann zwar im Labormaßstab sehr unterschiedlich gestaltet werden (längliche, würfelförmige, platte oder oktaederförmige Strukturen sind möglich [123, 65, 124]). Kommerziell sind derartige Formen aber nach aktuellem Stand nicht erhältlich. Bei allen angefragten Firmen konnten keine Abweichungen von der Kugelform angeboten werden, selbst wenn nur eine leicht elliptische Streckung der Partikel gewünscht war. Dementsprechend lässt sich auch die **Anisotropie** über die Form nicht beeinflussen. Überhaupt lassen sich selbst bei kundenspezifischen Synthesen nur sehr eingeschränkt genauere Vorgaben machen. Weder über die **Synthetisierungsart** noch über die **Kristallstruktur** können hierbei Vorgaben gemacht werden. Weitere Parameter sind abhängig von anderen Einflussgrößen. So sind **Koerzitivfeldstärke**, **Sättigungsmagnetisierung**, **Dämpfungs-koeffizient**, **Remanenzmagnetisierung** und **Form der Hysteresekurve** abhängig von Material, Größe und Form der Partikel und lassen sich nicht unabhängig von diesen einstellen. Auch die **Curie-Temperatur** ist abhängig von Material und Größe der Partikel und entzieht sich hiermit der direkten Einflussnahme. Zudem ist es vor allem Ziel dieser Arbeit, einen möglichst hohen Wärmeeintrag zu erreichen, weshalb eine Einschränkung der Erwärmung durch geschicktes Wählen der Curie-Temperatur bei einer Zieltemperatur auch nicht der Intention dieser Arbeit entspricht.

Durch Randbedingungen festgelegt Die partikelumgebenden Medien sollen Kunststoffe sein, da diese Stoffe selbst keine Reaktion auf ein elektromagnetisches Wechselfeld zeigen und sie in einer flüssigen Phase vorliegen können, um in

ihnen Nanopartikel dispergieren zu können (als Schmelzkunststoff oder noch nicht polymerisierte Monomere). Die Berechnung des auftretenden Wärmemechanismus in einem umgebenden Medium mit einer **Viskosität** eines Polymers in Schmelze ist in Kapitel 2.4.4 ausgeführt. Somit sollten reproduzierbare Versuche dieser Arbeit im Feststoff vorgenommen werden, damit der Wärmemechanismus sicher auf Néel eingegrenzt werden kann. Die **Form der Magnetfeldschwingung** ist abhängig von der Bauart der Generatoren (siehe Kapitel 2.2). Generatoren mit einer Frequenz oberhalb von 100 kHz sind nach Wissen des Autors stets Schwingkreise, welche ein sinusförmiges elektromagnetisches Wechselfeld produzieren. Da in dieser Arbeit für eine ausreichende Erwärmung Frequenzen größer als 100 kHz untersucht werden sollen, werden die Untersuchungen mit einer Sinusschwingung durchgeführt. Die **Temperatur** ist durch Start- und Zieltemperatur gegeben. Diese liegen zwischen Raumtemperatur (circa 20 °C \approx 293 K) und knapp über der Schmelztemperatur von Polyamid 6 (PA6) (circa 240 °C \approx 513 K). In diesem Bereich werden die Versuche durchgeführt. Die elektromagnetische Spule zur induktiven Erwärmung sollte möglichst nahe an das Zielgebiet gebracht werden. Hierfür umhüllt oder deckt es das Zielgebiet ab. Dadurch wird der Raum in diesem Bereich begrenzt, und ein **zweites, statisches Magnetfeld** kann nicht mehr nahe an das Zielgebiet gebracht werden. Deshalb wird diese Einflussgröße im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Durch klare Datenlage vorgegeben Einige Parameter sollten im Rahmen der Qualitätssicherung vorgegeben sein. Hierzu gehört die **Größenverteilung** der Nanopartikel. Generell ist die Erwärmbarkeit der NP abhängig von deren Größe. Für diese gibt es einen Wert, der gute Heizraten verspricht. Um diesen gewählten Wert dann auch zu nutzen, sollte die Größenverteilung möglichst eng sein – monodisperse Partikel sind also stets anzustreben. NP sollten reproduzierbar mit einer hohen Qualität hergestellt werden, um einen sicheren industriellen Heizprozess umsetzen zu können. Deshalb sollten sie möglichst rein sein und kaum **Fremdatome** besitzen. In gleicher Weise sollte auch die Verarbeitung der NP durchgeführt werden, um eine konstante Qualität zu gewährleisten. Hierfür sollte eine gute **Verteilung im Material** erreicht werden sowie nur geringe oder gar keine **Agglomeration** der Partikel. Dies führt letztendlich auch dazu, dass die **magnetische Interaktion zwischen den Nanopartikeln** reduziert wird und gleichmäßig über das Material auftritt.

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

Im Folgenden zu untersuchende Parameter **Material** und **Größe** sind die beiden Hauptparameter, nach denen Hersteller Nanopartikel produzieren. Deshalb werden in dieser Arbeit verschiedene Materialien und bei einem dieser Materialien auch verschiedene Größen getestet. Eine Zielaussage zu diesen beiden Punkten definiert bei den Produzenten zusammen mit der **Hülle** den Partikel. Auf die Hülle soll teils ganz verzichtet werden, teils soll eine Hülle Verwendung finden, um den Schutz vor Alterung der Partikel durch die Hülle zu untersuchen. Somit wird auch gleich die **Alterung** der Partikel untersucht. Bezüglich der Eigenschaften der Hülle, sollte diese so dünn wie möglich ausgeführt werden, ohne an Dichte gegenüber Sauerstoff einzubüßen [61]. Da die Alterung hauptsächlich in den ersten 12 Stunden vonstatten geht und die Verarbeitung mit den Untersuchungen der Erwärmungsraten stets länger dauert, werden bei Partikeln ohne Hülle stets gealterte Partikel getestet [117], während die Hülle eine Oxidation verlangsamt, sodass mit einer solchen die Partikel womöglich ungealtert oder in einem Zustand geringer Alterung getestet werden. Es wird untersucht, wie sich eine Hülle auswirkt. Je nachdem, wie viel Wärme in das Bauteil gebracht werden soll, kann man den Füllgrad der Partikel anpassen. Auch aus Kostengründen sollte die Menge der zugeführten NP gering gehalten werden, weswegen die Effekte einer Veränderung dieser Menge bekannt sein müssen, um den Prozess auszulegen. Dementsprechend soll der Einfluss der **Partikelkonzentration** untersucht werden. Der **Winkel zwischen Magnetfeld und der magnetischen Vorzugsrichtung** der Partikel prägt in der Theorie deutlich die Erwärmung der Partikel (siehe Kapitel 3.4). Allerdings ist fraglich, wie dieser Effekt genutzt werden kann. Es wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht, inwieweit durch die Anwendung von statischen, gradientenfreien oder -armen magnetischen Feldern noch in der flüssigen Phase des Kunststoffes vor dem eigentlichen Prozess der Erwärmung die Partikel ausgerichtet werden können. Schließlich sollen noch die eigentlichen Induktionsparameter **Frequenz** und **Feldstärke** untersucht werden, die anlagenseitig für den Erwärmungsprozess zu wählen sind.

3.2 Wärmeleitung in mit Nanopartikeln dotiertem Material

Ein Nanopartikel besitzt grundsätzlich eine konstante Temperatur über sein gesamtes Volumen. Da die freie Weglänge eines Phonons durch die metallische Struktur größer ist als die Geometrie des Partikels, kann kein Wärmefluss innerhalb des Partikels beschrieben werden. Ersteres führt zudem zu einem häufigen streuen der Phononen an

der Partikelwand, wodurch der konduktive Oberflächenwiderstand im Vergleich zum Vollmaterial erhöht wird [125].

Unter der Voraussetzung, dass der Abstand zwischen zwei Nanopartikeln maximal einigen Durchmessern entspricht, basiert Wärmeleitung zwischen diesen NP zum großen Teil auf der Interaktion zwischen ihren magnetischen Dipolen in Abhängigkeit vom Abstand [126]. Auch Coulomb-Wechselwirkungen reduzieren den Wärmewiderstand zwischen Partikeln bei geringen Abständen von ≤ 10 nm [127]. Dementsprechend hängt die Wärmeleitung nicht direkt proportional mit dem Abstand der Partikel zusammen. Allerdings werden diese geringen Abstände nur bei großen Partikelkonzentrationen oder bei Agglomeraten erreicht.

3.2.1 Berechnung entsprechend der Literatur

Die Erwärmung, die durch ein einzelnes Nanopartikel generiert wird, ist nicht messbar, da es an einem Partikel nur sehr geringe Überhitzungen im nanoKelvin-Bereich gibt. Selbst unter extremen Bedingungen ($SAR = 1230$ W/g, $r_p = 50$ nm) ergibt sich eine Überhitzung von nur 0,1 mK [128]. Für ein Nanopartikel gilt hierbei für die Zeit, die ein einzelnes Partikel benötigt, um in den stationären Bereich zu kommen: $t_{nano} = r_p^2/D$, mit dem Partikelradius r_p und der Diffusionskonstanten D des umgebenden Mediums. Bei PA6 liegt letztere bei $1,59 \cdot 10^{-7}$ m²/s (PA6-Kügelchen [129]). Selbst bei großen NP von 100 nm ergibt sich t_{nano} zu circa 60 ns [128]. Um den Temperaturgradienten von einem Punkt – mit dem Abstand r zur Oberfläche – zur Unendlichkeit zu berechnen, gibt es eine analytische Näherungslösung [128]:

$$\Delta T = \frac{dQ/dt}{4\pi r \lambda} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_p}{2\sqrt{at}} \right) - \exp \left(\frac{r - r_p}{r_p} + \frac{at}{r_p^2} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_p}{2\sqrt{at}} + \frac{\sqrt{at}}{r_p} \right) \right] \quad (3.2)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit λ und dem Partikeldurchmesser r_p , dem thermischen Diffusionskoeffizienten a , der Zeit t , sowie dem Wärmeeintrag $\frac{dQ}{dt}$. Für den statischen Gradienten von der Oberfläche zum Unendlichen ergibt sich damit:

$$\Delta T = \frac{dQ/dt}{4\pi \lambda r_p}. \quad (3.3)$$

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

Unter der Annahme eines Wärmeeintrags von 500 W/g, einem Partikelradius von 20 nm und allgemeinen Werten für das Eisenoxid Maghemit ergibt sich ein stationärer Gradient ausgehend von der Oberfläche von $1,16 \cdot 10^{-6}$ K (siehe Abbildung 3.3).

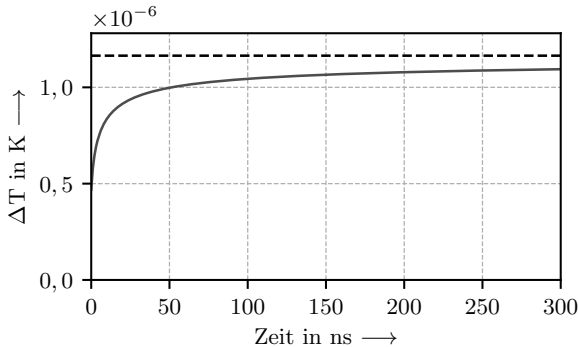


Abbildung 3.3: Zu sehen ist die Entwicklung des Temperaturgradienten von der Oberfläche eines Nanopartikels ($r=20$ nm) zur Unendlichkeit bei einem Wärmeeintrag von 500 W/g. Die gestrichelte Linie stellt den stationären Zustand dar. Somit kann ausgeschlossen werden, dass einzelne NP zu thermischen Schäden in der Matrix führen.

Somit ist die Gesamterwärmung des Materials weder abhängig von einzelnen NP, noch von deren Wärmekapazität. Die Erwärmung wird dominiert von der Überlagerung der Erwärmung von vielen NP (Größenordnung $\sim 2,2 \cdot 10^{11}/\text{mm}^3$ bei $r_p = 20$ nm und 5 m% NP). Somit kann die Erwärmung makroskopisch und als konstant über ein Volumen betrachtet werden, das viel größer ist als das von Nanopartikeln ($V \gtrsim 10^3 V_{NP}$; nach [130]) – unter der Voraussetzung, dass die Partikel optimal verteilt sind und keine Agglomerate auftreten. Trotzdem kann natürlich das einzelne Nanopartikel in der theoretischen Betrachtung optimiert werden, um einen erhöhten Gesamtwärmeeintrag zu erreichen.

Bei konservativen Berechnungen im Bereich der Hyperthermie (Medizintechnik), bei der nur geringe Temperatursteigerungen von ca. $\Delta T = 6$ K erreicht werden müssen, wird davon ausgegangen, dass eine zu erwärmende Region mindestens einen Querschnitt von 1,1 mm benötigt, um diese Erwärmung zu erreichen [131]. Bei dünnen FVW-Platten wird das zumindest in der Dicke des Bauteils oft nicht erreicht. Allerdings sind die Randbedingungen im Bereich der Hyperthermie bezüglich Wärmeleitung, Partikelkonzentration und Anregungsparameter nicht mit der hier behandelten maschi-

nenbaulichen Anwendung zu vergleichen, da bei letzterer höhere Konzentrationen und Energieeinbringung genutzt werden. Dennoch wurde auch bei Festkörpern mit Konzentrationen zwischen 5 m% und 10 m% Nanopartikel eine starke Abhängigkeit von Aufwärmverhalten und Oberflächen-Volumen-Verhältnis nachgewiesen [98].

3.2.2 Vereinfachtes, eigenes Modell

Wenn Partikel stärker agglomerieren und die oben erwähnten Modelle nicht mehr zutreffen, kann ein herkömmlicher, stationärer Ansatz einen Eindruck über die Wärmeleitung im dotierten System geben. Die stationäre Endtemperaturverteilung ergibt hierfür den maximalen Temperaturunterschied zwischen einem Partikel und seiner Umgebung. Die Differentialgleichung von Laplace liefert den Ansatz für das resultierende Temperaturfeld eines einzelnen Partikels mit innerer Wärmequelle:

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} + \frac{\dot{\omega}}{\lambda} = 0. \quad (3.4)$$

Wenn ein einzelnes Partikel in einem Kunststoffbauteil (Polyamid) der Dicke 2 mm mit einer gleichmäßigen Wärmeverteilung modelliert wird, kann die Umgebung als Kugelschale beschrieben werden, da die Temperatur nur vom Radius (ausgehend vom Zentrum) des Partikels abhängt. Im stationären Zustand muss dabei die über die Partikeloberfläche abgegebene Wärme der im Partikel erzeugten Wärme entsprechen. Damit ergibt sich aus obiger Gleichung für die Wärmeflussdichte \dot{q} im Kunststoff an der Partikeloberfläche ($r = R$):

$$\dot{q}|_{r=R} = -\lambda \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R} = \frac{\lambda}{R^2} \frac{T_R - T_\infty}{\frac{1}{R} - \frac{1}{r_\infty}} = \frac{\text{SAR} \cdot \rho_{NP} V_{NP}}{A_{NP}} \quad (3.5)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit λ des PA, dem Umgebungsradius r_∞ und der Umgebungstemperatur T_∞ , sowie der Dichte ρ_{NP} , dem Volumen V_{NP} und der Oberfläche A_{NP} des Magnetit-Nanopartikels. Durch Umformen und Kürzen ergibt sich dann die Temperatur an der Partikeloberfläche zu:

$$T_R = \frac{1}{3} \text{SAR} \cdot \rho_{NP} R \frac{R^2}{\lambda} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_\infty} \right) + T_\infty \quad (3.6)$$

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

Nimmt man den mittleren Wärmeleitkoeffizienten von PA6 mit $0,27 \text{ W}/(\text{K m})$ [132], den Partikeldurchmesser von 250 nm und den PA-Radius von 1 mm , so ergibt sich bei einer SAR von 500 W/g eine Temperaturüberhöhung der Partikelaußenhülle von $50,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}$ gegenüber der Umgebungstemperatur. Ein einzelnes Nanopartikel mit einem Radius von 20 nm hat eine erhöhte Temperatur im Vergleich zur Umwelt von $1,28 \cdot 10^{-6} \text{ K}$. Somit erwärmt sich das Partikel in der Berechnung nach klassischer Wärmetransporttheorie ähnlich wie im Ansatz nach Koblinski et al. [128] kaum.

Die Erwärmung eines einzelnen Partikels kann nicht experimentell nachgewiesen werden, da ein einzelnes Nanopartikel wegen seiner Größe nur sehr schwer handhabbar ist und eine Temperaturerfassung auf einem geometrisch so beschränkten Bereich nicht durchgeführt werden kann. Trotz der geringen Temperaturentwicklung eines einzelnen Partikels gibt es dennoch eine Erwärmung im Material. Dies geschieht, da bei der Verwendung von Nanopartikeln sehr viele Partikel genutzt werden, eine sehr hohe Oberfläche für den Wärmeübergang von Nanopartikel zu Kunststoff vorhanden ist und gleichzeitig die Wärmetransportwege sehr kurz sind. In einem PA6-Bauteil mit 1 cm^3 befinden sich entsprechend einer Dispergiermenge von 5 m\% NP unter der Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichten bei einem Partikeldurchmesser von 20 nm insgesamt $2,33 \cdot 10^{17}$ Nanopartikel. Diese große Menge an Partikeln sorgt dafür, dass aus dem geringen Wärmeeintrag pro Partikel ein messbarer Temperaturanstieg im Bauteil erreicht wird.

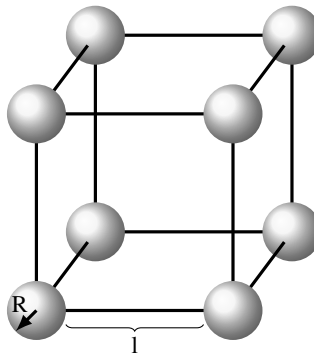


Abbildung 3.4: Kubisch primitives Gittersystem zur Ermittlung der Gitterkantenlänge

Auch die Wärmeleitung wird durch die kurzen Leitungswege geprägt: In einem mit 5 Masseprozent Magnetit (Fe_3O_4) dotierten Polyamid sind unter Berücksichtigung

der unterschiedlichen Dichten 1,15 Volumenprozent Partikel dispergiert. Bei diesem Füllgrad und einem Kugelradius von 20 nm beträgt die Kantenlänge eines kubisch primitiven Gitters (Abbildung 3.4) 143 nm. Der maximale Wärmeleitweg beschränkt sich in diesem idealisiert angenommenen Modell auf die Hälfte der Raumdiagonalen abzüglich des Kugelradius und ergibt sich zu 123 nm. Bei Partikeln mit einem Durchmesser von 250 nm vergrößert sich dieser Wert auf 768 nm. Gleichzeitig verringert sich die Kontaktfläche zwischen Partikel und Kunststoff. Dies zeigt einerseits, dass bei kleinen Durchmessern weder relevante Temperaturunterschiede im zu erwärmenden Kunststoff zu erwarten sind, noch Beschädigungen der Polymere auftreten können. Andererseits nehmen die Distanzen der Wärmeleitung mit vergrößerten Durchmessern stark zu, ebenso wie dies mit den Partikelvolumina geschieht. Im Definitionsbereich der Nanopartikel < 100 nm stellt dies kein Problem dar. Auf gute Dispersion ist dennoch zu achten, um große Agglomerate zu vermeiden.

	R = 20 nm	R = 125 nm
max. Wärmeleitungslänge kub. prim.	123 nm	768 nm
Temperaturunterschied zur Umgebung	$1,28 \cdot 10^{-6}$ K	$50,1 \cdot 10^{-6}$ K
Oberflächen-Volumen-Verhältnis	0,15/m	0,024/m

Tabelle 3.1: Der Partikelradius hat einen starken Einfluss auf die Wärmeübertragung. Zu sehen ist der Vergleich der Wärmeleitungseigenschaften zweier sphärischer Partikel unterschiedlicher Radien.

3.3 Berechnungsmodelle zur Erwärmung von Nanopartikeln

„Alle Verluste sind stets ‚Hystereseverluste‘ insofern als sie einfach durch die Fläche der Hystereseurve gegeben sind“. Diese Aussage von Carrey et al. [4] in Bezug auf Nanopartikel in elektromagnetischen Wechselfeldern – unabhängig davon, in welchem physikalischen Regime diese liegen – verdeutlicht, was bei der Optimierung des Wärmeintrags zentral ist: die Hystereseffläche. Dies bestätigt auch die Definition der SAR in Abschnitt 2.4. Im Weiteren wird zuerst eine Einordnung der Gültigkeit und Sinnhaftigkeit verschiedener Rechenmodelle in Bezug auf die maschinenbauliche Anwendung im Temperaturbereich von 0 °C bis 250 °C (≈ 273 K bis 523 K) gegeben. Im Anschluss werden verschiedene in wissenschaftlichen Fachjournalen diskutierte Ansätze dargestellt,

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

die zeigen, wie möglichst hohe Wärmeverluste basierend auf theoretischen Vorarbeiten erzielt werden können. Im letzten Unterkapitel werden die Ansätze vergleichend diskutiert.

In der Literatur werden verschiedene Ansätze vorgestellt. Es existieren auch Veröffentlichungen, die einige Ansätze verbinden. Allerdings gibt es nach Wissen des Autors keine Veröffentlichung, die einen gesamten Überblick über verschiedene Berechnungsmethoden gibt und sie praxisnah für den maschinenbaulichen Anwendungsbereich aufbereitet. So werden immer wieder theoretische Beispiele bei null Kelvin behandelt oder für komplett parallel ausgerichtete Nanopartikel. Dies ist für den technischen Einsatz, wie er im Rahmen dieser Arbeit behandelt wird, ungenügend. Dieses Kapitel versucht eine Übersicht über verschiedene Berechnungsmöglichkeiten zu geben, sie nach Gültigkeit zu sortieren und für den praktischen Anwendungsfall eine schnelle und dennoch strukturierte Herangehensweise zu ermöglichen. Schließlich werden die Grenzen dieser Modelle aufgezeigt und der theoretische Hintergrund der später praktisch durchgeführten Partikelausrichtung gegeben.

3.3.1 Gültigkeit verschiedener Rechenmodelle

Nanopartikel haben, wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert, Abmessungen von wenigen Nanometern bis zu 100 Nanometer. In diesem Bereich ändert sich der Magnetismus der Partikel in Abhängigkeit von der Abmessung stark. Eine schematische Zeichnung des im Folgenden beschriebenen Verhaltens zeigt Abbildung 3.5 [4]. Wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, haben Nanopartikel von wenigen Nanometern eine einzige magnetische Domäne, die durch thermische Anregung eine statistische Orientierung annimmt. Diese Partikel sind superparamagnetisch, da ihre Magnetisierung allein durch die Temperatur ohne externe Anregung drehen kann. Die Eigenschaften dieser Nanopartikel können durch Gleichgewichtsfunktionen berechnet werden. Allerdings haben diese Partikel nur eine sehr geringe Koerzitivfeldstärke, und somit besitzen deren Hysteresekurven nur eine geringe Fläche, weshalb sie für den Wärmeeintrag nicht geeignet sind. Mit steigendem Volumen geht das immer noch eindomänige Partikel von einer statistischen in eine teilweise gerichtete Magnetisierung über. Der Punkt, ab dem dies passiert und sich somit die Hysteresekurve öffnet, wird durch den dimensionslosen Parameter κ festgelegt. Der Übergang liegt bei $\kappa < 1,6$ [18] mit

$$\kappa = \frac{k_B T}{K_{eff} V} \ln \left(\frac{k_B T}{4 \mu_0 M_S V H f \tau_0} \right) \quad (3.7)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B , der Temperatur T , der effektiven Anisotropie K_{eff} und Volumen V des Partikels, der magnetischen Feldkonstante μ_0 , der Sättigungsmagnetisierung M_S , dem Frequenzfaktor τ_0 und den Anregungsparametern Feldstärke H und Frequenz f des elektromagnetischen Wechselfelds.

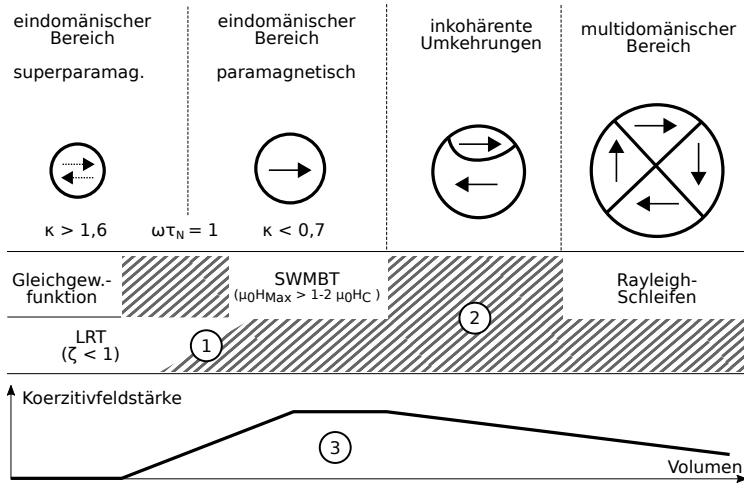


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Entwicklung magnetischer Eigenschaften von Nanopartikeln abhängig vom Volumen (nach [4]); Nanopartikel gehen bei zunehmender Größe von einem superparamagnetischen eindomänischen Zustand über einen gerichteten eindomänischen Zustand in einen Zustand mit mehreren Domänen über. Die analytischen Ansätze zur Berechnung haben jeweils nur eine Gültigkeit für einen eingeschränkten Bereich. Es gilt zu beachten: (1) Die Gültigkeit der LRT nimmt mit zunehmendem Partikelvolumen ab; (2) Wenn inkohärente Ummagnetisierungen stattfinden, kann das Partikel nicht analytisch beschrieben werden; (3) Die Koerzitivfeldstärke hat gekoppelt an die magnetischen Zustände ebenfalls eine Abhängigkeit vom Volumen.

Bis zu diesem Übergang ist die „Linear Response“-Theorie (LRT) gültig und verliert dann nach und nach ihre Gültigkeit. Je nach Anspruch an die Genauigkeit des Ergebnisses kann sie dann noch verwendet werden. Die LRT ist gültig für $\xi \ll 1$ und eingeschränkt gültig für $\xi < 1$, mit der normalisierten Feldstärke

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

$$\xi = \frac{\mu_0 M_S V H_{max}}{k_B T}. \quad (3.8)$$

Dementsprechend gilt sie bei niedrigen Feldstärken oder hoher magnetischer Anisotropie der Partikel. Da es einige recht einfache analytische Ansätze gibt, die auf der LRT basieren, wird sie häufig verwendet. Dies ist auch in eingeschränktem Rahmen zulässig. Dabei sollte allerdings stets eine Überprüfung der Rechtmäßigkeit des Ansatzes durchgeführt und die möglichen Abweichungen klar dargestellt werden. Der maximale Wärmeeintrag kann in diesem Bereich liegen, muss es aber nicht. Je größer das Partikel ist, desto kleiner muss das applizierte Feld sein, um die Gültigkeit zu gewährleisten. Dies widerspricht allerdings der praktischen Notwendigkeit, mit höherer Partikelgröße die Feldstärke zu erhöhen, um einen Wärmeeintrag zu bewirken.

Der Punkt, bei dem das superparamagnetische in ein ferromagnetisches Partikel übergeht, ist frequenzabhängig und wird mit $\omega\tau_N = 1$ angegeben. Wird dieses Produkt größer als eins, ist das Material ferromagnetisch. Somit hat der Magnetismus keine reine Material- oder Größenabhängigkeit, sondern ist auch abhängig vom applizierten Wechselfeld.

Modell	Bedingung	Relevant
Gleichgewichtsfunktionen	$\kappa > 1,6$	✗
LRT	$\xi < 1$	(✓)
SWMBT	$\kappa < 0,7$ & $\mu_0 H_{max} > 2\mu_0 H_C$	✓
Rayleigh-Schleifen	multidomänisch	✗
Simulation	-	✓

Tabelle 3.2: Dies ist eine Liste der für die Auslegung der Wärmeverluste bei induktiver Anregung von Nanopartikeln verfügbaren Rechenmethoden. Die Relevanz bezieht sich auf die Verwendbarkeit im Temperaturbereich von circa 270 K bis 500 K und den zu erwartenden magnetischen Feldstärken des Anregersfeldes.

Dieser ferromagnetische, eindomänische Bereich – bei dem sich die Magnetisierung nicht andauernd selbstständig dreht – verspricht den größten Wärmeeintrag. In diesem Bereich ist die **Stoner-Wohlfarth-Modell** basierte Theorie (SWMBT) gültig. Die Gültigkeit gilt gesichert, wenn $\kappa < 0,7$. Zudem müssen die Partikel in Sättigung sein.

„Dies trifft zu für $\mu_0 H_{max} > 2\mu_0 H_C$ im Fall der ungerichteten Partikel“ [4]. Dementsprechend gilt die **SWMBT** im Gegensatz zur **LRT** bei starken äußeren magnetischen Feldern.

Die numerische Simulation ist in allen Bereichen gültig und stellt somit stets eine Alternative zu den hier aufgeführten Modellen dar. Sie ist allerdings zeit- und rechenaufwändiger als die oben beschriebenen analytischen Modelle und berücksichtigt auch nur einen Teil der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Phänomene. Eine Übersicht und Einordnung der Methoden gibt Tabelle 3.2. Keine dieser Lösungen kann ein derartig komplexes System wie die Erwärmung von Nanopartikeln durch Induktion exakt beschreiben, aber sie liefern zumindest quasiquantitative Ergebnisse, die als Grundlage für weitere experimentelle Untersuchungen dienen können.

3.3.2 „Linear Response“-Theorie

Die **LRT** bildet nur den linearen Bereich bei schwachen Feldern ab und eignet sich deshalb kaum für eine genaue Auslegung des Partikel-Magnetfeldsystems. Sie wird allerdings häufig in wissenschaftlichen Publikationen verwendet, da sie für eine schnelle Abschätzung ein annehmbares Ergebnis liefern kann. Deshalb wird sie hier vorgestellt.

Optimale Frequenz für schwache Felder

Bei schwachen Feldern kann die Hystereseffäche gemäß der „Linear Response“-Theorie durch folgende Formel berechnet werden [133]:

$$A_{Hyst} = \frac{\mu BH}{k_B T} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \approx \frac{\mu^2 H^2}{k_B T} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.9)$$

Diskussion Diese Formel ist in Abbildung 3.6 genormt visualisiert. Sie lässt zwei Schlüsse zu: Erstens gibt es eine optimale Frequenz, für die gilt: $\omega \tau = 1$. Bei höherer und niedrigerer Anregungsfrequenz reduziert sich die Hystereseffäche stark. Dementsprechend beschreibt die **LRT**, dass die zu den genutzten **NP** gewählte Frequenz einen

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

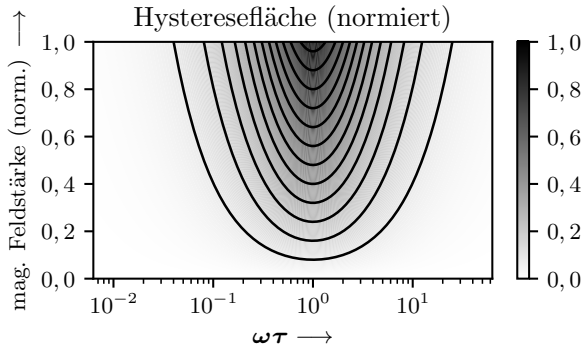


Abbildung 3.6: Dies ist die Abschätzung der Hysteresefläche von Nanopartikeln in Abhängigkeit von magnetischer Feldstärke und Kreisfrequenz, gültig für schwache Felder (LRT). Während die Fläche quadratisch mit der Feldstärke steigt, liegt die optimale Frequenz bezüglich der maximalen Hysteresefläche bei $\omega\tau = 1$.

hohen Einfluss auf den Wärmeeintrag hat. Zweitens beschreibt die Formel eine quadratische Abhängigkeit der Hystereseverluste von der magnetischen Feldstärke. Eine Verdoppelung der Feldstärke hat eine Vervierfachung des Wärmeeintrags zur Folge. Dabei ist natürlich die Gültigkeit dieser Gleichung zu beachten. Für eine erste Abschätzung der optimalen Frequenz f_{opt} lässt sich der Zusammenhang von Kreisfrequenz und Néel-Reaktionszeit allerdings nutzen (bezogen auf den Fall der unbeweglichen Partikel):

$$f_{opt} = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi\tau_N} = \frac{1}{2\pi\tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right)} \quad (3.10)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B und dem Frequenzfaktor τ_0 , der Temperatur T , sowie dem zu ermittelnden Anisotropiefaktor K_{eff} und dem Volumen V . Die optimale Frequenz hängt also von der Temperatur ab, die sich während der Erwärmung verändert.

Hysteresekurven

Basierend auf der LRT lässt sich die Antwort eines Systems von Nanopartikeln auf ein magnetisches Wechselfeld entsprechend Carrey et al. [4] mit Ellipsen annähern. Diese

werden berechnet mit

$$M(t) = |\chi| H_{max} \cos(\omega t + \phi) \quad (3.11)$$

und

$$|\chi| = \frac{\chi_0}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad \text{und} \quad \chi_0 = \frac{\mu_0 M_S^2 V}{3k_B T} \quad (3.12)$$

sowie der Phasenverschiebung ϕ

$$\cos \phi = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (3.13)$$

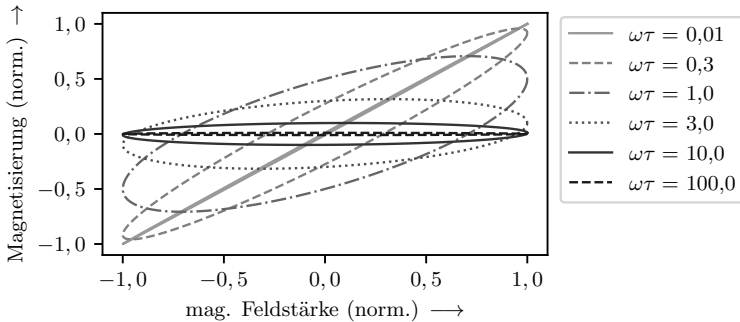


Abbildung 3.7: Dies sind die mit Ellipsen angenäherten Hysteresekurven entsprechend der LRT. Bei $\omega\tau = 1$ hat die Kurve ihre maximale Fläche. Wird die Frequenz reduziert, werden die superparamagnetischen Eigenschaften der Nanopartikel immer dominanter. Bei einer zu starken Frequenzerhöhung können die Partikel nicht mehr dem Feld folgen und die Kurve flacht ab.

Diskussion Die daraus resultierenden Kurven sind in Abbildung 3.7 zu sehen. Wie aus den Erklärungen im vorherigen Abschnitt zu erwarten, ist die Fläche der Hysterese für $\omega\tau = 1$ am größten. Wird die Frequenz geringer (kleineres ω), so verschmälert

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

sich die Fläche und nähert sich einer Geraden mit dem Winkel entsprechend der magnetischen Suszeptibilität. Das heißt, die Magnetisierung folgt zwar dem Feld, aber thermisch aktivierte Ummagnetisierungen werden im Vergleich zur Anregung schneller und reduzieren den Wärmeeintrag (Superparamagnetismus). Wird die Frequenz allerdings zu hoch, kann der Magnetismus der Partikel nicht mehr folgen und die Kurve flacht sich entlang der x-Achse ab (siehe Néel-Relaxationszeit in Kapitel 2.4.2). Diese Kurven unterscheiden sich von den realen in ihrer Form, sollten aber deren tatsächliche Hystereseffläche abbilden. Verwendbar ist das, um z. B. Simulationen zumindest qualitativ zu verifizieren.

Berechnung der SAR

Die eingebrachte Leistung in ein Nanopartikel kann über den Imaginärteil der Suszeptibilität (Magnetisierbarkeit des Materials) definiert werden. Diese Berechnung wurde von Rosensweig [3] entwickelt und wird auch als „Rosensweig-Theorie“ bezeichnet [109], basiert allerdings auf der LRT. Die Leistung ergibt sich zu:

$$P = \mu_0 \pi \chi'' f H^2 \quad (3.14)$$

Somit kann eine Anpassung der Induktionsparameter entsprechend den Messungen in einem AC Suszeptometer durchgeführt werden [59]. Dort, wo die höchste imaginäre Suszeptibilität gemessen wird, kann die höchste Verlustleistung vermutet werden. Diese Rechnung stützt sich auf das Néel-Relaxationsmodell und ist, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, unter zwei Bedingungen erfüllt: erstens $KV \gg k_B T$ und zweitens $H < 3k_B T / (\mu_0 M_S V)$ [11]. Die folgende Ausformulierung dieser Rechnung stützt sich auf Rosensweig [3], Fortin et al. [134] und Lee et al. [67] (die dortigen Fehler bei τ_N und χ_0 sind hier ausgebessert).

Die außerphasige Komponente χ'' kann wie folgt berechnet werden:

$$\chi'' = \chi_0 \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}. \quad (3.15)$$

χ_0 ist die tatsächliche statische Suszeptibilität entsprechend dem Debye-Modell und ergibt sich zu:

$$\chi_0 = \chi_i \frac{3}{\xi} \left(\coth(\xi) - \frac{1}{\xi} \right) \quad (3.16)$$

mit der Ausgangsuszeptibilität χ_i (initial)

$$\chi_i = \frac{\mu_0 \phi M_d^2 V_m}{3k_B T} \quad (3.17)$$

und dem Langevin-Parameter ξ

$$\xi = \frac{\mu_0 M_d H V_m}{k_B T}. \quad (3.18)$$

Hierbei ist ω die Kreisfrequenz, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur in Kelvin, μ_0 die magnetische Feldkonstante, f die Frequenz, H die magnetische Feldstärke, M_d die Magnetisierung einer Domäne (dies entspricht bei den betrachteten eindomänigen Partikeln deren Sättigungsmagnetisierung M_S) und V_m das Partikelvolumen. Die Relaxationszeit τ entspricht im hier behandelten Fall, wie in Abschnitt 2.4 besprochen, der Néel-Relaxationszeit τ_N , da keine Brownschen Verluste auftreten. Somit gilt:

$$\tau = \tau_N = \tau_0 \exp \frac{KV_m}{k_B T} \quad (3.19)$$

mit dem Frequenzfaktor der Néel-Brown-Relaxationszeit τ_0 und der Anisotropiekonstante K . Entsprechend dieser Theorie liegt der geeignete Bereich hinsichtlich des Wärmeeintrags für die Anisotropie K bei $0,5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ bis $4 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ und für den Durchmesser bei 10 nm bis 30 nm [67]. Diese Eigenschaft sollte mit einer hohen Sättigungsmagnetisierung kombiniert werden.

Diskussion Entsprechend der LRT ist diejenige Spanne des Partikeldurchmessers gering, mit der ein relevanter Wärmeeintrag erreicht werden kann. Abbildung 3.8 zeigt, dass schon eine Abweichung von 2 nm zu einem fast vollständigen Verschwinden der Erwärmung führt. Dies weist auf die Bedeutung einer sorgfältigen Auslegung der Parameter und der Partikel hin; selbst wirkungsvolle Materialien können ihre positiven Eigenschaften bei falschen Partikelgrößen nicht zeigen. Weist die Größe der Partikel eine Streuung auf, wird der Abbildung entsprechend die SAR des Gesamtverbunds

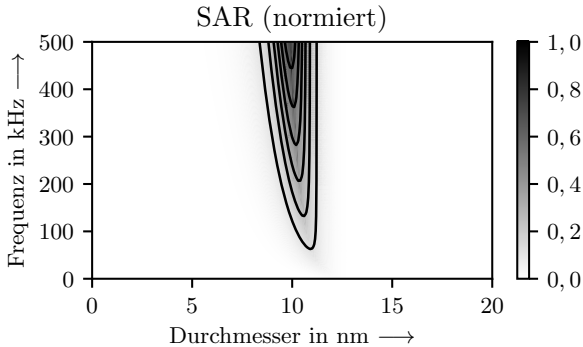


Abbildung 3.8: Gemäß der LRT existiert nur ein enger Größenbereich für Nanopartikel, in dem ein relevanter Wärmeeintrag erreicht werden kann.

geringer. Dies widerspricht allerdings den praktischen Erkenntnissen, die bei Versuchen gemacht wurden. Wie in Abschnitt 2.5 ersichtlich, konnten bei verschiedenen Größen und gleichen Induktionsparametern hohe Aufheizraten erreicht werden.

3.3.3 Stoner-Wohlfarth-Modell-Theorie

Die Stoner-Wohlfarth-Modell basierte Theorie (SWMBT) (nach [2]) eignet sich für größere Volumina bzw. eine geringere effektive Anisotropie im Verhältnis zur LRT. Sie hat ihre Gültigkeit, wenn für den dimensionslosen Parameter $\kappa < 0,7$ gilt (siehe Gleichung 3.7). Die SWMBT stellt für die Auslegung der Wärmeeinbringung in Nanopartikel durch ein elektromagnetisches Wechselfeld im Allgemeinen die analytische Lösung mit der besten Gültigkeit dar.

Volumen

Basierend auf der SWMBT ergibt sich das beste Volumen für parallel zum elektromagnetischen Wechselfeld ausgerichtete Partikel nach Carrey et al. [4] zu

$$V_{opt} = \frac{-k_B T \ln(\pi f \tau_0)}{K_{eff} \left(1 - \frac{\mu_0 H_{max} M_S}{2K_{eff}}\right)^2} \quad (3.20)$$

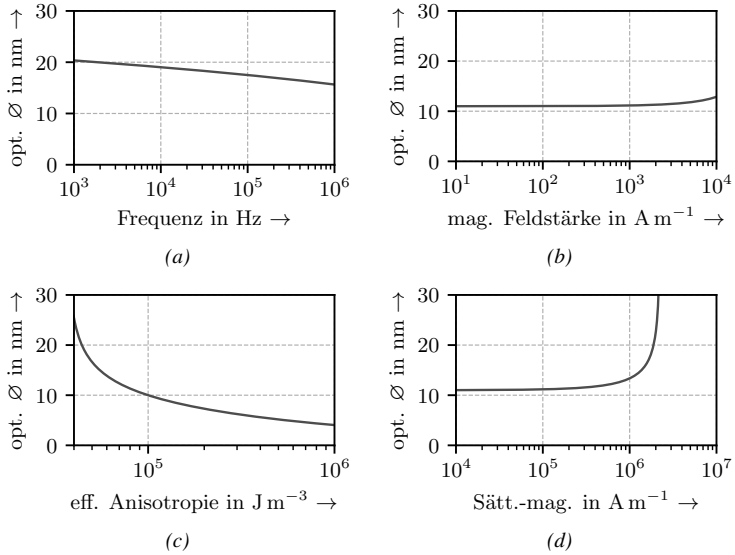


Abbildung 3.9: Zu sehen ist der optimale Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von verschiedenen Größen nach der SWMBT. Je höher die Frequenz ist, desto kleiner ist der optimale Durchmesser. Gegenüber der magnetischen Feldstärke zeigt das Volumen über weite Bereiche nur eine geringe Abhängigkeit. Die effektive Anisotropie hat einen starken Einfluss, die Sättigungsmagnetisierung einen stärker werdenden ab einer Magnetisierung von über $2 \cdot 10^5 A/m$. Verwendete Werte, falls nicht variiert, sind: $T = 300 K$, $K_{eff} = 4,8 \cdot 10^4 J/m^3$, $H = 20 \cdot 10^3 A/m$ und $M_S = 1,7 \cdot 10^6 A/m$.

und für unausgerichtete Partikel ergibt sich:

$$V_{opt} = \frac{-k_B T \ln(\pi f \tau_0)}{K_{eff} \left(1 - \frac{1,69 \mu_0 H_{max} M_S}{2 K_{eff}}\right)^{\frac{4}{3}}}. \quad (3.21)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B , der Temperatur T , der Frequenz f , dem Frequenzfaktor der Néel-Brown-Relaxationszeit τ_0 , der effektiven Anisotropie K_{eff} , der magnetischen Feldkonstante μ_0 , der maximalen Feldstärke des elektromagnetischen Wechselfelds H_{max} und der Sättigungsmagnetisierung M_S .

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

Diskussion Dass sich NP in der flüssigen Phase von Feststoffen ausrichten lassen, wird im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen, weshalb beide Gleichungen abhängig von den Randbedingungen Relevanz besitzen. Die besten SAR-Werte im Rahmen der SWMBT werden üblicherweise oberhalb des superparamagnetischen Bereichs, aber unterhalb des mehrdomänischen Bereichs gefunden (vgl. [61]). Dieser eindomänische Zustand wird für einachsige Anisotropie und bei einer Energie der Domänenwand pro Fläche σ_w (mit 90° - oder 180° -Wänden) durch den kritischen Radius beschränkt [135, S.133-135]:

$$r_{krit} < \frac{9\sigma_w}{\mu_0 M^2} \quad (3.22)$$

mit der magnetischen Feldkonstante μ_0 und der Magnetisierung M . Hierbei ist σ_w der Energieaufwand einer Domänengrenze pro Fläche (in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}^2$). Betrachtet man nun die Abhängigkeit verschiedener Einflussfaktoren, so ergeben sich für das optimale Volumen nach der SWMBT die Graphen in Abbildung 3.9 (aus Gründen der besseren Vorstellung wurde hier der Durchmesser einer Kugel angetragen, der diesem Volumen entspricht).

Frequenzabhängigkeit der Partikelparameter

Die Frequenz eines magnetischen Wechselfeldes kann als langsam angenommen werden, wenn sie im Verhältnis zur ferromagnetischen Resonanzfrequenz klein ist ($f_r \sim \gamma H_a$). Wenn $f \ll f_r$ gilt, kann das magnetische Moment viele Präzisionszyklen während einer elektromagnetischen Pulslänge durchführen [94]. Deshalb sind die spezifischen Eigenschaften der Nanopartikel in diesem Bereich nicht abhängig von der Frequenz (die SAR bleibt von der Frequenz abhängig). Das bedeutet, dass die Partikelparameter im statischen Zustand gemessen werden können und die daraus resultierenden Messergebnisse auch tatsächlich für den Fall der elektromagnetischen Erwärmung richtig sind. Es kann angenommen werden, dass Eigenschaften bis zu einer Frequenz von 1 MHz im statischen Zustand gewonnen werden können [94], was für den Einsatzbereich im Rahmen dieser Arbeit zutrifft.

Berechnung der SAR

Hergt et al. [106] schlagen eine **SWMBT** unter Berücksichtigung von Rayleigh-Verlusten vor. Somit kann die praktisch falsche Annahme der **SWMBT**, dass es einer Mindestfeldstärke bedarf, unterhalb derer keine Wärmeverluste auftreten, korrigiert werden, um ein realistischeres Ergebnis mit einem etwas fließenderen Übergang bei schwachen Feldstärken zu bekommen. Durch diese Erweiterung stimmt das Modell unterhalb des angenommenen Schwellwerts stärker mit experimentellen Ergebnissen überein. Die abschnittsweise definierte **SAR** ergibt sich somit zu:

$$SAR = \begin{cases} \alpha_R D H^3, & \text{für } H \leq H_C \\ \frac{4B_R H_C}{\rho} \left[1 - \left(\frac{H_C}{H} \right)^5 \right], & \text{für } H > H_C \end{cases} \quad (3.23)$$

mit der Remanenzflussdichte B_R , dem Parameter des Rayleigh-Beitrags zur Verlustwärme α_R und der Schwellwertfeldstärke H_C (entspricht der Koerzitivfeldstärke). Die Formel wird entlang der Schwellwertfeldstärke aufgeteilt und entspricht nur im Bereich darüber der **SWMBT**. Als geeigneten Wert für den Rayleigh-Beitrag, falls nicht praktisch bestimmt, kann $\alpha_R = 4 \cdot 10^{-7} \text{ J m}^2/(\text{kg A}^3)$ [106] gesetzt werden.

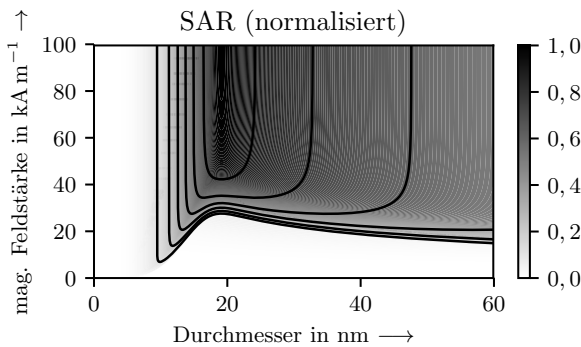


Abbildung 3.10: Gemäß der **SWMBT** gibt es ein Maximum im Wärmeeintrag ähnlich der **LRT**. In diesem Modell wirken sich Abweichungen vom optimalen Partikeldurchmesser weniger stark aus als in Berechnungen basierend auf der **LRT**. Oberhalb einer gewissen magnetischen Feldstärke hat eine weitere Steigerung derselben keinen entscheidenden Effekt. Die Berechnung wurde für eine Frequenz von 100 kHz und durchschnittlichen Werten für Eisenoxide durchgeführt.

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

Diskussion Abbildung 3.10 wurde entsprechend der Gleichung 3.23 entwickelt und unterscheidet sich deutlich von den Ergebnissen der LRT (vgl. Abbildung 3.8). So existiert ein größenabhängiges Maximum des Wärmeeintrags, allerdings führt eine Abweichung von dieser Größe auch zu relevanten Heizraten – zumindest wenn der Durchmesser erhöht wird. Wird er verringert, ist ein ähnlicher Abfall wie in der LRT zu sehen. Die Theorie dahinter begründet sich im Superparamagnetismus der kleinen Teilchen, bei denen die thermische Anregung das magnetische Moment frei rotieren lässt. Im Graph ist auch eine Sättigung der SAR bezüglich der Feldstärke zu sehen. Bei sehr hohen Feldstärken wird in diesem Modell davon ausgegangen, dass die magnetischen Momente aller Partikel maximal ausgelenkt sind und eine Erhöhung der Feldstärke keine weitere Auslenkung bewirken kann.

Einfluss der Koerzitivfeldstärke Die Koerzitivfeldstärke in Gleichung 3.23 ist abhängig von Material, Durchmesser und Temperatur. Es gibt verschiedene Ansätze zu deren Bestimmung, die zu einem anregungsunabhängigen Wert führen. Hergt et al. empfehlen folgende Formel zur Berechnung:

$$H_C(D) = H_M \left(\frac{D}{D_1} \right)^{-0.6} \left[1 - \exp \left(- \frac{D}{D_1} \right)^5 \right] \quad (3.24)$$

Die Parameter H_M und D_1 sind experimentell zu bestimmen. Eine rein theoretische Herangehensweise ist dabei nicht möglich. Dies mag sich in Zukunft ändern, wenn größere Datenbestände über Partikeleigenschaften vorhanden sind. Simulative Ansätze bieten eine alternative Herangehensweise, um die für die SWMBT notwendigen Parameter zu ermitteln. Eine alternative Berechnungsformel, basierend auf einer analytischen Betrachtung, ist für die Koerzitivfeldstärke mit $H_C = 0,81 \pm 0,04 \mu_0 H_{max}$ gegeben (nach [4]). Auch hier werden allerdings experimentell ermittelte Werte benötigt. Bis dato gibt es keinen rein theoretischen Ansatz für die SAR basierend auf der SWMBT.

3.3.4 Anisotropie aus LRT und SWMBT

Hohe Anisotropien verlangen hohe Feldstärken, um einen Wärmeeintrag zu erwirken. Wird ein Material und eine Partikelform gewählt, die eine hohe Anisotropie bewirken, kann die Partikelanisotropie durch ein kleines Volumen ausreichend gering gehalten

werden. Wird die Anisotropie zu gering, reduziert sich allerdings die Hysteresefläche und der Wärmeeintrag schwindet ebenso. Deshalb gibt es theoretisch eine geeignete Partikelanisotropie für die Erwärmung im elektromagnetischen Wechselfeld. Da sich Schwankungen im Partikeldurchmesser bei höherer Anisotropie stärker auswirken, ist es das Ziel, eine möglichst geringe Anisotropie im geeigneten Bereich zu erreichen [4]. Diese Anisotropie lässt sich errechnen zu:

$$K_{opt} = C \frac{\mu_0 H_{max} M_S}{2} \quad (3.25)$$

mit $C = 1$ für ausgerichtete und $C = 1,69$ für unausgerichtete Partikel.

Diskussion Daraus ergibt sich eine optimale Anisotropie abhängig von der eingebrachten Feldstärke des elektromagnetischen Wechselfelds (Abbildung 3.11). Die größeren Volumina, die eine niedrige Anisotropie verlangen, sind allerdings durch zwei Mechanismen begrenzt: Bei großen Volumina entstehen zusätzliche magnetische Domänen (siehe Abbildung 3.5), die zu einer Reduzierung des Wärmeeintrags führen. Zudem steigt mit dem Volumen die Neigung der NP, Agglomerate zu bilden. Agglomerationen sollen aber unterbunden werden, um die Effekte, die im Nanobereich auftreten, auch nutzen zu können. Somit ist das maximale Volumen auch durch die Dispergierbarkeit der Partikel in der Matrix beschränkt.

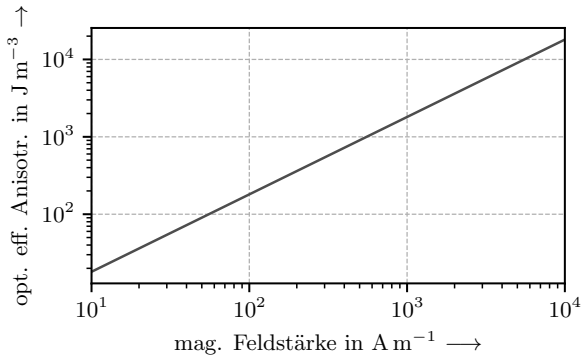


Abbildung 3.11: Die optimale Anisotropie der Nanopartikel ist abhängig von der eingebrachten Feldstärke des elektromagnetischen Wechselfelds.

3.3.5 Methodik der Simulation

Die Simulation der Erwärmung von Nanopartikeln durch elektromagnetische Felder ist noch in ihren Anfängen und Bestandteil aktueller Untersuchungen [136]. Probleme sind hierbei, dass die komplexen Abhängigkeiten des Aufheizverhaltens von Nanopartikeln nach aktuellem Stand noch nicht gänzlich verstanden, geschweige denn quantifizierbar sind. Des Weiteren ist die magnetische Reaktion eines Nanopartikelsystems sowohl temperatur- als auch frequenzabhängig. Dementsprechend müsste für eine komplette Berechnung eine transiente Simulation durchgeführt werden, die wegen der hohen Frequenz eine sehr hohe Auflösung benötigen würde. Dies würde einen sehr hohen Rechen- und Zeitaufwand bedeuten. Eine derartige Berechnung wäre zwar wissenschaftlich interessant, aber kaum praxistauglich und deshalb für die Befähigung im Praxiseinsatz auch nicht relevant. Folglich sind Abstraktionen und Vereinfachungen in der Simulation unumgänglich.

In Simulationen wird daher genutzt, dass die Eigenschaften von Partikeln in langsamen elektromagnetischen Wechselfeldern denen im statischen Fall ähnlich sind. Dies gilt bei einer Frequenz, die viel kleiner ist als die ferromagnetische Resonanzfrequenz ($f \ll f_r$ [94]). Dies ist bei den hier untersuchten Frequenzen < 1 MHz der Fall, womit ein quasistatischer Zustand hinsichtlich der Partikeleigenschaften näherungsweise korrekt ist und deshalb untersucht wird. Auch in dieser Arbeit wird ein simulatorischer Ansatz genutzt, der auf einer statischen Berechnung beruht, um den Einfluss der Ausrichtung der Partikel zu berechnen (siehe Abschnitt 4.8).

3.3.6 Grenzen theoretischer Ansätze

Rein theoretische Modelle können das tatsächliche Erwärmungsverhalten von Nanopartikeln im elektromagnetischen Wechselfeld nur unzureichend abbilden, da sie verschiedene Effekte wie die von der Dispersionsqualität abhängige Interaktion der Partikel nicht anwendungsspezifisch darstellen [137]. Auch weitere der in Kapitel 3.1 beschriebenen Faktoren können nicht oder nur unzureichend ermittelt werden bzw. werden in den genannten Modellen nicht berücksichtigt. Die Modelle betrachten ein idealisiertes System mit einer begrenzten Zahl an Faktoren und nutzen dabei zu starke Vereinfachungen, als dass eine komplette Berechnung der SAR möglich wäre. Zudem

sind teilweise spezifische Kennwerte für die Berechnung zu ermitteln, die nur in ausgewählten Laboren ermittelt werden können. Deshalb eignen sich diese theoretischen Ansätze gut für ein Verständnis der Erwärmung, aber nicht für eine Auslegung der Erwärmung in der Praxis. In dieser Arbeit wird ein geschlossen formuliertes empirisches Modell entwickelt, das stets im Einsatz durch eine experimentelle Messung des verwendeten Systems gestützt wird und direkt für die Berechnung der SAR unter veränderten Prozessparametern genutzt werden kann.

3.4 Ausrichtung von Nanopartikeln

Werden magnetische NP durch ein elektromagnetisches Wechselfeld erwärmt, während diese in einem Festkörper sind, funktioniert der Aufheizmechanismus entsprechend Néel. Da die Partikel sich nicht bewegen können, rotiert nur ihre Magnetisierung mit dem Feld (siehe Kapitel 2.4.2). In diesem Fall hängt die Höhe der Energieabsorption vom Winkel ϕ zwischen der magnetischen Vorzugsrichtung und dem magnetischen Feld ab (Abbildung 3.12). Ist dieser Winkel null – also die magnetische Vorzugsrichtung in Richtung des magnetischen Felds ausgerichtet – wird der Betrag der Energieabsorption maximiert. Die Magnetisierung und das elektromagnetische Feld liegen so in der magnetischen Vorzugsrichtung. Im allgemeinen Fall, wenn Partikel ohne äußere Krafteinwirkung in einer Matrix dispergiert sind, ist die Ausrichtung der NP statistisch randomisiert im Raum. Die Magnetisierung des Partikels kann dem magnetischen Feld allerdings nur teilweise folgen, wenn das magnetische Feld nicht mit der Vorzugsrichtung zusammenfällt, da sie abweichend von der Vorzugsrichtung höhere Energielevel einnehmen muss. Es bildet sich so ein Winkel θ zwischen Magnetisierung und Vorzugsrichtung aus, der kleiner als der Winkel ϕ ist (siehe Abbildung 3.12). Dieses Nachlaufen ($\theta < \phi$) reduziert die absorbierte Energie im Vergleich zum ausgerichteten Fall.

Um wie viel wird die SAR nun durch die randomisierte Ausrichtung im Raum reduziert? Die Remanenz und die Koerzitivfeldstärke eines zufällig orientierten Partikelsystems sind beide im Vergleich zum ausgerichteten Fall ungefähr halbiert [17, 59]. Dies führt zu einer vervierfachen theoretischen Aufheizrate durch das Ausrichten eines Partikelsystems ($\phi = 0$) in einem Stoner-Wohlfarth basierten Modell. Berechnen lässt sich dies durch die Tatsache, dass die Energieabsorption in einem Néel-relaxierenden System gleich dessen Hystereseffläche ist. Eine halb analytische, halb auf simulativen

3 Evaluation der Erwärmung mit Blick auf die Nutzung im Maschinenbau

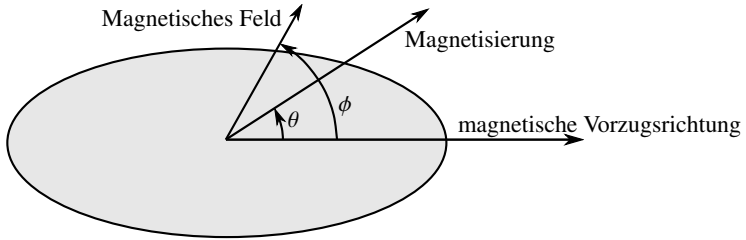


Abbildung 3.12: Wenn das externe Feld nicht mit der magnetischen Vorzugsrichtung der Partikel zusammenfällt, bildet sich ein Winkel zwischen Feld und Magnetisierung, der den Wärmeverlust bei der Relaxation schmälert. Deshalb kann die maximale Energieabsorption nicht erreicht werden.

Ergebnissen beruhende Berechnung der Hysteresefläche ergibt im randomisierten Fall [138, 4]:

$$A(T) = 4M_S\mu_0H_K(1 - \kappa^{0.5}) \quad (3.26)$$

und für den Fall $\phi = 0$:

$$A(T) = 0.96M_S\mu_0H_K(1 - \kappa^{0.8}) \quad (3.27)$$

mit der Sättigungsmagnetisierung M_S , dem Anisotropiefeld μ_0H_K und dem Faktor κ definiert als

$$\kappa = \frac{k_B T}{K_{eff} V} \ln \left(\frac{k_B T}{4\mu_0 H_{max} M_S V f \tau_0} \right) \quad (3.28)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B , der Temperatur T , der effektiven Anisotropie K_{eff} , dem Volumen V , dem Frequenzfaktor der Néel-Brown-Relaxationszeit τ_0 sowie der Frequenz f und Amplitude $\mu_0 H_{max}$ des elektromagnetischen Wechselfelds. Daraus ergibt sich, dass die SAR durch Ausrichtung der Partikel um den Faktor 4,17 erhöht werden kann im Verhältnis zum zufällig ausgerichteten System (zusätzlich gibt es noch eine weitere Abhängigkeit über den Faktor κ , der allerdings nur einen kleinen Einfluss auf die Erwärmung hat, da er gegen eins geht [18]). Diese Ausrichtung wurde nach Wissen des Autors vor dieser Arbeit nie tatsächlich für die Erwärmung umgesetzt,

obwohl deren Effekte theoretisch untersucht und bekannt sind [139]. In dieser Arbeit wird im Versuch bewiesen, dass eine Ausrichtung möglich ist und somit dieser Effekt auch praktisch genutzt werden kann.

4 Material und Methoden

In diesem Kapitel wird zuerst die Zielsetzung der Untersuchungen beschrieben. Es folgt eine Beschreibung des Vorgehens bei den Experimenten und der Simulation, ohne auf die daraus resultierenden Ergebnisse einzugehen. Ausnahmen bilden hierbei Zwischenergebnisse, die nicht zur Zielsetzung beitragen, aber das experimentelle Vorgehen geprägt haben (z. B. Ergebnisse zur Auslegung von Versuchsgeräten).

4.1 Zielsetzung

Ziel der Untersuchungen ist es, industrielle Anwender zu befähigen, Nanopartikel durch ein elektromagnetisches Wechselfeld zu erwärmen. Hierbei gibt es in dieser Arbeit zwei Teilziele: Zum einen soll ein Verständnis zum Einsatz von Partikeln als Suszeptor zur Erwärmung durch Induktion erreicht werden. Dabei soll ein geschlossen formuliertes empirisches Erwärmungsmodell geschaffen werden, mit dem eine Auslegung dieser Anwendungen erleichtert wird. Zum anderen sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, mit denen eine Erhöhung des Energieeintrags in Nanopartikeln erreicht werden kann.

4.2 Messung des elektromagnetischen Wechselfelds

Für die Messung des Magnetfelds bei der Ermittlung der SAR-Werte wurde ein induktiver Spulensensor gebaut (Abbildung 4.1, auch Pick-up-Spule oder Suchspule genannt). Dieser bestand aus einer kleinen Spule mit zwei Windungen und einem Durchmesser von 9 mm, deren Zuleitung rechtwinklig zur Windungsebene geführt wurde, um Störungen zu minimieren. Die Spule wurde an ein Oszilloskop angeschlossen und in ein elektromagnetisches Wechselfeld gebracht. Hierbei wurde aufgrund der Lorentzkraft auf die Elektronen im Leiter ein elektrisches Signal in die Spule induziert. Die induzierte Spannung hat ein lineares Verhältnis zur Feldstärke, durch die sie entsteht.

4 Material und Methoden

Die magnetische Feldstärke der Sinusschwingung einer Luftspule berechnet sich zu [140]:

$$H_{eff} = U_{eff} / (2 \cdot \pi \mu_0 f N A) \quad (4.1)$$

mit der induzierten Effektivspannung U_{eff} , der magnetischen Feldkonstante μ_0 , der Frequenz f , der Windungszahl N der Pick-up-Spule und dem aufgespannten Feld A der Pick-up-Spule.



Abbildung 4.1: Diese Pick-up-Spule wurde gebaut, um Magnetfelder messen zu können.

4.3 Partikeltypen

In Tabelle 5.2 (S. 96) sind die für die Experimente gewählten Partikel aufgelistet. Die Auswahl erfolgte aufgrund verschiedener Überlegungen: Die Partikel sollten kommerziell erhältlich sein. Die Hersteller sollten mit ihren gewählten Syntheseverfahren die Möglichkeit haben, die Jahresproduktion des Partikeltyps auf mehrere Tonnen im Jahr zu steigern, um maschinenbaulich kommerzielle Relevanz zu erreichen. Viele der in dieser Arbeit vorgestellten Elementkombinationen von Nanopartikeln sollten berücksichtigt und auch neue Ansätze wie die Verwendung von seltenen Erden sollten verfolgt werden. Die Vielzahl der verwendeten Materialien beruht auf der fehlenden Datenlage bezüglich der Eigenschaften von Legierungen in Nanopartikelform, da diese sich von den Eigenschaften des Vollmaterials unterscheiden können [45, 135, 141].

4.4 Partikeleinbringung (Dispergierung)

Als Matrix der Partikel für die Aufheizversuche wurde das zweikomponentige Epoxidharz *SR 1720/SD 7840* (Sicomin Epoxy Systems, Frankreich) gewählt, da es mit einer Glasübergangstemperatur (TG-Wert) von 200 °C eine hohe Dauertemperaturbeständigkeit besitzt. Für die Festigkeitsversuche wurde das zweikomponentige Epoxidharz *Loctite 7210* (Henkel, Deutschland) verwendet, welches bezüglich des gewählten Füge-
teilwerkstoffs (DC04) von Henkel empfohlen wurde und laut Datenblatt gute Festigkeitswerte und eine hohe Bruchdehnung aufweist. Letztere ist entscheidend, um eine Versprödung des Klebstoffs durch die Partikel gut detektieren zu können. Für die Ausrichtversuche im Halbach-Zylinder wurde das zweikomponentige und schnellhärtende (Handfestigkeit in weniger als 8 min) Epoxidharz *Duopox 01 rapid* (Delo, Deutschland) verwendet, um das Wandern der Partikel innerhalb der im Magnetfeld aushärtenden Klebstoffprobe zu reduzieren und industriell relevante Reaktionsgeschwindigkeiten abbilden zu können.

Die in Pulverform vorliegenden Partikel wurden im ersten Schritt in die Harzkomponente des Epoxidharzes gemischt. Die Menge wurde so gewählt, dass nach Zufügen des Härter, wenn nicht anders angegeben, der Partikelanteil fünf Masseprozent betrug. Ein direktes Mischen der Partikel in beide Komponenten führte unter Ultraschalleinwirkung zu einem spontanen „Durchreagieren“ des Gemischs. Aus diesem Grund wurde ein stufenweiser Prozess gewählt, in dem erst Partikel mit Harz gemischt wurden und dann der Härter hinzugegeben wurde.

Die Mischung aus Partikeln und Harz wurde unter ständiger Kühlung in einem Wasserbad mit Ultraschall dispergiert. Hierbei wurden zwei verschiedene Systeme verwendet, ein *ProteUS* (EM-Systeme, Deutschland) und ein *UP200S* (Hielscher Ultrasonics, Deutschland). Die unterschiedlichen Systeme wurden gewählt, da die Dispersion an unterschiedlichen Standorten durchgeführt wurde. Die verwendeten Leistungsdaten wurden entsprechend der maschinellen Möglichkeiten bei allen Dispersionsvorgängen konstant gehalten. Mit *ProteUS* wurde 60 min gepulst mit einer Einschaltdauer von 50 % bei einer Leistung von 120 W und einer Frequenz von 30 kHz. Das *UP200S* konnte durchgehend für 30 min mit einer Leistung von 120 W bei einer Frequenz von 24 kHz betrieben werden. Im Anschluss wurde der Härter mit einem Stab grob eingerührt und die Mischung noch einmal unter den vorherigen Bedingungen für 3 min

4 Material und Methoden

ultraschalldispergiert und in die Probenbehälter zum Aushärten bei Raumtemperatur gegeben.

4.5 Mikroskopie

Ein *CM-12* (Philips, Niederlande, Abbildung 4.2) mit einem *LaB6* Emittor wurde für die **Transmissionselektronenmikroskop (TEM)**-Aufnahmen verwendet. Hierfür wurden von den vergossenen Epoxid-Partikel-Proben dünne Scheiben mithilfe eines Mikrotoms mit einem Diamantmesser geschnitten, die dann in eine wassergefüllte Auffangschale fielen. Bei den ungerichteten Proben wurde in einer beliebigen Ebene geschnitten. Bei den durch ein Magnetfeld ausgerichteten Proben wurde in allen drei Ebenen relativ zum ausrichtenden Feld ein Schnitt erzeugt – parallel und zweimal rechtwinklig zur Magnetfeldrichtung. Die Scheiben wurden direkt vom Wasserbett auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfergitter aufgenommen. Die gewählte Schnittdicke von 250 nm erwies sich als geeigneter Kompromiss, sodass sowohl eine gute Permeabilität durch das Epoxidharz erreicht wurde als auch eine noch ausreichende Anzahl von Partikeln gesehen werden konnte, um Agglomerationen zu erkennen und mögliche Effekte der Partikelausrichtung aufzuzeigen.



Abbildung 4.2: Zu sehen ist das verwendete **TEM** mit dem Mikroskopiezylinder links und der Kontroll und Ausgabeeinheit rechts im Bild.

Die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen mit einem Quanta FEG 650 (FEI) mit Oxford X-MaxN 80 mm² entstanden bei einer Spannung von 10 kV und einem Arbeitsabstand von 10 mm. Im Rahmen dieser Aufnahmen wurde eine **energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX)** durchgeführt, um die Elementzusammensetzung zu untersuchen. Dabei waren Eisen und Kohlenstoff die zu detektierenden Elemente. Die Bildqualität der EDX-Aufnahmen wurde mit dem Bildbearbeitungsprogramm *gimp* (Das GIMP-Team) hinsichtlich eines besseren Graustufenkontrasts erhöht. Dabei wurden keine Informationen verändert.

Die Lichtmikroskopaufnahmen wurden mit diversen Auflichtmikroskopen erstellt.

4.6 Größenmessung

Die Dynamische Lichtstreuung (DLS) wurde zum Messen dreier Partikeltypen genutzt: Magsilica[®] HS von *Evonik*, sowie den Eisenoxiden *Typ A* und *Typ B* von *IoLiTec*. Die Messung wurde mit einem *Zetasizer NanoZS* (Malvern Instruments, Deutschland) durchgeführt.

Die MagSilica-Partikel wurden gewogen und mit einer Konzentration von 1 mg/mL in Wasser gegeben. Eine Referenzmessung wurde in gleicher Verdünnung mit einer 1 mmol/L NaCl-Lösung durchgeführt. Beide Proben wurden auf einem Vortexmischer aufgerüttelt und anschließend für 10 min mit einer Ultraschallsonde bepulst.

Die Eisenoxidpartikel von *IoLiTec* wurden eingewogen (36,95 mg *Typ A* und 33,80 mg *Typ B*) und wurden mit 1 mL 10 mmol/L HNO₃ und 3 mL H₂O verdünnt. Die Proben wurden ebenfalls mit einem Vortexmischer aufgerüttelt und dann für sechs Stunden in ein Ultraschallbad gegeben. Vor der Messung wurde jeweils in einem Verhältnis von 1:100 mit 10 mmol/L HNO₃ verdünnt. Die unterschiedlichen Vorgehensweisen ergaben sich aus Vorversuchen zur bestmöglichen Dispersion im flüssigen Medium.

4.7 Partikelausrichtung im Magnetfeld

Die Partikelproben mit Eisenoxid *Typ A* wurden in magnetischen Feldern unterschiedlicher Feldstärken ausgehärtet. Eine Referenzprobe wurde hierbei stets parallel ohne äußerlich anliegendes magnetisches Feld ausgehärtet. Die Aushärtezeit betrug jeweils

4 Material und Methoden

mindestens 24 Stunden. Drei verschiedene Magnetfelder wurden dabei verwendet: ein 3-Tesla-Human-Magnetresonanztomograph (MRT), auch Kernspintomograph genannt, ein präklinischer 1-Tesla-MRT und ein Halbach-Zylinder, der ein Innenfeld von circa 0,5 Tesla besaß und die Umsetzbarkeit der Partikelausrichtung in einem industriellen Prozess zeigen sollte. Aus Gründen beschleunigter Aushärtegeschwindigkeiten im industriellen Prozess wurde im letztgenannten Versuch ein schnellaushärtendes Epoxidharzsystem gewählt, während bei den anderen Versuchen das Epoxidharz Verwendung fand, das auch in den bisherigen Versuchen zur Ermittlung der SAR genutzt wurde.

4.7.1 Anforderungen

Für die Ausrichtung der Partikel wird ein magnetisches Feld benötigt, dessen notwendige Stärke untersucht werden soll. Es soll nach selbst festgelegter Anforderung möglichst stark (hoch) sein, um sicher zu gehen, dass mit einer solchen Anordnung eine Partikelausrichtung erreicht werden kann. In der Folge des Beweises der Ausrichtung kann die Wirksamkeit eines Magnetfelds geringerer Stärke untersucht werden. Dieses Magnetfeld sollte zudem einen möglichst geringen Gradienten besitzen bzw. homogen sein. Damit soll verhindert werden, dass sich die Partikel im noch nicht ausgehärteten Klebstoff translatorisch bewegen. Ein MRT erfüllt diese Anforderungen, weshalb dieses für eine Bestätigung des Konzepts gewählt wird (*proof-of-concept*). Die Ausrichtung in einem MRT ist zwar aufgrund der hohen und homogenen magnetischen Felder für Versuche geeignet, jedoch wegen Kosten und Aufbau für den industriellen Prozess nicht zielführend. Deshalb wurden für die Versuche mit wirtschaftlicher Relevanz zuerst das niedrigere Feld eines präklinischen MRTs genutzt und dann auf den Permanentmagnetaufbau eines Halbach-Zylinders basierend auf Halbach-Arrays zurückgegriffen, mit dem ein magnetisches Innenfeld geschaffen werden kann, das nur sehr geringe Feldgradienten aufweist.

4.7.2 Partikelausrichtung im Magnetresonanztomographen

Eine Probe wurde im homogenen statischen Feld (Grundfeld) eines Human-MRT (3T MRI, GE 750 MW) ausgerichtet (Abbildung 4.3). Hierfür wurde die noch flüssige Probe (zweikomponentiges Epoxidharz SR 1720/SD 7840 [Sicomin Epoxy Systems,

Frankreich]; 5 Masseprozent Nanopartikel) in der Mitte der Spule auf dem Patiententisch positioniert.



Abbildung 4.3: Im 3-Tesla-Grundfeld dieses Human-MRTs wurden die Partikel einer Probe magnetisch ausgerichtet.

Die Ausrichtung im 1-Tesla-MRT erfolgte äquivalent zum 3-Tesla-MRT. Als magnetisches Feld wurde hierbei das 1-Tesla-Grundfeld des präklinischen Scanners *Aspect M2* (Aspect Imaging, Shoham, Israel) verwendet.

4.7.3 Partikelausrichtung im Halbach-Zylinder

Ein Halbach-Array ist eine lineare, theoretisch endlose Anordnung von Permanentmagneten, deren magnetische Ausrichtung jeweils um 90° in Richtung der Achse des Arrays gedreht wird. Dies führt dazu, dass die magnetische Feldstärke auf der einen Seite des Arrays verstärkt wird, während sie auf der anderen Seite stark abgeschwächt wird [142]. Wird ein Halbach-Array in einer ringförmigen Anordnung genutzt, ergibt sich ein Halbach-Zylinder. Hierbei sind mehrere Permanentmagneten gleichmäßig um eine Achse angeordnet, während die Magneten relativ zur Achse rotieren und die Richtung des Magnetisierungsvektors stets rechtwinklig zur Achse steht (siehe Abbildung 4.4a). Der Magnetisierungsvektor ergibt sich bei zweidimensionaler Betrachtung zu [143]:

$$\vec{M} = M_{rem}(\sin(k\phi)\hat{x} - \cos(k\phi)\hat{y}) \quad (4.2)$$

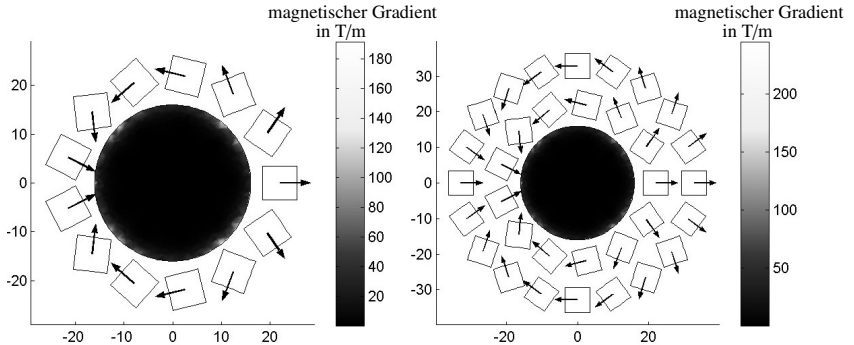
4 Material und Methoden

mit der Remanenzmagnetisierung der verwendeten Magnete M_{rem} , dem Winkel ϕ und der ganzen Zahl k , welche die Ausrichtung der Pole definiert. Wenn $k > 0$ gewählt wird, befindet sich das magnetische Feld im Inneren, mit $k < 0$ befindet es sich außerhalb des Zylinders [144].

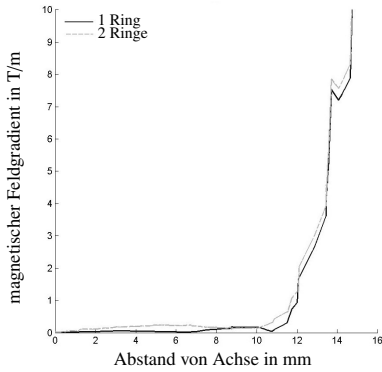
In dieser Arbeit soll das magnetische Feld innerhalb des Zylinders liegen, um eine hohe Homogenität zu erreichen. Hierfür muss sich die Magnetisierung innerhalb des Magnetrings möglichst gleichmäßig drehen. Dadurch wäre das Magnetfeld absolut homogen und würde ausschließlich innerhalb des Rings bestehen [143]. Dies kann nicht erreicht werden, da die Mindestgröße der Magneten und deren Fixierungsstrukturen eine natürlich Einschränkung darstellen. Je mehr Magneten sich im Ring befinden, desto homogener ist allerdings das Feld. Die Magneten können sich auch in mehreren konzentrischen Ringen um die Achse befinden, wodurch die Flussdichte erhöht werden kann – nicht aber die Homogenität.

Um eine geeignete Anordnung von Magneten zu ermitteln, wurde eine Simulation mit *Comsol Multiphysics* (Comsol Multiphysics, Deutschland) durchgeführt. Dafür wurde die Schnittebene rechtwinklig zur Achse des Halbach-Zylinders zweidimensional modelliert. In Abbildung 4.4a sind vergleichend je ein Aufbau mit einem Ring bzw. zwei Ringen dargestellt. Der geringe magnetische Gradient lässt die Fläche einheitlich dunkel erscheinen. Nur am Rand des Kernlochs ist erkennbar, dass die Homogenität abnimmt. Die Abbildungen 4.4b und 4.4c zeigen Graphen des Gradienten bzw. der magnetischen Flussdichte über den Radius. In der Homogenität unterscheiden sich beide Aufbauten mit ein und zwei Magnetringen nur schwach. Die magnetische Flussdichte ist allerdings mit zwei Ringen (0,5 T) größer als mit einem Ring (0,3 T). Deshalb wurde ein aus zwei Ringen bestehender Aufbau von Neodym-Stabmagneten realisiert, wie er in Abbildung 4.5 zu sehen ist. Die Formkonstruktion wurde per 3D-Druck hergestellt (*Eden 260*, Objekt, Israel), in welche die Magneten eingepresst wurden.

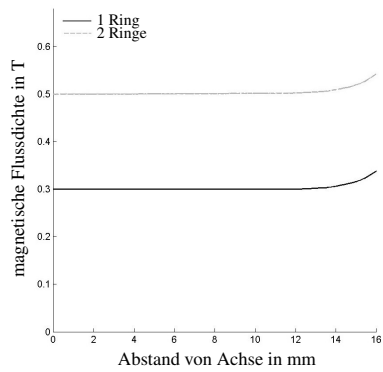
Die Partikelproben mit Eisenoxid *Typ A* wurden, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, in *Duopox 01 rapid* (Delo, Deutschland) dispergiert und dann im Kernloch des Halbach-Zylinders für 24 Stunden ausgehärtet. Für diese Ausrichtungsversuche wurde ein im Gegensatz zu den anderen Proben schneller härtendes Epoxidsystem verwendet, um wirtschaftlichere Randbedingungen zu schaffen. Das ebenfalls in diesem Versuch getestete langsame System (*SR 1720/SD 7840*, Sicomin Epoxy Systems, Frankreich) zeigte am Ende des Aushärtevorgangs wegen des tatsächlich noch vorhandenen, leichten



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.4: Simulation eines Halb-Zylinders mit einem bzw. zwei Ringen: Die zwei in a) dargestellten Anordnungen wurden magnetisch simuliert. Die Pfeile stellen jeweils die Magnetisierungsrichtung der Magneten dar, die (dunklen) Kernlöcher sind von der Größe identisch. Im Kern der Magneten verdeutlicht die gleichmäßige Fläche den geringen Feldgradienten. Nur an den Rändern sind leichte Inhomogenitäten zu erkennen. Der Verlauf der Feldgradienten über den Abstand von der Mittelachse ist b) dargestellt. Die magnetische Flussdichte ist bei zwei Magnetringen größer als bei einem Ring (c).



Abbildung 4.5: Dieser Halbach-Zylinder wurde entsprechend der Simulation zweireihig gefertigt. Auf den Magneten ist jeweils die Magnetisierungsrichtung markiert.

Feldgradienten eine deutliche Entmischung, weswegen diese Probe nicht ausgewertet werden konnte.

4.8 Simulation der Partikelausrichtung

Für die Simulation wurden die Partikel mit *SalomeMeca* ([145], OPEN CASCADE SAS, Frankreich) per Skript erstellt. Die Vernetzung erfolgte mit Netgen [146]. Die Simulation wurde mit dem mikromagnetischen Simulationspaket *NMAG-sim* ([147], University of Southampton, Großbritannien) durchgeführt. 400 Partikel wurden hierfür gleichmäßig in einem quadratischen Raster von 20×20 in einer Ebene verteilt. Die Partikel sind alle kugelförmig mit einem Durchmesser von 20 nm und haben einen Gitterabstand von 160 nm. Die Partikel haben einen solchen Abstand, dass magnetische Wechselwirkungen zwischen Ihnen ausgeschlossen werden können. Dieser Abstand wurde iterativ durch die Simulation ermittelt. Dabei wurde der Abstand schrittweise so erhöht, bis keine Wechselwirkungen zwischen den Partikeln mehr auftraten. Die räumliche Anordnung hat darüber hinaus keinen Einfluss, da eben keine Wechselwirkungen zwischen den

Partikeln auftreten. Da das Magnetfeld eine um mehrere Zehnerpotenzen größere Ausdehnung besitzt (Zentimeterskala gegen Nanometerskala) hat es keinen Einfluss auf das Simulationsergebnis, ob die Partikel in einer Ebene oder im Raum angeordnet sind. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.1 gelistet. Da die Partikel alle sphärisch sind, besitzen sie keine geometrische Anisotropie. Eine Anisotropie wurde jedem Partikel in der Simulation aufgeprägt. Das elektromagnetische Wechselfeld liegt in der Partikelebene auf der x-Achse. Es wurden drei verschiedene Partikelausrichtungen gewählt, bezogen auf die Richtung des homogenen Feldes der elektromagnetischen Anregung: die magnetische Vorzugsrichtung (gleich uniaxiale Anisotropieachse) lag a) parallel zum Feld, b) randomisiert im Raum oder c) parallel zur y-Achse, also rechtwinklig zum elektromagnetischen Feld.

Parameter	Wert	Einheit
Partikel	400	
Partikeldurchmesser	$20 \cdot 10^{-9}$	m
Raster	20×20	
Rasterabstand	$160 \cdot 10^{-9}$	m
Landau-Lifshitz-Gilbert-Dämpfung	0,1	
Austauschwechselwirkung	$2,1 \cdot 10^{-11}$	J/m
Anisotropie	uniaxial	

Tabelle 4.1: Diese Parameter wurden in der Simulation verwendet. Die Anisotropieachsen wurden entsprechend der Simulationsanforderung gewählt. Abstand und Austauschwechselwirkung wurden so gewählt, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auftreten, wie dies bei perfekter Dispersion der Fall ist.

4.9 Messung magnetischer Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften wurden mit einem *Magnetic Property Measurement System* (MPMS, Quantum Design, USA) ermittelt. Dieses basiert auf dem Messsystem einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (superconducting quantum interference device, SQUID). Die Hysteresekurve wurde bei Raumtemperatur von einer Probe ermittelt, in der NP im ausgehärteten Epoxidharz dispergiert waren. Für die Kinematikmessungen wurden Partikel im Harz (ohne Härter) dispergiert, sodass sich die Partikel

4 Material und Methoden

frei bewegen und ausrichten konnten. Da das Magnetfeld erst mit Verzögerung die volle Stärke erreichte, wurde die Probe erst bei voll ausgebildetem Magnetfeld in das Gerät gesetzt. Deshalb konnte der erste Messpunkt erst nach fünf Sekunden ermittelt werden. Die Messungen wurden bei 0,1 T, 1 T und 3 T durchgeführt.

4.10 Elementanalyse mit Mößbauerspektroskopie

Bei der Mößbauerspektroskopie wird der nach Rudolf L. Mößbauer benannte Mößbauereffekt genutzt [148]. Hierbei wird die resonante Strahlung bei der Absorption von Gammastrahlung bei Kernübergängen genutzt. Diese ist abhängig von der Wechselwirkung der Magnetismen der Atomkerne mit den Kernen ihrer direkten Umgebung. Eisen (^{57}Fe) ist für diese Messungen geeignet, da es einen rückstoßfreien Gammaübergang besitzt. Somit kann untersucht werden, aus welchen Verbindungen die getesteten Eisenoxidpartikel bestehen. Fe_2O_3 besitzt nur EisenIII-oxid, während eine Fe_3O_4 -Einheit aus zwei EisenIII-oxiden und einem EisenII-oxid besteht. Ob nun zweiwertiges Eisen in den Partikeln vorkommt, lässt sich aus den Spektren ablesen [135, S. 65-68].

Da bei Raumtemperatur kleine Partikel, wenn sie superparamagnetisch sind, ein Magnetfeld besitzen, das allein durch thermische Anregung ständig die Richtung ändert, kann ihre Zusammensetzung nur bei niedrigen Temperaturen gemessen werden. Deshalb wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Partikel superparamagnetische Eigenschaften besitzen, und bei einer Temperatur von 4,2 K, um die Elemente zu untersuchen. Die Kühlung wurde durch einen Badkryostat mit flüssigem Helium verwirklicht.

Die Transmissions-Mößbauermessungen wurden mit einer ^{57}Co -Quelle in einer Rhodiummatrix durchgeführt. Diese wurde durch einen elektromagnetischen Aktor mit einer sinusförmigen Geschwindigkeitsschwingung beaufschlagt (MA 250; *HalderElectronics*). Die gemessenen Spektren wurden mithilfe einer Superposition von Lorentzkurven gefittet.

4.11 Messung der SAR (Spezifischen Absorptionsrate)

Messungen der SAR wurden mit einem *Magnetherm*-System (nanoTherics, Vereinigtes Königreich, Abbildung 4.6) in Kombination mit einem GaAs-Sensorsystem (opsens,

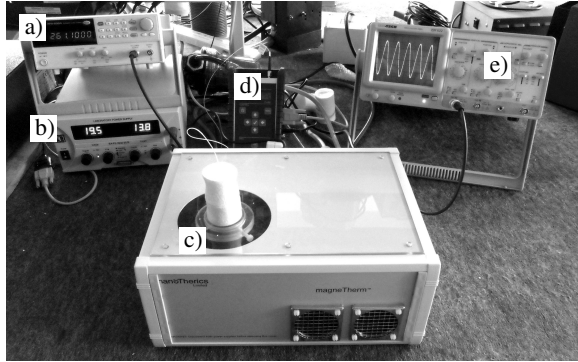


Abbildung 4.6: Dies ist das Magnetherm-System, mit dem die SAR ermittelt wurde, bestehend aus: Frequenzgenerator (a), Gleichstromquelle (b), Schwingkreis mit Spule (c), Temperaturmesssystem (d) und Oszilloskop zur Überwachung der Schwingung (e).

Frankreich) durchgeführt. Die Proben wurden in einer Polystyrolisolierung für zwei Minuten aufgeheizt. Für die SAR wurde die durchschnittliche Aufheizrate verwendet, wobei nur die Temperatursteigerung zwischen den Sekunden 30 und 90 der Messung berücksichtigt wurde, um den Einfluss von Anfangs- und Endeffekten bei der Messung auszuschließen. Die Temperatur wurde in der Mitte der Probe innerhalb einer Zentralbohrung erfasst.

Die SAR wurde mit dem kalorimetrischen Ansatz mit $SAR = (m_s/m_p)c(\Delta T/t)$ berechnet, mit den Massen der gesamten Probe m_s bzw. der Partikel in dieser Probe m_p , der spezifischen Wärmekapazität der Probe c und der Temperatursteigerung der Probe ΔT während der Messung im elektromagnetischen Wechselfeld in der Messzeit t . Bei den Messungen wurden jeweils das Partikelmaterial, der Füllgrad, die Ausrichtung der Partikel, die Frequenz und die elektromagnetische Feldstärke einzeln variiert.

Für die Ermittlung des Erfolgs der Nanopartikelausrichtung im statischen, gradientenfreien Magnetfeld, wurden die ausgerichteten Proben in verschiedenen Positionen bezogen auf die Ausrichtung im elektromagnetischen Wechselfeld gemessen. Sie wurden jeweils mit dem elektromagnetischen Wechselfeld parallel zur vorherigen Ausrichtung sowie rechtwinklig dazu gemessen.

4.12 Erwärmungsversuche

Die vorher beschriebenen Untersuchungen der SAR wurden mit einer Anlage durchgeführt, die auf die Funktionalität mit verschiedenen Frequenzen und Feldstärken hin konzipiert wurde und von einer einphasigen Schuko-Haushaltssteckdose (230 V) gespeist wurde. Damit lassen sich keine industrierelevanten Leistungen in das Bauteil einbringen. Deshalb wurden Versuche an einem leistungsstärkeren Generator durchgeführt, um zu untersuchen, ob eine für einen industriellen Prozess ausreichend schnelle Erwärmung eines dotierten Bauteils möglich ist oder ob es diesbezüglich Einschränkungen gibt. Es wurde ein *HF-Generator LG 06KK* (SOLFER, Tschechische Republik) mit einer Hochfrequenz-Typenleistung von 6 kW bei einer Frequenz von 1,35 MHz verwendet. Als Induktor wurde eine Tellerspule mit einem Durchmesser von 32 mm gewählt. Wegen des hohen Magnetfeldgradienten dieser kleinen Tellerspule konnte die effektive magnetische Feldstärke im Bereich der maximalen Temperatur nicht ausreichend genau gemessen werden, um einen validen Wert zu bekommen. Deshalb können nur Leistung und Frequenz angegeben werden. Als Probenkörper wurde eine zylindrische Probe mit einer kegelförmigen Spitze genommen, die so platziert wurde, dass die Spitze auf die Mittelachse der Spule gesetzt wurde und die Probe auf dem Kegelmantel auflag. Dadurch konnten Aufnahmen mit der Thermokamera durchgeführt werden. Die Probe war aus Epoxidharz mit 5 m% Nanopartikeln und wurde für die Versuche geschwärzt.

4.13 Festigkeitsuntersuchungen

Die Durchführung der Festigkeitsproben sollte Aufschluss darüber geben, ob Nanopartikel einen Einfluss auf die Festigkeit von Klebungen haben. Hierfür wurden Zugscherversuche nach *DIN EN 1465:2009* in Verbindung mit einer Alterung unter Wassereinwirkung mit einer feuchten Kompresse entsprechend *DIN EN ISO 9142:2003 Anhang E.2* durchgeführt.

Für alle Versuche wurden Zugscherproben gleicher Herstellungsart verwendet, die sich bezüglich ihrer Partikelfüllung in zwei zu vergleichende Probentypen gruppieren: ohne Nanopartikel oder mit 8 m% NP im Klebstoff. Es wurden normgerechte Zugscherprüfkörper aus Stahl verwendet (DC04), die mit einem Epoxidharz (*DELO-DUOPOX® CR8031*) verklebt wurden. Dieser Klebstoff ist ab Werk ungefüllt und besitzt laut Datenblatt eine Bruchdehnung von 5 %. Diese wurde bewusst in dieser Größenordnung

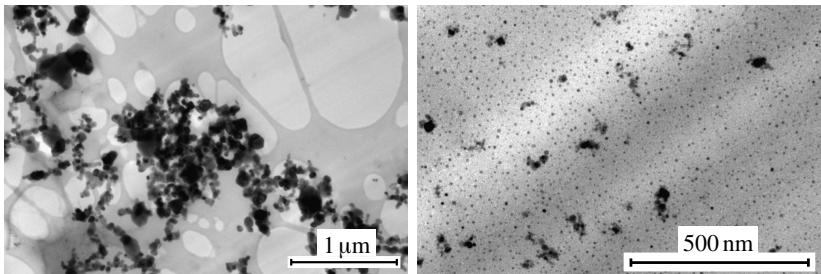
gewählt, um eine mögliche Versprödung des Klebstoffs durch die NP gut detektieren zu können. Die Füge­teile wurden mit Isopropanol gereinigt, mit dem SACO-Verfahren (Sandblast Coating; Delo Saco Plus) silikatisiert und dann mit Druckluft (OKS 2731) staubfrei geblasen. Die Klebstoffverarbeitung war bei beiden Gruppen bis auf die Verwendung von NP identisch. Die Fe₃O₄-NP (15 nm bis 20 nm; *IoLiTec*) wurden zu Komponente A hinzugefügt und diese dann im Speedmixer (DAC150SP; *Hauschild*) dispergiert (2000 U/min, dann 3000 U/min für jeweils 20 Sekunden). Glasperlen (150 µm bis 250 µm) und Komponente B wurden hinzugefügt und mit einem Spatel verrührt. Die so erstellten Zugscherproben wurden für 1 h bei 80 °C (≈ 353 K), anschließend für 24 h bei 21 °C (≈ 294 K) ausgehärtet. Darauf wurden die Prüfkörper bis zur Prüfung bzw. beginnenden Alterung eingeschweißt und 14 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

Entsprechend *DIN EN ISO 9142:2003* 7 wurden folgende drei Werte für die Proben­typen ermittelt: A) Zugscherfestigkeit vor der Alterung, B) Zugscherfestigkeit einer bei Raumbedingungen für die Dauer der Alterung ausgelagerten Referenzprobe und C) Zugscherfestigkeit nach der Alterung. Als Alterung wurde ein Kataplasmatest entsprechend Anhang E.2 durchgeführt. Hierbei befinden sich die Prüfkörper zusammen mit einem mit destilliertem Wasser gesättigten Wattebausch in einem Kunststoffbeutel verschweißt in einer Trockenwärmekammer. Die Auslagerungsdauer in der Wärmekammer betrug 14 Tage.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen präsentiert sowie deren Bedeutung für den Einsatz von Nanopartikeln als Suszeptor diskutiert. Es werden Wirkzusammenhänge aufgezeigt und Erklärungsmuster geschaffen. Darüber hinaus werden Verknüpfungen und Zusammenhänge der Ergebnisse herausgestellt und daraus ein Modell generiert.

5.1 Mikroskopie



(a) TEM: Magsilica[®] HS

(b) TEM: YFeO (IoLiTec)

Abbildung 5.1: Magsilica[®] HS formte große Agglomerate. Einzelne Partikel waren zu erkennen, lagen aber kaum einzeln vor. Das YFeO von Iolitec zeigte ein besseres Dispergierverhalten. Die meisten Partikel lagen einzeln vor, vereinzelt bildeten sich Agglomerate, die allerdings unter 100 nm blieben.

Die TEM-Aufnahmen zeigten sehr unterschiedliche Dispersionsverhalten der Partikel. Diese waren abhängig vom Typ der Partikel, nicht zwingend vom Partikelmaterial. So zeigten Eisenoxide sehr unterschiedliche Agglomerationsbestrebungen. Stark agglomerierten die Eisenoxidpartikel Magsilica[®] (Abbildung 5.1a). Diese Zusammenballungen

5 Ergebnisse und Diskussion

von NP waren so groß, dass sie sogar unter dem Lichtmikroskop gesehen werden konnten (in dieser Arbeit nicht abgebildet). Auch nach längerem Dispergieren konnte unter dem optischen Mikroskop keine Änderung hin zu einer besseren Dispersion erkannt werden. Magsilica®-Partikel werden nach der Synthese vom Hersteller standardmäßig mit einer Silikathülle versehen. Es ist dabei nicht klar, ob die Silikathülle jedes einzelne Partikel überzieht, oder ob sich schon in diesem Stadium Agglomerate bilden und diese durch das Silikat zusammengeklebt werden. Letzteres scheint nach den Mikroskopaufnahmen wahrscheinlicher.

Das unbeschichtete Yttrium-Eisenoxid wies eine feinere Dispergierung auf (Abbildung 5.1b). Im Bild wirkten die Partikel verteilt wie Sommersprossen. Auch hier bildeten sich Agglomerate, die allerdings nicht die Mehrzahl der Partikel ausmachten und weit unter 100 nm blieben. In den Agglomeraten war meist ein großes dunkles Partikel zu erkennen, das größer war als die Partikel, die fein dispergiert vorlagen. Die Streuung der Partikelgrößen kann ein Grund sein, warum unregelmäßige Dispersionsmuster im TEM zu erkennen waren und kein gleichförmiges Erscheinungsbild auftrat. Größere Partikel neigten also bei diesem Typ dazu, Agglomerate zu bilden, was allgemein für Partikel schon von Mamiya et al. beschrieben wurde [19].

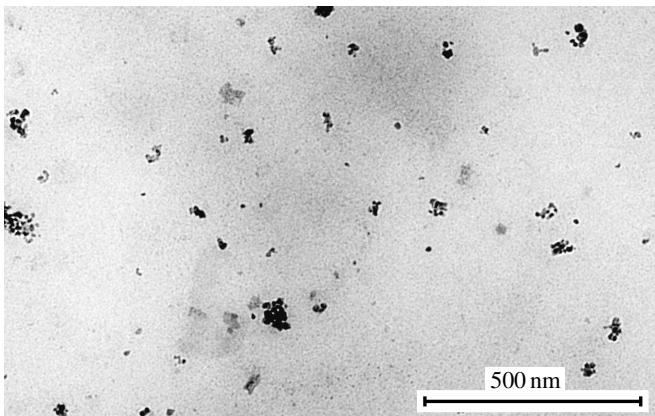


Abbildung 5.2: Die Eisenoxidpartikel Typ B bildeten nach der Dispersion teilweise kleine Agglomerate unterschiedlicher Größe.

Dieser Effekt war bei den Eisenoxidpartikeln Typ B (IoLiTec) nicht zu erkennen. Es waren sowohl einzelne Partikel als auch gruppierte Partikel mit verschiedenen Agglomeratgrößen zu sehen (Abbildung 5.2). Hierbei unterschieden sich die Partikel optisch

nicht in Bezug auf ihre Auftrittsform. Zwar waren keine großen durchgehenden Strukturen wie bei Magsilica[®] zu erkennen, ansonsten ergab sich aber das Bild einer breiten Streuung unterschiedlicher Agglomeratsgrößen. Die Eisenoxidpartikel *Typ A* (ebenfalls *IoLiTec*) zeigten im TEM abgesehen vom Einzelpartikeldurchmesser eine ähnliche optische Erscheinung wie *Typ B*. Eine Größenanalyse der Partikel in den TEM-Aufnahmen war wegen der unscharfen Partikelränder nicht möglich.

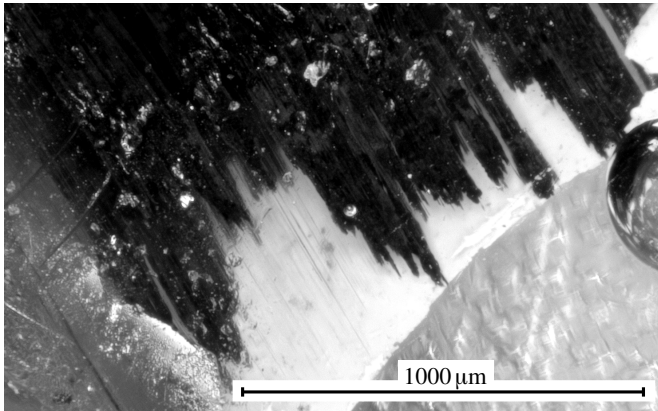
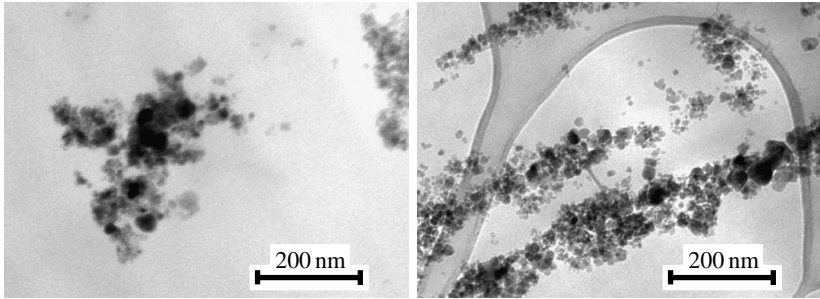


Abbildung 5.3: Die braunen Eisenoxidpartikel Typ A bildeten durch die Ausrichtung nadelförmige Strukturen, die auch im Lichtmikroskop erkennbar waren.

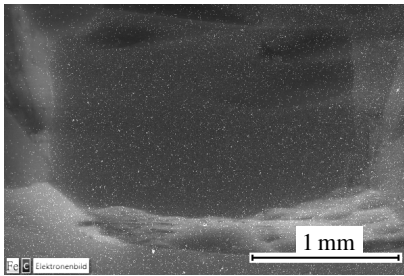
Wurden diese aber während des Aushärtens in einem Feld von 3 T ausgerichtet, so erkannte man schon unter dem optischen Mikroskop eine Veränderung. In der Probe waren dunkelbraune, nadelförmige Strukturen zu sehen (Abbildung 5.3). Sie besaßen alle die gleiche Ausrichtung, waren also parallel zueinander. Neben diesen Strukturen wirkte das Epoxidharz klar und halbtransparent. Es schien, als hätten sich Partikel und Matrix entmischt. Optisch erinnert dieses Bild an ein unidirektionales Fasergelege mit ausgefranzten Enden.

In der TEM-Aufnahme waren diese Strukturen ebenfalls zu erkennen. Während die unausgerichtete Probe Agglomerate aufwies, die in Summe keine Anisotropie erkennen ließen (siehe Abbildung 5.4a), waren in der ausgerichteten Probe längliche zusammenhängende Strukturen zu sehen (Abbildung 5.4b). Einzeln vorliegende NP waren zwar noch zu erkennen, der Großteil der Partikel beteiligte sich allerdings an einem Agglomerat. Die Partikel waren zu großen Einheiten agglomeriert, die sich quer durch die Probe zogen. In der EDX-Analyse mit Kontrastierung der Elementverteilung und

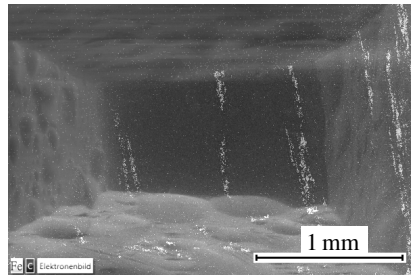


(a) TEM: ungerichtete Partikel

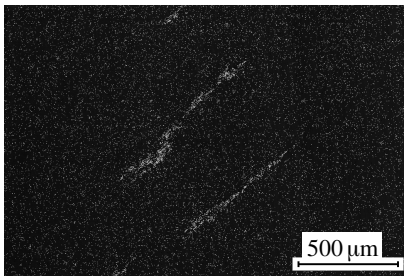
(b) TEM: 3 T ausgerichtete Partikel



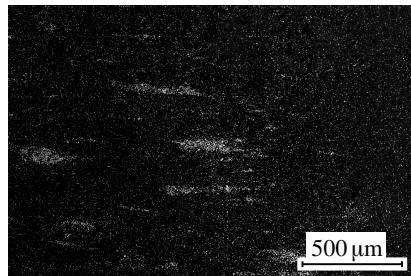
(c) REM/EDX: ungerichtete Partikel



(d) REM/EDX: 3 T ausgerichtete Partikel



(e) REM/EDX: 1 T ausgerichtete Partikel



(f) REM/EDX: 0,5 T ausgerichtete Partikel

Abbildung 5.4: Die Partikel der ohne Magnetfeld ausgerichteten Probe (Typ A) zeigten Agglomerate verschiedener Größen ohne erkennbare Ausrichtung (a). Nach der Ausrichtung im 3-T-MRT waren große längliche Agglomerate mit gleicher Ausrichtung zu erkennen (b). In der EDX-Analyse konnte dasselbe in einem größeren Maßstab nachgewiesen werden (c, d). Die hellen Eisenelemente zeigten eine deutlich unterschiedliche anisotrope Verteilung in der Matrix nach Ausrichtung. Auch mit schwächeren Feldern von 1 T und im Permanentmagnetaufbau (Halbach-Zylinder) mit 0,5 Tesla konnte eine Ausrichtung anhand länglicher Strukturen nachgewiesen werden wobei die Ausprägung der Formen Abhängig von der Feldstärke ist (hell: Fe, dunkel: C).

größerem Maßstab zeigte sich das gleiche Verhalten. In Abbildungen 5.4c - f war die Elementverteilung von Eisen (hell) in der Matrix (dunkel) zu sehen. Auch in dieser Analyse waren die länglichen Strukturen nach einer Anwendung des Feldes während des Aushärtvorgangs deutlich zu erkennen. Ebenso zeigte sich eine klare Strukturierung bei den niedrigeren Feldstärken. Bei der Aushärtung im Feld des Halbach-Zylinders (0,5 T) waren die länglichen Strukturen breiter als bei den beiden höheren Feldstärken. Dies könnte auch am reaktiveren Klebstoffsystem liegen, welches durch die raschere Aushärtung weniger translatorische Bewegung der Partikel zuließ. Die länglichen Strukturen beweisen, dass sich die Partikel in der Matrix durch das äußere Feld umstrukturiert haben. Theoretisch bedeutet dies nicht, dass sich die Partikel auch gedreht haben. Physikalisch ist es aber wahrscheinlich, dass die Partikel sich in diesen starken magnetischen Feldern mit sehr geringen Feldgradienten zuerst drehen bevor sie translatorische Bewegungen vollführen, die zu diesen Strukturen führen. Die Ausrichtung der Partikel durch Rotation konnte mit den Messungen der SAR bestätigt werden (siehe Abschnitt 5.7). Die EDX-Aufnahmen zeigten, dass die Ausrichtung sowohl bei starken als auch bei schwachen Feldern durchgeführt werden konnte. So ist die parallele Orientierung der Partikel auch mit einem kostengünstigen und platzsparenden Permanentmagnetaufbau zu erreichen. Dies lässt eine Umsetzung in der Industrie zu.

5.2 Größenanalyse

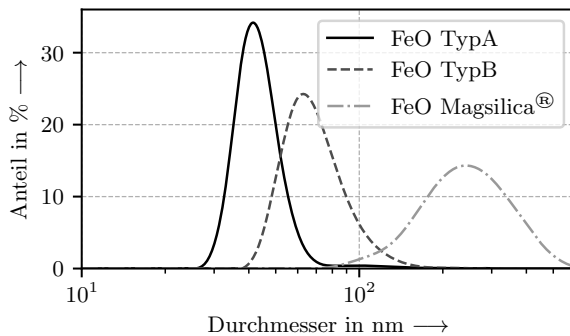


Abbildung 5.5: Die mit DLS gemessenen Durchmesser besitzen eine logarithmische Normalverteilung und haben größere Werte als im Datenblatt angegeben.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die mit DLS ermittelte Größenverteilung dreier verwendeter Eisenoxide sind in Abbildung 5.5 zu sehen. Das Eisenoxid Typ A hat hierbei die niedrigste mittlere Größe von 46,0 nm (Standardabweichung $\sigma = 26,2$ nm). Der Typ B eine mittlere Größe von 79,5 nm ($\sigma = 56,2$ nm) und Magsilica® von 334 nm ($\sigma = 294$ nm). Je kleiner der Durchmesser ist, desto geringer ist die Standardabweichung. Die gemessenen Größen bestätigen die auftretenden Agglomerate, die schon in den TEM-Aufnahmen zu sehen waren.

Partikeltyp	KS-Teststatistik (log)	p-Wert
Typ A	0,0019	1,0000
Typ B	0,0077	1,0000
Magsilica®	0,0090	0,7670

Tabelle 5.1: Die Ergebniswerte des Kolmogorow-Smirnow-Tests bestätigen die Annahme, dass es sich bei den Größenverteilungen um log-Normalverteilungen handelt.

Gemäß Rosenzweig [3] sollten diese Partikel nun einer logarithmischen Normalverteilung folgen. Dies konnte mithilfe des Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstests untersucht werden. Die Ergebnisse dieses Tests wurden numerisch mithilfe des Programms *Python* (Python Software Foundation) ermittelt und sind in Tabelle 5.1 zu sehen. Die Kolmogorow-Smirnow-Teststatistik für eine logarithmische Normalverteilung lag in allen drei Fällen niedrig ($<0,1$) und deren p-Wert (auch Signifikanzwert genannt) in allen Fällen über 0,75; somit wurde stets eine Signifikanz von mehr als 75 % erreicht, dass die Nullhypothese über die zugrundeliegende Verteilung zutrifft. Bei den Typ A- und Typ B-Partikeln konnte sogar eine Signifikanz von rund 100 % erreicht werden. Somit unterlagen die Partikel einer log-Normalverteilung. Zudem deutete sich im Unterschied zwischen den einzelnen KS-Teststatistiken und p-Werten an, dass daraus ein Qualitätskriterium gemacht werden kann. Wie in Kapitel 5.1 dargestellt, hatten die Eisenoxide Typ A und Typ B eine bessere Verteilung im Material als das Eisenoxid von Magsilica®. Somit könnte eine höhere Teststatistik und ein niedriger p-Wert auf eine schlechte Dispersionsqualität hindeuten. Weitere Untersuchungen hierzu sind notwendig. Da aktuell keine Kenngröße für die Dispersionsqualität existiert, kann die Übereinstimmung mit einer log-Normalverteilung möglicherweise als solche genutzt werden.

5.3 Hystereseurve der Partikel

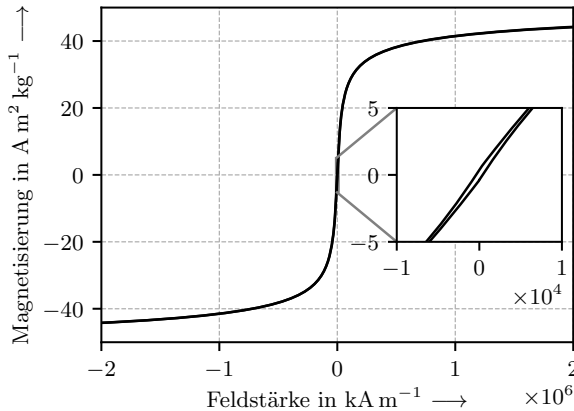


Abbildung 5.6: Das Eisenoxid Typ A besitzt eine eher schmale Hystereseurve.

Die Eisenoxidpartikel *Typ A* besaßen, randomisiert dispergiert im Epoxidharz, eine Sättigungsmagnetisierung von $46\ A\ m^2/kg$. Die Remanenzmagnetisierung betrug $0,38\ A\ m^2/kg$ bei einer Koerzitivfeldstärke von $390\ A/m$ (Abbildung 5.6). Daraus resultiert eine eher schmale Hystereseurve und demzufolge eine kleine Hystereseffläche. Dies ist für Nanopartikel nicht ungewöhnlich [149, 1], da sie paramagnetisch sind und somit schon bei geringen Feldstärken in Sättigung gehen. Ein zusätzlicher Grund für die geringe Fläche könnte eine Oxidation der Partikel sein. Da Eisenoxidnanopartikel innerhalb von zwölf Stunden zum Großteil oxidieren können [117], könnte sich das Fe_3O_4 in ein Fe_2O_3 umgewandelt haben, womit eine geringere Erwärmung und eine kleinere Hystereseffläche einhergeht. Diese Oxidation konnte mit Mößbauerspektroskopie nachgewiesen werden und begründet somit die schmale Hystereseffläche.

5.4 Kinematik der Partikel

Die Ausrichtung der Partikel erfolgt definitionsgemäß über Brown-Relaxation, also mittels des Relaxationsmechanismus, der – partikelgrößenabhängig – bei niedrigviskosen Umgebungsmedien auftritt. Mit steigendem Magnetfeld nahm die Magnetisierung der Eisenoxidpartikel *Typ A* zu (siehe Abbildung 5.7). Dies war ein zu erwartendes

5 Ergebnisse und Diskussion

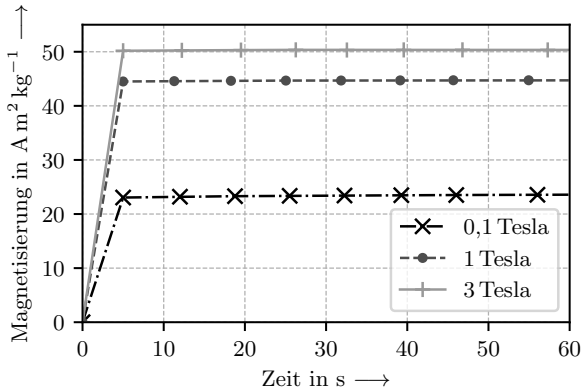


Abbildung 5.7: Die Eisenoxide gingen in weniger als 5 s in Sättigung unabhängig davon, wie groß das anliegende magnetische Feld war. Die Magnetisierung war, wie zu erwarten, abhängig von der magnetischen Flussdichte des Felds.

(weil normales) Verhalten, da die Magnetisierung mit dem äußeren Feld steigt (siehe Abbildung 5.6). Für die Ausrichtung ist entscheidend, wie schnell die Partikel in Sättigung gehen, wie schnell sie sich also im Magnetfeld drehen können. Dies geschah unabhängig von der Feldstärke innerhalb der ersten fünf Sekunden. Dies deutet darauf hin, dass die Zeit, die es braucht, die Partikel auszurichten, ebenfalls unterhalb von fünf Sekunden liegt. Eine höhere Auflösung im unteren Zeitbereich konnte, bedingt durch den Versuchsaufbau, nicht realisiert werden, da der verwendete Magnet nicht abschaltbar war. Mit dem Ergebnis ist nachgewiesen, dass die Partikel auch in einer kurzen Zeit ausgerichtet werden können (< 5 s). Die im Ausrichtungsversuch (siehe Kapitel 4.7) gewählten Zeiten von mehreren Stunden waren dementsprechend der Härtungsgeschwindigkeit der genutzten Epoxidharze geschuldet und nicht der Ausrichtgeschwindigkeit der Partikel. In einem schnelleren reaktiven Klebstoffsystem oder einem thermoplastischen System, das nur für kurze Zeit über den Schmelzpunkt bzw. die Glasübergangstemperatur erwärmt wird, könnten NP somit auch in einer Zeit unterhalb von fünf Sekunden ausgerichtet werden.

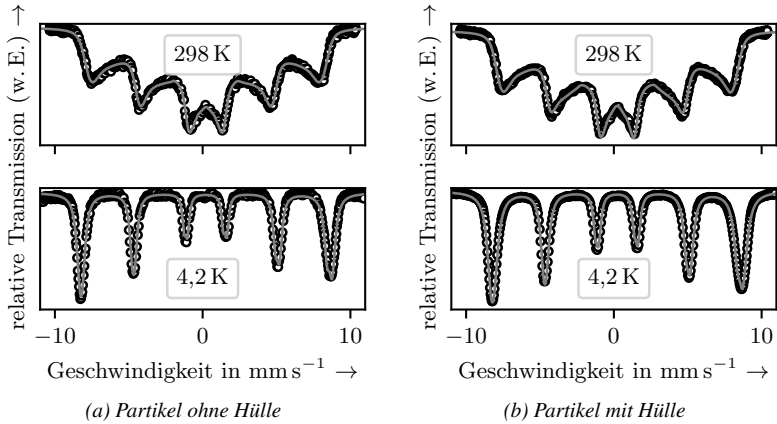


Abbildung 5.8: Die Mößbauerspektren der Eisenoxide „Typ A“ mit und ohne Hülle bei zwei verschiedenen Temperaturbereichen lassen kein zweiwertiges Eisen erkennen.

5.5 Elementanalyse mit Mößbauerspektroskopie

In Abbildung 5.8 sind die Spektren des *IoLiTec* Eisenoxids „Typ A“ mit bzw. ohne Hülle bei den zwei untersuchten Temperaturbereichen zu sehen. Die jeweils sechs Spitzen des magnetischen Musters sind klar zu erkennen. Drei Erkenntnisse lassen sich aus den Spektren gewinnen: Erstens zeigten die Partikel bei 298 K superparamagnetische Eigenschaften. Bei steigendem Superparamagnetismus lösen sich die magnetischen Hyperfeinfelder immer weiter auf und die Peaks der Spektren verbreitern sich durch das Springen der Valenzelektronen. Dies bedeutet, dass die Partikel sich in einem Größenbereich befinden, in dem spontane, thermisch angeregte Ummagnetisierungsvorgänge vonstatten gehen, aber auch eine feste Ausrichtung des Partikelmagnetismus vorliegt. Da die Partikel eine Größenstreuung mit einer Standardabweichung von 26,2 nm besitzen (vgl. Abschnitt 5.2), liegt es nahe, dass sich über diese Größenstreuung die magnetischen Eigenschaften der Partikel ändern (siehe 3.5). Es liegen dementsprechend keine klar definierbaren und abgrenzbaren magnetischen Eigenschaften über alle Einzelpartikel vor. Zweitens ist in den Spektren bei 4,2 K kein zweiwertiges Eisen zu erkennen. Die typischen Formen von zweiwertigem Eisen, welches in Fe_3O_4 vorkommt und zu deutlichen Asymmetrien und Zwischenpeaks in den Spektren führen, haben sich nicht ausgebildet. Es liegt also ausschließlich Maghemit vor. Dies widerspricht der Herstel-

5 Ergebnisse und Diskussion

lerangabe. Wahrscheinlich ist, dass Magnetit produziert wurde, dieses aber durch die hohe Reaktivität und das große Oberflächen-Volumen-Verhältnis oxidiert ist. Drittens unterscheiden sich die Spektren der beiden Partikeltypen nicht relevant. Demzufolge konnte die Hülle nicht zu einer Konservierung der Partikel führen. Die Hülle hatte somit keinen Einfluss auf den Elementzustand der Partikel und kann also nur durch ihre Oberflächeneigenschaften einen positiven Einfluss auf die Dispergierbarkeit der Partikel nehmen. Weitere positive Auswirkungen sind durch die Hülle nicht zu erwarten. Negativ wirkt sich die Hülle auf den Eisenanteil bezogen auf die verwendete Partikelmasse aus, da diese zwar zur Masse der Partikel beiträgt, aber selbst nicht zum Wärmeeintrag beitragen kann.

5.6 Simulationsergebnis der Partikelausrichtung

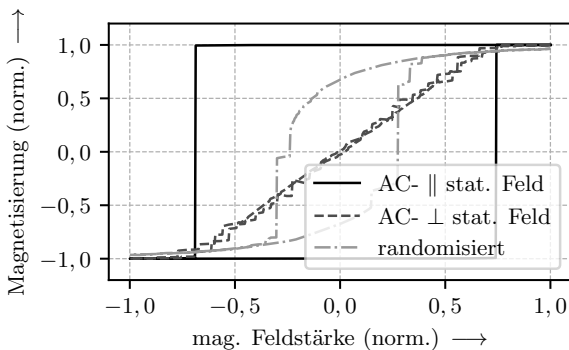


Abbildung 5.9: Die Hysteresekurve der parallel zum elektromagnetischen Feld ausgerichteten Partikel zeigten eine 4,01-fache Fläche verglichen mit randomisierten Partikeln. Rechtwinklig ausgerichtete Partikel besaßen nur eine minimale Hystereseffläche.

Die Hysteresekurven der verschiedenen Partikelorientierungen unterschieden sich in der Simulation deutlich voneinander (Abbildung 5.9). Waren die Partikel parallel zum elektromagnetischen Wechselfeld ausgerichtet, so spannten sie eine rechteckige Hysteresekurve auf. Die Magnetisierung der Partikel war hierbei stets parallel zum externen Feld entsprechend der Theorie im Fall $\phi = 0$. Erreichte das magnetische Feld eine gewisse Stärke entgegen der Magnetisierungsrichtung der Partikel, so drehte sich deren Magnetisierung schlagartig um 180° . Es zeigte sich die größte Hystereseffläche der

drei untersuchten Fälle. Die Magnetisierung der rechtwinklig zum Feld ausgerichteten Partikel folgte dem elektromagnetischen Feld. Die Hysteresekurve nahm in etwa eine Diagonale im Plot ein. Somit konnte sich keine relevante Hysteresefläche ausbilden. Der randomisierte Fall (Referenz) stellte eine Mischung aus beiden Fällen dar. Manche Partikel zeigten darin eine flächigere, manche eine schmalere Hysteresekurve. In Summe entstand dadurch ein abgerundetes Rechteck, dessen Fläche kleiner als im parallelen Fall war.

Die Fläche des ausgerichteten Falls entsprach 4,01 mal der Fläche des randomisierten Falls. Die SAR entspricht in der Theorie der Hysteresefläche, weshalb sich entsprechend der Simulation die Erwärmung um diesen Faktor erhöht. Die rechtwinklig zum elektromagnetischen Wechselfeld ausgerichteten Partikel zeigten dementsprechend nur eine sehr kleine Hysteresefläche bzw. Erwärmung, während durch die parallele Ausrichtung der Wärmeeintrag in der Simulation erhöht werden konnte.

Die Simulation bestätigt dementsprechend die Theorie, nach der eine Ausrichtung der Partikel einen größeren Wärmeeintrag zur Folge hat, da das Potential der Partikel damit maximal ausgenutzt werden kann. Jedes Partikel trägt somit voll zum Wärmeeintrag bei. Rechtwinklig dazu kann dementsprechend keine Relaxation stattfinden, die einen Energieverlust und somit eine Wärmeerzeugung zur Folge hätte. Letzteres ist dann relevant, wenn z. B. extrudierte, mit Nanopartikeln gefüllte Fäden im Gewebe erwärmt werden sollen. Ist dieses ein 0-90-Gewebe, kann der Ausrichtungseffekt nur bei einer der beiden Faserrichtungen genutzt werden, da ansonsten nicht die Fasern beider Richtungen gleichzeitig erwärmt werden können.

5.7 SAR-Untersuchungen

5.7.1 In Abhängigkeit von der Frequenz

Bei konstanter Feldstärke ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Frequenz und SAR. Wurde die Frequenz verdoppelt, verdoppelte sich, bei sonst gleichbleibenden Erwärmungsparametern, auch die SAR. In Abbildung 5.10 ist die Linearität der Frequenzabhängigkeit dargestellt. Dabei wurden die Messwerte mit Linien verbunden und wirkten wie Ausgleichsgeraden, obwohl sie nicht linearisiert waren. Dieser Zusammenhang konnte für Frequenzen von 100 kHz bis 986 kHz nachgewiesen werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

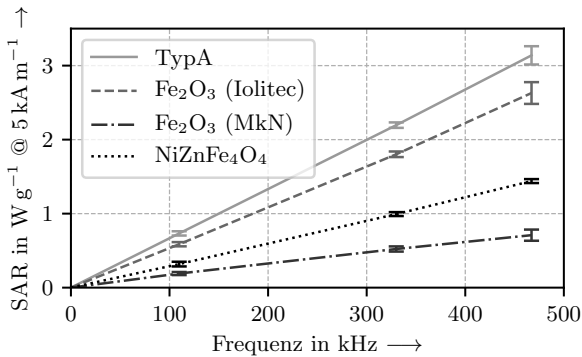


Abbildung 5.10: Die getesteten Partikel zeigten einen linearen Zusammenhang zwischen der verwendeten Frequenz und der SAR.

Material	Firma	Größe [nm] (laut Datenbl.)	SAR @ 11,7 kA/m [W/(g · 100 kHz)]
Fe ₃ O ₄ („TypA“)	IoLiTec	15-20	8,21
Fe ₃ O ₄ („TypB“)	IoLiTec	20-30	6,79
γ-Fe ₂ O ₃	IoLiTec	20-40	6,45
NiZnFe ₄ O ₄	Sigma-Aldrich	< 100	4,58
γ-Fe ₂ O ₃	MkNano	20	4,20
MnFe ₂ O ₄	Sigma-Aldrich	50	2,93
Fe ₂ O ₃ („Magsilica®“)	Evonik	< 100	1,73
γ-Fe ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	< 50	1,01
ZnFe ₂ O ₄	Sigma-Aldrich	< 100	0,99
CoFe ₂ O ₄	Sigma-Aldrich	30	0,50
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Sigma-Aldrich	< 100	0,27
SrFe ₁₂ O ₁₉	Sigma-Aldrich	< 100	0,14
Co ₃ O ₄	IoLiTec	30	0,10
BaFe ₁₂ O ₁₉	Sigma-Aldrich	< 100	0,09
Dy ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	< 100	0,05

Tabelle 5.2: Ergebnisse der SAR-Messung aller getesteten Partikel: Die Eisenoxide von Iolitec waren am besten für die Erwärmung geeignet, wenn man alle getesteten Partikeltypen verglich. Der kleinere der beiden Partikel zeigte die höchste Erwärmung.

Der klare lineare Zusammenhang ermöglicht es, in diesem Frequenzbereich bei verschiedenen Frequenzen zu messen und die SAR nachträglich auf eine Frequenz zu normieren. Damit wird das Problem umgangen, welches in der Literatur auftritt: SAR-Werte sind aufgrund unterschiedlicher Frequenzen schlecht vergleichbar. Im experimentellen Vorgehen können nämlich auch Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen sinnvoll sein, wenn dadurch Störgrößen reduziert werden können. Besitzt z. B. der Versuchsaufbau einen von der Frequenz unabhängigen, aber nicht reproduzierbaren und reduzierbaren Offset, so wird dessen Einfluss bei der Normierung reduziert, wenn die Normierungsfrequenz unterhalb der im Experiment verwendeten Frequenz liegt. Die Messqualität kann somit verbessert werden bei gleichzeitiger Sicherstellung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse durch das Linearisieren auf eine Frequenz. Im weiteren wird die SAR auf 100 kHz genormt.

Diese Normierung könnte auch das in der Literatur vorhandene Problem der schlechten Vergleichbarkeit verschiedener SAR-Werte beheben. Aktuell werden diese Werte meist nur ungenormt veröffentlicht, weshalb sie kaum vergleichbar sind. So hat derselbe Partikel bei einer Frequenz von 100 kHz nur ein Zehntel der SAR im Vergleich zu einer Messung bei einer Frequenz von 1 MHz. Dies kann zu Fehlinterpretationen führen. Deshalb sollen die hier veröffentlichten Ergebnisse der Messung der SAR-Frequenzabhängigkeit als Empfehlung gesehen werden, die spezifische Absorptionsrate zukünftig genormt anzugeben.

5.7.2 In Abhängigkeit vom Material und von der Größe

Die auf diese Weise ermittelten Werte für die Erwärmung der untersuchten NP sind in Tabelle 5.2 angegeben. Hierbei besaßen die puren Eisenoxide die höchsten Erwärmungsraten. Nur zwei Legierungen, $\text{NiZnFe}_4\text{O}_4$ und MnFe_2O_4 , zeigten ähnliche Werte wie manche der Eisenoxide. Dieses Ergebnis bezieht sich natürlich nur auf die hier getesteten Partikel in den getesteten Größen. Allerdings deutet nach den in dieser Arbeit ermittelten Erwärmungsraten nichts darauf hin, dass es einen signifikanten Vorteil hätte, neben Eisen weitere Legierungsbestandteile in Nanopartikeln zu verwenden.

Innerhalb der Eisenoxide erreichten die (theoretisch) Fe_3O_4 -Verbindungen eine höhere Energieaufnahme als die Fe_2O_3 -Partikel. Das könnte an den besseren magnetischen Eigenschaften von Magnetit (Fe_3O_4) liegen. Allerdings hat sich wie zuvor beschrieben gezeigt, dass alle gemessenen Eisenoxide so weit oxidiert waren, dass in allen Partikeln

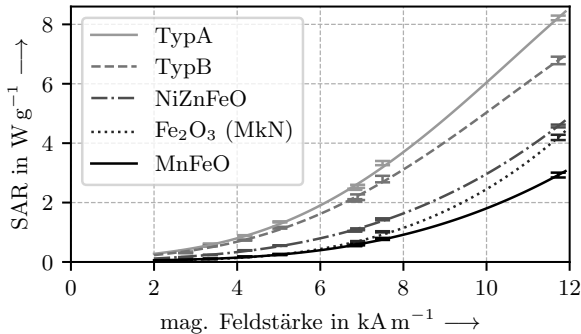


Abbildung 5.11: Die Partikel zeigten eine Potenzabhängigkeit der Erwärmung von der elektromagnetischen Feldstärke. Viele Partikel hatten hierbei eine quadratische oder annähernd quadratische Abhängigkeit.

nur Maghemit (Fe_2O_3) vorkam. Dementsprechend unterscheiden sich die Partikel nur bezüglich der Größe. Den Messungen entsprechend waren also kleinere Partikel stets größeren überlegen. Dies galt zumindest im gemessenen Bereich bis 15 nm. Allerdings konnten die γ - Fe_2O_3 -Partikel von *MkNano* nicht die SAR von Partikeln ähnlicher Größe erreichen. Eine mehr als quadratische Abhängigkeit der SAR von der Feldstärke, ähnlich wie bei Magsilica[®]-Partikel, deutete auf starke Agglomeration im Polymer hin. Deshalb kann der niedrigere Wärmeeintrag dem schlechteren Dispersionsverhalten geschuldet sein.

5.7.3 In Abhängigkeit von der Feldstärke

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der SAR von der elektromagnetischen Feldstärke ergab sich eine Abhängigkeit nach dem Potenzgesetz. Hierbei lagen die Exponenten im Bereich von 1,71 bis 3,06. Die Extremwerte wurden vom Eisenoxid Magsilica[®] mit dem größten Exponenten und von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ mit dem kleinsten eingenommen. Auf nur eine Eigenschaft lässt sich dieses Verhalten nicht zurückführen, aber es besteht ein nicht quantifizierbarer Zusammenhang zwischen der Dispergierqualität und dem Exponenten. So führten stärker agglomerierte Systeme wie Magsilica[®] zu größeren Exponenten als das feiner dispergierte wie das Yttriumeisenoxid (vgl. Abbildung 5.1). Da sich bei Agglomeraten Wechselwirkungen zwischen den Magnetismen der Partikel ausbilden,

ändert sich das magnetische Verhalten des Systems, woraus sich die Feldstärkenabhängigkeit ändern kann. Ein Einfluss des Materials kann aber nicht ausgeschlossen werden. Die Eisenoxide von *IoLiTec* lagen alle im Bereich einer quadratischen Abhängigkeit. Die Agglomerationsgröße war bei diesen Partikeln zum Großteil kleiner als 100 nm (vgl. Abbildung 5.5), aber nicht gleich bei beiden Partikeltypen. Dementsprechend deuten die Messungen darauf hin, dass bei schwächerer Agglomeration und Agglomerationsgrößen unter 100 nm der Exponent des Potenzzusammenhangs zwischen SAR und elektromagnetischer Feldstärke bei circa zwei liegt.

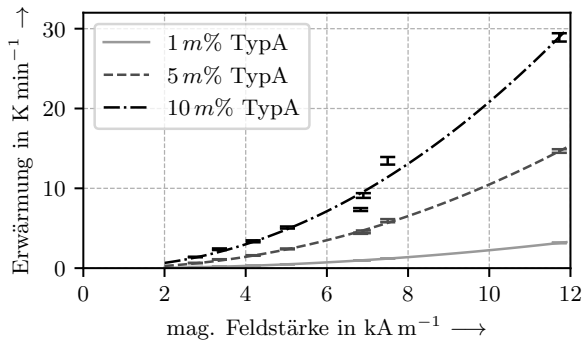


Abbildung 5.12: Mit dem Füllgrad der Partikel stieg auch der Gesamtenergieeintrag in das Bauteil und somit dessen Erwärmung.

5.7.4 In Abhängigkeit vom Füllgrad

Auch eine Erhöhung des Füllgrades der Nanopartikel in der Matrix führte zu einem erhöhten Wärmeeintrag (Abbildung 5.12). Bezogen auf die Masse der Nanopartikel im Material fiel die Energieabsorption allerdings leicht ab (Abbildung 5.13). Die Partikel agglomerieren stärker, wenn die mittleren Abstände zwischen den Partikeln abnehmen, da sich dann die auf kurze Distanz wirkenden Anziehungskräfte der Partikel gegeneinander stärker auswirken. Dies ist bei höheren Füllgraden der Fall. In der Literatur dient dieser Effekt als Begründung, dass bei höheren Füllgraden die SAR abnimmt [150]. In den hier beschriebenen Versuchen verringerte sich die SAR nicht linear und bei den zwei getesteten Partikeltypen *Typ A* und $\text{Y}_3\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ auch nicht gleichförmig. Während beim Yttriumeisenoxid aufgrund der hohen Standardabweichung ein lineares Verhalten vorliegen könnte, war dies beim Eisenoxid nicht der Fall. Diese Nichtlinearität könnte

5 Ergebnisse und Diskussion

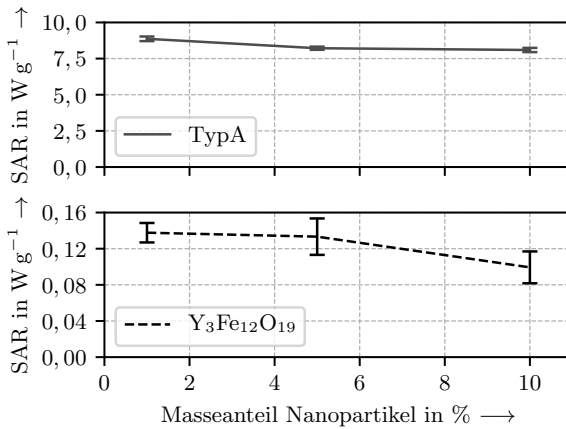


Abbildung 5.13: Wurde die Partikelkonzentration erhöht, erhöhte sich zwar der Wärmeeintrag, bezogen auf die Partikelmasse sank allerdings die SAR. Somit nahm die durchschnittliche Absorption eines Partikels mit höherem Füllgrad ab.

ebenfalls wieder mit Agglomerierungen zusammenhängen, da diese nicht linear mit dem Füllgrad zunehmen. Die SAR sank bei der Erhöhung des Füllgrads von 1 % auf 10 % bei Typ A um circa 10 % und beim Yttriumeisenoxid um circa 28 %.

Der Magnetismus eines einzelnen Partikels ändert sich nicht, wenn weitere Partikel außerhalb des Bereichs magnetischer Wechselwirkung hinzugefügt werden. Eine Veränderung der massebezogenen SAR bei einer Veränderung des Füllgrads kann demnach nur in einer gegenseitigen Annäherung der Partikel in einen Bereich solcher Wechselwirkungen begründet sein. Die daraus resultierenden, magnetischen Interaktionen können zu einem reduzierten Wärmeeintrag führen [137]. Dies erklärt auch das unterschiedliche Verhalten der Partikeltypen in Abhängigkeit vom Füllgrad. Da die Partikel unterschiedliche Oberflächen und Größen besitzen, neigen sie auch bei verschiedenen Füllgraden zu Agglomeratbildung. Dementsprechend bilden sich die magnetischen Interaktionen partikelabhängig aus. Eine Reduzierung der SAR bei höheren Füllgraden ist allerdings bei allen Partikeln zu erwarten. Bei den kleineren Partikeln, die für die Erwärmung sinnvoll sind, reduzierte sich der Wärmeeintrag um 10 % bei einer Erhöhung des massebezogenen Füllgrads von 1 % auf 10 %.

5.7.5 In Abhängigkeit von der Hülle

Eine Umhüllung der Partikel ergab keine Verbesserung der Erwärmungseigenschaften. Die SAR wurde sogar schlechter im Vergleich zu den gleichen Partikeln ohne Hülle (Typ A). So sank durch die Umhüllung der Wärmeeintrag von 8,21 W/g auf 4,02 W/g. Dies ist in Anbetracht der Ergebnisse aus der Mößbauerspektroskopie nicht verwunderlich. Aus diesen ergab sich, dass sich die Partikel trotz Hülle nicht in ihrer Zusammensetzung unterschieden. Sie bestanden beide aus Fe_2O_3 . Da die Dosierung der Partikel in die Matrix über die Masse quantifiziert wurde, trug die Hülle zur Masse bei. Und da die Hülle die äußere Kugelschale bildete, trug sie durch ihr relativ großes Volumen auch relativ stark zur Masse bei, ohne einen Beitrag zum Wärmeeintrag zu leisten. Dieser Masseanteil ist allerdings nicht durch direkte Messungen quantifizierbar. Durch den fehlenden positiven Einfluss einer Hülle auf die Alterung kann eine Umhüllung der Partikel bezüglich der Erwärmung nicht empfohlen werden.

Analytisch	Simulation	3-Tesla- Ausrichtung	1-Tesla- Ausrichtung	Halbach- Ausrichtung
4,17	4,01	3,30	2,12	1,91

Tabelle 5.3: Aufgelistet sind die Faktoren, um den die SAR in Bezug auf die unausgerichtete Probe stieg, wenn die Partikel im gradientenfreien, statischen Magnetfeld ausgerichtet und danach parallel zu dieser Orientierungsrichtung durch Induktion erwärmt wurden.

5.7.6 In Abhängigkeit von der Ausrichtung

Wie in Tabelle 5.3 und Abbildung 5.14 erkennbar, hatte die Ausrichtung der Partikel einen eindeutigen Einfluss auf die Erwärmung. Wurde die Probe so im elektromagnetischen Wechselfeld platziert, dass die Feldlinien parallel zu denen des zuvor eingebrachten statischen Felds lagen, erhöhte sich die SAR bei der 3-Tesla-Probe um den Faktor 3,3 gegenüber der unausgerichteten Referenzprobe. Damit wurden 79 % der analytisch ermittelten Erwärmung erreicht. Die gleiche Steigerung konnte mit schwächeren Feldern nicht erreicht werden, allerdings war auch hier eine relevante Erhöhung der Energieaufnahme der Partikel um den Faktor 2,12 (1 Tesla) beziehungsweise 1,91 (Halbach; $\approx 0,5$ Tesla) zu messen. Bemerkenswert ist, dass die Absorptionsrate rechtwinklig zur

5 Ergebnisse und Diskussion

Ausrichtung nicht, wie theoretisch erwartet und entsprechend der Simulation, stark fiel, sondern bei der 3-Tesla-Ausrichtung sogar stieg, während sie bei den anderen beiden Ausrichtungen nur leicht fiel.

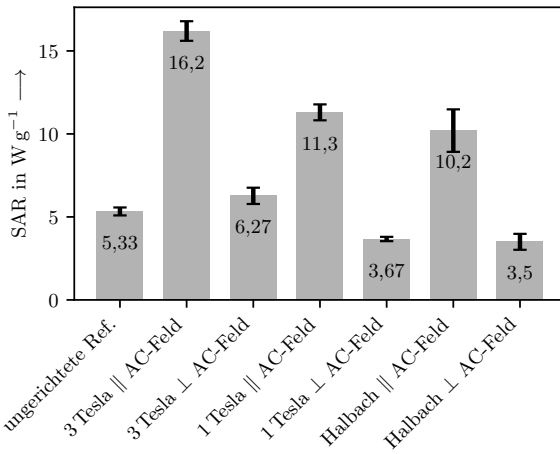


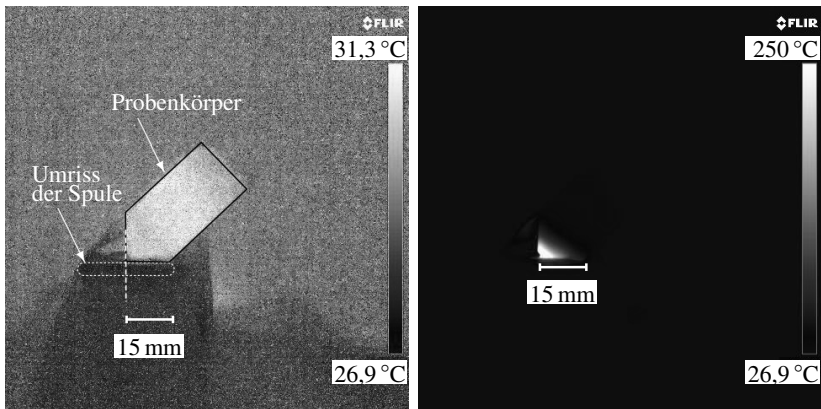
Abbildung 5.14: Die SAR der eindispersierten Partikel zeigte eine starke Abhängigkeit vom anliegenden statischen Magnetfeld während der Aushärtung der Proben. Je stärker das Magnetfeld war, desto höher war danach die Steigerung der Erwärmung.

Die gemessene SAR (auch der unausgerichteten Referenzprobe, Abbildung 5.14) liegt im Vergleich zu den ersten Messungen niedriger (Tabelle 5.2). Die Untersuchungen an den Proben wurden wiederholt, wodurch die Ergebnisse reproduziert werden konnten. Ein Grund für die geringere Erwärmung könnte z. B. ein verändertes Agglomerationsverhalten sein, welches aber nicht gemessen werden konnte. Innerhalb der Untersuchungen wurden stets Partikel mit derselben Vorgeschichte, aus derselben Charge und mit demselben Alter verwendet, wodurch die Ergebnisse innerhalb jeder Messung in sich konsistent waren.

Somit konnte nachgewiesen werden, dass eine Ausrichtung der Partikel, wie sie theoretisch in Abschnitt 3.4 beschrieben wurde, nicht nur praktisch möglich, sondern auch mit Feldstärken umsetzbar ist, die mit Permanentmagneten oder handelsüblichen Elektromagneten erreicht werden können. Dadurch sind verschiedene Umsetzungen im industriellen Einsatz vorstellbar. Elektromagneten haben den Vorteil, dass ihr Feld schaltbar ist und somit nur nach Bedarf eine Ausrichtung stattfindet. Feste Aufbauten

mit Stabmagneten sind robust, einfach umzusetzen und benötigen für den Betrieb keine Energie. Die Ausrichtung von Partikeln in Polymeren ist somit für den wirtschaftlichen Einsatz geeignet. Sie ermöglicht es, bei einem vorhandenen Partikeltyp, eine bessere Energieeffizienz bezüglich des Wärmeeintrags durch ein elektromagnetisches Wechselfeld zu erreichen.

5.8 Erwärmungsversuche



(a) vor der Erwärmung

(b) nach 7 Sekunden Erwärmung

Abbildung 5.15: Der Probenkörper lag auf einer Hälfte der Tellerspule (a, vgl. Abschnitt 4.12). Innerhalb von 7 Sekunden wurde ein Bereich von mehr als 5 mm Länge um mehr als 220 K aufgeheizt. Der Energieeintrag war allerdings sehr lokal.

Mit der 6 kW-Anlage ließ sich das Potenzial der Partikelerwärmung verdeutlichen. Innerhalb von 7 s konnte die Spitze der Probe von sommerlicher Raumtemperatur ($\sim 29^\circ\text{C} \approx 302\text{ K}$) auf über $250^\circ\text{C} (\approx 523\text{ K})$ gebracht werden (entspricht einem Temperaturhub von $\sim 220\text{ K}$; siehe Abbildung 5.15). Die lokale Maximaltemperatur stieg dabei auf 357°C , was einer Temperaturerhöhung um 327 K entspricht (siehe Abbildung 5.16). Diese Abbildungen deuten auch die Einschränkung der Erwärmung an: nur ein kleines Volumen wird erwärmt. So wurde die Erwärmung der Probe um mehr als 250 K nur auf einer Länge von etwas mehr als 5 mm erreicht (bei einem Spulenradius von 15 mm).

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Kurve der Entwicklung der Maximaltemperatur des Probenkörpers über die Zeit ist in Abbildung 5.16 zu sehen. Nach einer anfänglich starken Steigung verflacht die Kurve zunehmend. Eine Endtemperatur konnte nicht ermittelt werden, da das hochtemperaturbeständige Epoxidharz ab einer Temperatur von knapp 400 °C verdampfte und sich die Leistung des Generators nicht reduzieren ließ.

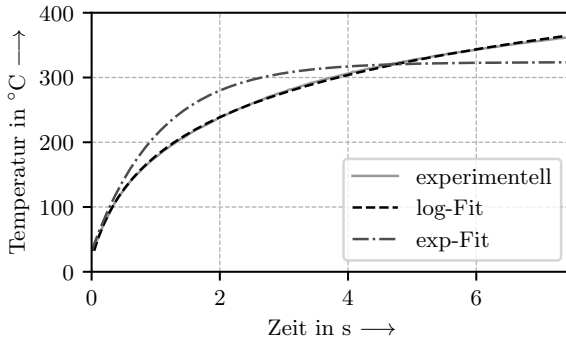


Abbildung 5.16: Diese Erwärmungskurve zeigt die gemessene Maximaltemperatur des gefüllten Epoxidharzes. In der Grafik ist zudem das exp-Modell nach Gleichung 5.1 und der hier entwickelte log-Fit entsprechend Gleichung 5.2 eingezeichnet.

Für den Verlauf der Temperatur einer Matrix mit dispergierten Partikeln, die durch elektromagnetische Induktion geheizt wird, existiert eine Berechnungsformel [151, 152, 153]:

$$T(t) = T_0 + \lambda_Q \cdot \left. \frac{dT}{Dt} \right|_{t=0} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_Q}\right) \right) \quad (5.1)$$

mit der Ausgangstemperatur T_0 und der Relaxationskonstante λ_Q . Letztere ist abhängig von der Wärmekapazität, der Probengeometrie und -oberfläche, sowie dem Wärmeübergang an die Umwelt. Alternativ wird in der Literatur statt der Relaxationskonstante eine nicht näher definierte „Zeitkonstante“ [152] verwendet, die verdeutlicht, dass diese Konstante nur experimentell mittels Erwärmungsversuchen durch Anpassen an die Heizkurve ermittelt werden kann. In Abbildung 5.16 ist dieses Modell (exp-Modell) eingezeichnet; es ist aber trotz numerischer Optimierung der Parameter nicht in der Lage, die tatsächlich gemessene Erwärmung nachzubilden. Im Kolmogorow-Smirnow-Test auf Übereinstimmung der beiden Kurven wird dies mit einem Wert der Teststatistik

von 0,042 und einem p-Wert von $1,27e-41$ bestätigt. Damit wird die Nullhypothese der Kurvennachbildung durch das Modell mit einem Signifikanzniveau von annähernd 100 % abgelehnt. Grund hierfür könnte sein, dass sich die Versuchsanordnung in dieser Arbeit von derjenigen in den Veröffentlichungen dieser Modelle in manchen Punkten unterscheidet. In den hier vorliegenden Versuchen wurde nur wenige Sekunden geheizt, anstelle von mehreren Minuten bis zu über einer Stunde, wie es in den zitierten Veröffentlichungen der Fall war. Zudem war die Temperatursteigerung hier mehrere 100 K im Gegensatz zu den weniger als 10 K in den zitierten Arbeiten. Damit verändert sich das gesamte System, wodurch Gleichung 5.1 nicht für die hier durchgeführten Versuche geeignet ist.

Um eine Alternative zum Abbilden der Aufheizcharakteristik zu erreichen, wurde eine Anpassungskurve („Fit“) entwickelt. Grundlage war hierfür, dass die experimentell ermittelte Kurve eine logarithmische Form aufwies. In einem iterativen Verbesserungsprozess wurde folgende Gleichung erarbeitet:

$$T(t) = C_1 \cdot \ln(t + C_2) + C_3 \quad (5.2)$$

mit drei zu bestimmenden Konstanten C_1 bis C_3 . Damit wird der experimentell gewonnene Graph optisch gut abgebildet (log-Fit in Abbildung 5.16), wobei die Gleichung nur für $t > 0$ gültig ist. Im Kolmogorow-Smirnow-Test ergibt sich eine Teststatistik von 0,004 und ein p-Wert von 0,77. Somit ist die Nullhypothese, dass die Gleichung den Graph abbildet, mit einer Wahrscheinlichkeit von 77 % korrekt. Es bleibt das Problem bestehen, dass Konstanten erst im eigentlichen Aufheizversuch ermittelt werden können. Zudem ist die Anzahl der zu bestimmenden Parameter mit drei relativ hoch. Allerdings wird dafür auch wirklich die Aufheizkurve nachgebildet. Es besteht die Möglichkeit, zumindest einzelne Konstanten theoretisch herzuleiten, wobei deren Herkunft und Abhängigkeiten noch unbekannt sind. Potenzielle Einflussgrößen hierbei sind die in Kapitel 3.1 beschriebenen Partikelparameter sowie Faktoren des Wärmetransports wie Wärmeübergangskoeffizienten, -leitfähigkeit, Form und Oberfläche der Probe ebenso wie die Induktionsparameter Frequenz und Feldstärke. Diese Einflussgrößen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht für Formel 5.2 aufgeschlüsselt werden. Allerdings konnte eine funktionierende Gleichung zum anpassen einer Kurve an den Graphen der experimentellen Ergebnisse erstellt werden, die das Potenzial hat – nach theoretischer Analyse –, zur Auslegung von Heizprozessen im industriellen Einsatz Verwendung zu finden.

Die in diesem Versuch erreichten Aufheizraten übersteigen diejenigen in den anderen Versuchen dieser Arbeit deutlich. Dies liegt am verkleinerten Heizbereich bei gleichzeitig erhöhtem Energieeinsatz, der wiederum in einer erhöhten Frequenz und größeren Feldstärke resultiert. Es ist also durchaus möglich, hohe Heizraten zu erreichen. Applikationsseitig lässt sich dabei die Induktionstechnik nutzen, um den Wärmeeintrag zu erhöhen – die Wirkzusammenhänge wurden schon diskutiert. Physikalisch gibt es aber natürliche Grenzen, die eine beliebige Skalierung der Induktionstechnik einschränken. Je größer die Spule bzw. die räumliche Ausdehnung des elektromagnetischen Wechselfelds ist, desto geringer ist die Resonanzfrequenz von Induktor und Generator und desto geringer ist die Feldstärke bei gleichbleibender Eingangsleistung. Dem kann mit mehr Eingangsleistung entgegengewirkt werden. Die Effektivität des Wärmeeintrags wird dadurch allerdings nicht verbessert. Zudem bleibt induktorseitig die Schwierigkeit, das Magnetfeld homogen zu gestalten. Durch die starke Feldstärkenabhängigkeit der Partikel besteht die Notwendigkeit eines geringen Feldgradienten im Bereich der Erwärmung. Diese Einschränkungen erschweren einen Einsatz in der Industrie, wenn hohe Heizraten erreicht werden sollen.

5.9 Festigkeitsuntersuchungen

Eine Dotierung mit acht Masseprozent Nanopartikel führte beim getesteten Klebsystem im ungealterten Zustand zu einem spröderen Verhalten (Abbildung 5.17a). Die plastische Verformung des Bauteils konnte der Klebstoff nur bedingt tolerieren, wodurch die Festigkeitskennwerte im Vergleich zur undotierten Probe geringer ausfielen. Die Auslagerung bei Raumtemperatur führte zu einer Annäherung der beiden Festigkeitskennwerte (siehe Abbildung 5.18). Dass dieser Sachverhalt in einer zufälligen Abweichung begründet ist, kann nicht ausgeschlossen werden. Allerdings zeigten die Kurven der undotierten Proben ein etwas spröderes Verhalten. Eine Nachvernetzung könnte also auch der Grund dieses Verhaltens sein. Nach der Kataplasmaalterung zeigten beide Probentypen ein ähnliches Verhalten (siehe Abbildung 5.17b). Das Klebsystem versprödete in vergleichbarer Ausprägung. Dadurch wirkte sich die Versprödung durch die Nanopartikel nicht mehr aus, da das System an sich schon weniger Elastizität zuließ. Ob der Einfluss der Partikel aufgrund von Alterung tatsächlich nicht mehr maßgeblich war und das Verhalten des Klebsystems unabhängig von der Dotierung wurde, lässt sich mit einem t-Test ermitteln. Die Annahme, dass die Partikel nach der Alterung

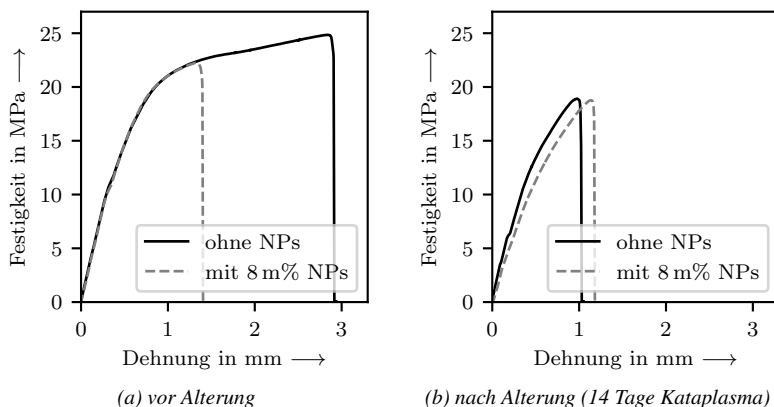


Abbildung 5.17: Eine Dotierung mit Nanopartikeln führte zu einer geringeren Dehnungstoleranz bei einer Zug-Scher-Prüfung von ungealterten Proben (a). Die plastische Verformung des Bauteils konnte vom Klebstoff weniger toleriert werden. Die Alterung der Klebung führte zu einem spröderen Verhalten der Klebschicht (b). Dadurch wirkten sich die Nanopartikel nur noch geringfügig auf das Zug-Scher-Verhalten aus.

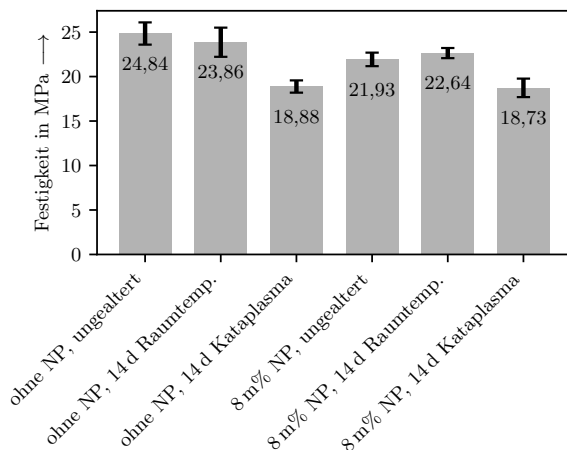


Abbildung 5.18: Im ungealterten Zustand besaßen die undotierten Klebproben eine höhere Festigkeit als die vergleichbaren Proben mit Nanopartikeln. Nach einer 14-tägigen Kataplasma Lagerung sank die Festigkeit bei beiden Probenarten auf einen ähnlichen Wert.

5 Ergebnisse und Diskussion

keinen Einfluss mehr auf die Klebfestigkeit hatten, ergibt die Nullhypothese, die besagt, dass die Mittelwerte der beiden Grundgesamtheiten der gealterten Proben gleich sind. Im t-Test ergab sich ein p-Wert von 0,70 und damit eine 70 %ige Wahrscheinlichkeit, dass die Nullhypothese korrekt ist. Somit kann mit ausreichender Signifikanz davon ausgegangen werden, dass die NP nach der Versprödung des Systems durch die Alterung keinen Einfluss mehr auf die Klebfestigkeit hatten.

Die Kurven aus dem Zug-Scher-Diagramm in Abbildung 5.17 zeigten ein Abflachen bei höheren Dehnraten, was auf einen plastischen Anteil zurückzuführen war. Allerdings besitzen vernetzte, reaktive Klebstoffsysteme durch ihre Vernetzung nicht die Möglichkeit, eine solche plastische Verformung zu ertragen. Sie sind makroskopisch gesehen nur elastisch verformbar. Der plastische Verformungsanteil war dementsprechend auf die Fügeiteile zurückzuführen, die dann wiederum zu einer verstärkten, elastischen Verformung in der Klebschicht führten.

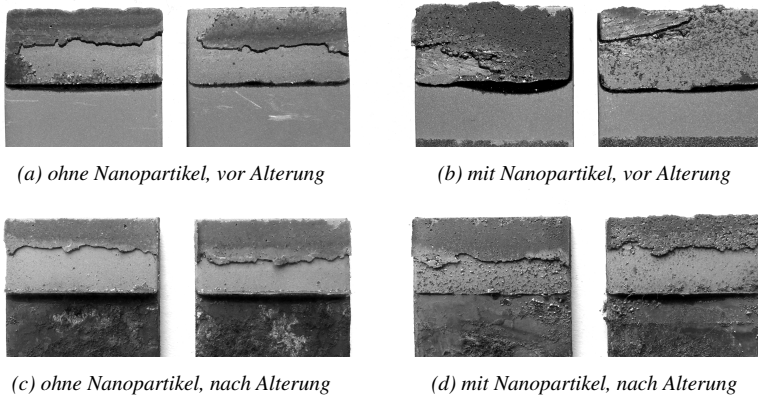


Abbildung 5.19: Die Alterung führte nicht zu einem veränderten Bruchbild. Die Brüche sind wechselseitig adhäsiv bis oberflächennah. Nanopartikel in der Klebschicht verursachten einen wechselseitig adhäsiven Bruch mit kohäsivem Anteil, infolge dessen kleine Klebstoffpunkte an den Klebflächen zu sehen sind, an denen der Klebstoff kohäsiv gebrochen ist.

Die Brüche der Klebproben waren jeweils wechselseitig adhäsiv bis oberflächennah (Abbildung 5.19). Die Alterung hatte keinen sichtbaren Einfluss auf die Bruchcharakteristik. Bei den dotierten Proben sind auf den Oberflächen der Bauteile verteilte

Klebstoffpunkte zu erkennen. Dementsprechend gab es im Gegensatz zum undotierten Fall auch einen kohäsiven Anteil am Versagen der Klebung.

Nanopartikel verursachten also eine Versprödung der Klebschicht. Sie führten nicht zu einer stärkeren Alterung, da durch die Alterung das ganze System spröder wurde. Ebenso verringerte sich durch die Versprödung des Klebstoffs der Einfluss der Nanopartikel. Je weniger Elastizität der Klebstoff aufwies, desto geringer war also der Einfluss der Nanopartikel. Die Festigkeit an sich wurde nicht relevant verringert. Da das Klebstoffversagen jeweils wechselseitig adhäsiv war, war am Versagen eine große adhäsive Komponente als auch eine kleine kohäsive Komponente beteiligt. Der kohäsive Einfluss war also in diesem getesteten System bei geringerer Elastizität hinsichtlich der Zug-Scher-Festigkeit zu vernachlässigen, während sich das veränderte kohäsive Verhalten optisch anhand von kleinen Klebstoffpunkten auf den Füge-teilen nachweisen lies. Nanopartikel nehmen dem Klebstoff also bis zu einem gewissen Grad die Elastizität und führen somit durch die auftretenden Spannungsspitzen zu einem früheren Versagen. Bei Klebstoffsystemen, die ein adhäsives Bruchverhalten und eine geringe Elastizität besitzen, ist kein Einfluss von Nanopartikeln zu erwarten.

5.10 Verknüpfung der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass sich von den getesteten Nanopartikeln am besten Eisenoxide für den Einsatz als Suszeptor eines elektromagnetischen Wechselfelds eignen. Andere Elemente führen nicht zu einer erhöhten SAR und somit nicht zu einem effektiveren Heizprozess. Anpassungen der Partikel bezüglich der Curietemperatur, um eine Überhitzung zu verhindern, sind nach aktuellem Forschungsstand nicht notwendig, da die Erwärmung – abhängig von den Induktionsparametern – langsam genug abläuft, um sie regeln zu können. Allerdings hat sich gezeigt, dass die erworbenen Magnetit-Partikel (Fe_3O_4) nicht tatsächlich diese Elementzusammensetzung aufwiesen, sondern zu Maghemit-Partikeln (Fe_2O_3) oxidiert waren, welche für diese Anwendung schlechtere magnetische Eigenschaften besitzen. Selbst Partikelhüllen konnten die Oxidation nicht unterbinden. Ein grundsätzlicher Ausschluss eines Sauerstoffkontakts könnte diese Oxidation theoretisch verhindern, lässt sich aber für die genannten Anwendungen nur unter erhöhten Kosten durch eine durchgehende Handhabung in einer Inertgasatmosphäre umsetzen. Dies ist für industrielle Prozesse nicht zielführend. Somit kann davon ausgegangen werden, dass Nanopartikel unter derartigen Bedingungen nur

5 Ergebnisse und Diskussion

gealtert eingesetzt werden können und im Einsatz die energetisch niedrigste natürliche Oxidationsstufe besitzen.

Bezüglich der Größe haben sich kleinere Partikel gegenüber größeren als vorteilhaft erwiesen. In der Literatur wird eine physikalische Untergrenze von circa 12 nm angegeben, bis zu der eine Erwärmung durch ein elektromagnetisches Wechselfeld möglich ist. Wirtschaftlich angeboten werden in der Regel größere Durchmesser, weswegen diese Grenze in dieser Arbeit nicht unterschritten wurde und die Nanopartikel mit einem Nenndurchmesser von 15 nm bis 20 nm die beste Erwärmung der getesteten Partikel zeigten. Die verwendeten NP sollten zudem möglichst monodispers sein, um eine gute Reproduktionsgenauigkeit zu erreichen, da die Ausprägung einer Polydispersität nur bedingt definiert werden kann. Die Dispersion im Medium sollte ebenfalls reproduzierbar und zu einer möglichst feinen Verteilung der Partikel in der Matrix führen. Grenzwerte oder Zielgrößen können hierbei nicht angegeben werden, da deren Messung im Polymer nicht möglich ist. Die Konzentration wirkt sich bis zu einer systemabhängigen Höhe, nur über die Dispersionsqualität aus. Diese sinkt bei größerer Partikelkonzentration in der Matrix allerdings aufgrund der immer stärkeren Anziehungskräfte zwischen den Partikeln wegen verringerter Abstände, was folglich auch zu einem geringeren Wärmeeintrag führt, da die Partikel dann nicht mehr als eigenständige magnetische Einheiten auftreten. Quantitative Angaben zur Dispersion sind jeweils nur für das spezielle Klebstoff-Partikel-System bei einem speziellen Dispersionsverfahren möglich. Bei den hier verwendeten ungehüllten Eisenoxidpartikeln ergab sich, etwas vereinfacht, eine Senkung der SAR um circa 10 % bei einer Steigerung der Konzentration um 10 % bis zu einem maximalen Partikelanteil von 10 m%.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Umsetzbarkeit des theoretischen Ansatzes der Ausrichtung von Partikeln in einem statischen Magnetfeld experimentell nachgewiesen werden. Diese funktionierte in allen getesteten gradientenfreien Magnetfeldern von circa 0,5 T bis 3 T, wobei höhere Flussdichten zu einer stärkeren Ausrichtung und somit zu einer höheren SAR führten. Somit konnte der Wärmeeintrag auf bis zu 330 % im Vergleich zu unausgerichteten Partikeln erhöht werden. Die Kinematik der Partikel zeigt, dass die Ausrichtung der Partikel in niedrigviskosen Medien in weniger als 5 s erreicht werden kann. Da abhängig von der Viskosität die Partikel in dieser Zeit nur geringe translatorische Bewegungen vollführen können, könnten auch magnetische Felder mit geringen Feldgradienten eingesetzt werden, was das Anwendungsspektrum vergrößern und die Umsetzbarkeit erleichtern würde. Somit kann innerhalb kurzer

Prozesszykluszeiten von wenigen Sekunden eine Ausrichtung mit Permanentmagneten oder Elektromagneten umgesetzt werden.

Die Induktionsparameter Frequenz und elektromagnetische Feldstärke wirken sich unterschiedlich stark aus. Mit der Frequenz steigt die SAR linear, mit der Feldstärke in den meisten Fällen in etwa quadratisch. Damit zeigen diese beiden Parameter die eindeutigsten Einfluss auf die SAR aller untersuchten Werte. Da diese auch am einfachsten über die Induktionstechnik variiert werden können, bietet sich hiermit die Möglichkeit für den Anwender, die Erwärmung applikationsseitig zu steuern. Allerdings verlangt die starke Abhängigkeit von der Feldstärke eine gezielte Entwicklung des Induktors bezüglich eines homogenen Feldes im Einsatzbereich.

5.11 Erwärmungsmodell

Die Grenzen theoretischer Modelle wurden in Kapitel 3.3.6 beschrieben. Demnach besteht für den praktischen Einsatz die Notwendigkeit, die theoretischen und experimentellen Erkenntnisse mit einer Messung des tatsächlichen Partikelsystems zu kombinieren, um daraus eine Aussage zur Erwärmung im Rahmen der geplanten Anwendung zu treffen. Hier wird ein geschlossen formuliertes empirisches Modell vorgestellt, welches nach Ermittlung eines experimentellen Werts Aussagen zur Energieabsorption der Partikel unter veränderten Parametern macht.

Dieses Modell kann vorhersagen, wie sich die Energieabsorption der Partikel ändert, wenn die Parameter Feldstärke, Frequenz und Füllgrad verändert werden. Unter der Annahme, dass ein Kunststoff durch ein elektromagnetisches Wechselfeld erwärmt werden soll, indem in ihm dispergierte Eisenoxidnanopartikel als Suszeptor fungieren, besitzt es eine Gültigkeit in den Grenzwerten, in denen sich die experimentellen Versuche bewegt haben: Grenzwerte sind für die Frequenz 100 kHz bis 950 kHz, für die Feldstärke 2 kA/m bis 14 kA/m und für den Füllgrad 1 % bis 10 % Partikel bezogen auf die resultierende Gesamtmasse. Dies ist der Bereich, in dem das Modell durch den experimentellen Ansatz validiert ist. Zu beachten ist, dass eine niedrige Dispersionsqualität die Aussagekraft des Modells beeinträchtigen kann. Da es allerdings keine Kennzahl gibt, um die Dispersionsgüte im Polymer zu bestimmen und DLS-Messungen nur in nichtpolymeren Fluiden durchgeführt werden können, kann dazu keine scharfe Gültigkeitsgrenze getroffen werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

Für ein System, bestehend aus Partikeltyp, Polymer und Dispersionsmethode, ist die SAR in einem Laborversuch zu einer bestimmten Frequenz und Feldstärke und zu einem bestimmten Füllgrad zu messen. Der quantitative Einfluss der drei letztgenannten Parameter wurde im Experimentalteil und in der Diskussion beschrieben. Somit ergibt sich für die zu erwartende SAR bei einer Variation dieser Parameter:

$$SAR = \left(1 - \frac{x - x_E}{100}\right) C \cdot f \cdot H^2 \quad (5.3)$$

$$C = \frac{SAR_E}{f_E H_E^2} \quad (5.4)$$

mit der experimentell ermittelten spezifischen Absorptionsrate SAR_E bei der Frequenz f_E , der Feldstärke H_E und der prozentualen Partikelkonzentration x_E . Die Zielparameter der Frequenz f , der Feldstärke H und der prozentualen Partikelkonzentration x , können dann zur Ermittlung der SAR eingesetzt werden.

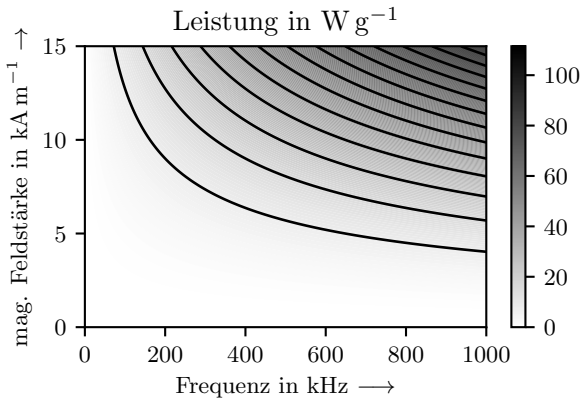


Abbildung 5.20: Wird ein Wert der SAR experimentell ermittelt, kann mit dem präsentierten Modell eine Aussage über die SAR bei beliebigen Frequenzen und Feldstärken im Definitionsbereich getroffen werden. Zu sehen ist ein beispielhaftes Diagramm dieses Modells.

Somit ergibt sich eine SAR abhängig von drei variablen Eingangsgrößen. Ein Beispiel für einen derartigen Plot bei einer zuvor festgelegten Partikelkonzentration ist in Abbildung 5.20 zu sehen. Wird nun eine bestimmte SAR gewünscht, können Frequenz

und Feldstärke durch dieses Modell so angepasst werden, dass diese SAR erreicht und somit der experimentelle Aufwand in der Anlage reduziert wird. Dadurch kann ein industrieller Prozess mithilfe dieser Formel in Verbindung mit einem vorausgehenden Laborversuch ausgelegt werden.

6 Übertragung auf industrielle Anwendungen

In diesem Kapitel werden Fragestellungen zum industriellen Einsatz bearbeitet. Zuerst wird erläutert, inwieweit die gewonnenen Erkenntnisse eine Befähigung zur Anwendung der Technik unterstützen. Dann werden Randbedingungen für die Anwendung von Nanopartikeln als Suszeptor im elektromagnetischen Wechselfeld aufgezeigt. Es folgen die Vorstellung potenzieller Einsatzgebiete und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zweier Anwendungsfälle sowie die Erklärungen, warum genau diese vorteilhaft für die Anwendung der untersuchten Technologie sind. Zuletzt wird der Frage nachgegangen, inwieweit die Qualität von Nanopartikeln in der Fertigung überprüft werden kann und ob von Nanopartikeln in einem Bauteil Gefahren für die Umwelt ausgehen, wenn es entsorgt oder beschädigt wird.

6.1 Befähigung des Anwenders

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zur Erwärmung von Nanopartikeln durch elektromagnetische Wechselfelder sind grundsätzlicher und allgemeiner Art. Die einzige Einschränkung, die in dieser Arbeit gemacht wurde, ist, im Rahmen des untersuchten Parameterbereichs, die Konzentration auf eine Festkörpermatrix. Auf Ferrofluide lassen sich die Ergebnisse nicht übertragen. Bezüglich der Anwendung von Nanopartikeln in Feststoffen sind die Ergebnisse anwendungsunabhängig nutzbar. Dementsprechend können die in diesem Kapitel vorgestellten Anwendungsbeispiele als Vorschläge und Ideengeber gelten.

Werden Nanopartikel im industriellen Feld eingesetzt, hat es in der Vergangenheit an einer Erklärung gefehlt, inwieweit die Erwärmung dieser Nanopartikel beeinflussbar ist. Meist wurden Nanopartikel als „Black Box“ gesehen. Die Einflussnahme auf die Erwärmungsraten geschah allein über die zugeführte Generatorleistung (vgl. Projekte aus dem *Stand der Technik*). Die hier vorliegende Arbeit gibt einen Einblick in die Wirkzusammenhänge bei der Erwärmung von Nanopartikeln. Sie ermöglicht, Zielgrößen

6 Übertragung auf industrielle Anwendungen

für eine Verbesserung von Nanopartikeln in der Herstellung zu benennen, Qualitätskenngrößen bei der Verarbeitung von Nanopartikeln zu bestimmen, sowie – durch das entwickelte Modell – eine Auslegung und Prozessgrößenbestimmung für den Aufheizprozess durchzuführen. Zudem wurde mit der Partikelausrichtung ein Instrument vorgestellt, wie bei einem vorgegebenen System aus Partikel und Matrix eine Erhöhung des Wärmeeintrags erreicht werden kann, ohne eine höhere Leistungsaufnahme bei der Induktionstechnik zu benötigen. In welche Richtung Parameter entwickelt werden sollten, wie also Zielgrößen definiert werden können, wurde in den Abschnitten 5.10 und 5.11 zusammengefasst.

Der Anwender wird demnach durch diese Arbeit allgemein befähigt, das Verhalten von Nanopartikel im industriellen Einsatz zu verstehen und Einfluss darauf zu nehmen.

Die Anwendungsbeispiele wurden weder umgesetzt, noch können sie abschließend bewertet werden. Es soll allein erreicht werden, dass ein realistischer Blick auf die Anwendungsmöglichkeiten von Nanopartikeln zur Erwärmung geschaffen werden. Zur Umsetzung dieser Beispiele ist Entwicklungsarbeit notwendig.

6.2 Potenzielle Anwendungsgebiete

Wenn Nanopartikel mittels Induktion erwärmt werden, muss ausgeschlossen sein, dass sich andere Materialien ebenfalls im Einflussgebiet des elektromagnetischen Wechselfeldes befinden, welche sich durch dieses erwärmen lassen. Dies sind Materialien, die eine elektrische Leitfähigkeit besitzen oder ferromagnetisch sind. Somit schließt sich ein Einsatz von Nanopartikeln unter anderem in direkter Umgebung von Metallen, Kohlenstofffasern und Halbleitern aus. Umgekehrt eignen sich Materialien wie Glas, die meisten Keramiken und Holz, sowie Kunststoffe und verschiedene Faserverbundwerkstoffe (ohne Kohlenstofffasern, z. B. mit Glasfasern oder Naturfasern). Eine weitere notwendige Randbedingung ist die zumindest vorübergehende Existenz einer flüssigen Phase des Materials in der Herstellung, in das die Nanopartikel eingebracht werden. Diese Anforderung erfüllen beispielsweise Kunststoffe, die entweder als reaktive Monomere oder als schmelzfähige Polymere genutzt werden können, um darin Nanopartikel zu dispergieren.

Anlagenseitig muss das elektromagnetische Wechselfeld aufgebracht werden. Wegen des quadratischen Einflusses der Feldstärke auf den Wärmeeintrag (wie in Kapitel 5.11

beschrieben) sollte die effektive Feldstärke nicht durch einen großen Kopplungsabstand verringert werden. Deshalb ist es notwendig, einen Induktor möglichst nahe an die Nanopartikel zu bringen. Als Richtlinie schlägt der Autor dieser Arbeit einen maximalen Kopplungsabstand von einem Zentimeter im Außenfeld eines Induktors vor, wobei der Abstand so klein wie möglich gewählt werden sollte. Im Innenfeld kann ein größerer Abstand noch hinreichend sein, da es dort möglich sein kann, auch bei größeren Abständen die nötigen Feldstärken zu realisieren. Besonders geeignet für den Einsatz von Nanopartikeln sind dadurch rohrförmige Bauteile, da sie durch ihre zylindrische Gestalt geeignet für die Innenfelder der ebenfalls zylindrischen Solenoidspulen sind.

6.2.1 Einsatz im Bauteil

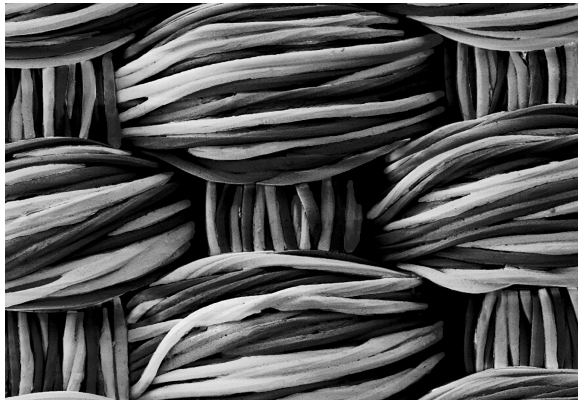


Abbildung 6.1: Die schematische Darstellung eines Hybridgewebes zeigt, dass im Ausgangsmaterial sowohl der thermoplastische Kunststoff mit Nanopartikeln (dunkel) als auch die Glasfaser (hell) in Faserform im Gewebe verarbeitet sind. Erst bei der Konsolidierung schmilzt der Kunststoff auf und bildet die Matrix.

Prinzip Die Verwendung von Nanopartikeln in einem Bauteil kann dann sinnvoll sein, wenn jenes aufgewärmt werden soll, aber eine niedrige Wärmeleitfähigkeit besitzt, wodurch eine Temperatureinbringung mittels Wärmefluss über die Oberfläche nur langsam geschehen kann. Thermoplastische **Faserverbundwerkstoffe (FVW)** entsprechen beispielsweise diesen Anforderungen. Bei solchen Werkstoffen liegen vor

6 Übertragung auf industrielle Anwendungen

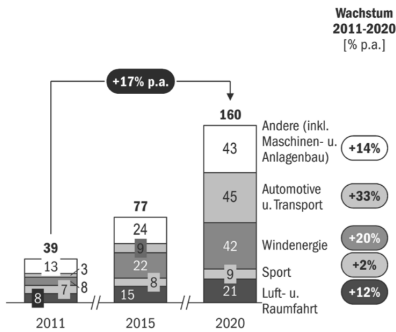
der Konsolidierung sowohl die eigentlichen Fasern (z. B. Glasfasern) als auch die Matrix (thermoplastischer Kunststoff) in Faserform vor, welche zu einem Hybridgewebe verwoben sind (siehe Abbildung 6.1). Werden die Matrixfasern aufgeschmolzen und verpresst, fließt die Matrix um die eigentlichen Verstärkungsfasern und beim Abkühlen wird das Bauteil konsolidiert. In diesem Prozess kann zeitgleich ein (Um-)Formvorgang umgesetzt werden.

Da Kunststoffe eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen, ist der Wärmeeintrag über die Oberfläche bei Bauteilen aus diesem Material beschränkt. Die eingebrachte Wärme kann nur langsam in das Innere des Bauteils transportiert werden, wodurch bei starken Heizraten das Material an der Oberfläche zu heiß werden und sich damit zersetzen kann. Dies führt sowohl zu mechanischen Schädigungen als auch zu optischen Veränderungen. Bei der Erwärmung durch Induktion mit Nanopartikeln als Suszeptor findet eine Energieübertragung statt. Die Energie wird in den Partikeln in Wärme umgewandelt. Da NP eine sehr große Oberfläche besitzen (bis zu mehrere $100 \text{ m}^2/\text{g}$ [154]), geben sie die Wärme unmittelbar wieder an den umgebenden Werkstoff ab (siehe Kapitel 3.2), wodurch ohne thermische Schädigung hohe Heizraten im Volumen möglich sind.

Relevanz Speziell endlosfaserverstärkte Verbundwerkstoffe auf Glasfaserbasis finden eine große und prognostiziert steigende Verwendung in verschiedenen Bereichen der Industrie und übertreffen in absoluten Zahlen kohlenstofffaserverstärkte Verbundwerkstoffe (Abbildung 6.2) auch in Zukunft bis mindestens 2020 um mehr als das Zehnfache. Auch die Verwendung von Naturfasern in FVW, sogenannte Biokomposite, gilt als zukunftsfruchtig [155, S. 149ff]. Diese beiden Fasertypen lassen sich nicht im induktiven Feld erwärmen. Deshalb benötigen sie einen zusätzlichen Suszeptor, um Wärme durch Induktion in das Material einbringen zu können.

Speziell bei thermoplastischen FVW besteht zudem noch Forschungs- und Entwicklungsbedarf in Bezug auf wirtschaftliche und großserientaugliche Herstellungsverfahren [155, S. 82], da bei ihnen auch die stärksten Zuwachsraten hinsichtlich des Einsatzes im Vergleich zu anderen Werkstoffen erwartet werden [157, S. 14]. Herkömmliche Ansätze zur Verbesserung der Produktion von thermoplastischen FVW beziehen sich dabei hauptsächlich auf Einspritzprozesse der Kunststoffmatrix in die Fasern, wobei versucht wird, die Matrixviskosität herabzusetzen [156, S. 17]. Hierzu bietet die in dieser Arbeit untersuchte Erwärmung via Nanopartikel im elektromagnetischen Wechselfeld eine Alternative.

ENDLOSFASERVERSTÄRKTE CFK [Tsd. t]



ENDLOSFASERVERSTÄRKTE GFK [Tsd. t]

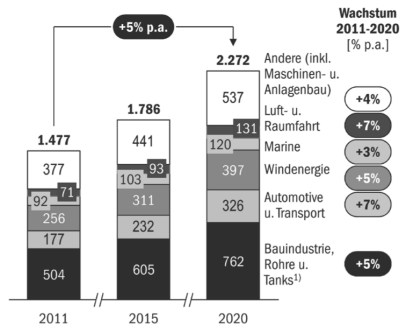


Abbildung 6.2: Diese Prognose aus dem Jahr 2012 zeigt die erwartete Entwicklung für FVW [156, S. 34]. Es deutet sich eine deutliche Steigerung des Verbrauchs von FVW an, wobei die Glasfaser häufiger als die Kohlenstofffaser Verwendung findet.

Anwendungsfelder

Anwendungsfelder von thermoplastischen Faserverbundbauteilen finden sich unabhängig von der Herstellungsmethode. Da die NP nur die Herstellung verbessern sollen, sind sie für den tatsächlichen Einsatz nicht ausschlaggebend. Allerdings können sie die Wirtschaftlichkeit des Einsatzes dieser Materialien in bestimmten Anwendungsgebieten erhöhen. Thermoplastische Faserverbundbauteile finden sich vor allem im Leichtbau. Hier ist es Ziel, bewegte Massen oder auftretende Kräfte zu reduzieren. Dies ist dort relevant, wo viel Beschleunigung auftritt. In der Verpackungstechnik werden z. B. leichte Verpackungen mit schweren Gerätschaften gehandhabt. Dadurch ist die zu bewegende Masse bei jedem Produktionszyklus im Vergleich zum Endprodukt sehr groß. Da dabei sehr starke Beschleunigungen bei kurzen Prozesswegen auftreten, ist eine Verringerung der Massen hinsichtlich des Energieaufwands erstrebenswert. Ein Bauteil aus diesem Bereich sind Greifarme, die ebenfalls wieder Masse darstellen, welche Energie zur Beschleunigung benötigt. Auch bei Bewegungen, die eine große Präzision bei starken Beschleunigungen benötigen, ist die Kombination von Steifigkeit und geringer Masse gewünscht. Kardanwellen könnten somit energieeffizient bei hoher Genauigkeit eingesetzt werden. Hier kommt in der Fertigung noch der Vorteil hinzu, dass diese aufgrund ihrer Form im Innenfeld eines Solenoidinduktors gefertigt bzw. aufgeheizt werden könnten. Diese Solenoidspulen erreichen hohe, gleichmäßige Feldstärken bei vorgegebener Leistung. Die überproportionale Abhängigkeit der

6 Übertragung auf industrielle Anwendungen

Nanopartikelerwärmung von der elektromagnetischen Feldstärke lässt sich so nutzen.

Kriterien der Wahl des Anwendungsbeispiels Der Bedarf an einer beschleunigten Herstellung von thermoplastischen Faserverbundbauteilen wurde bei Projektpartnern aus der Automobilindustrie formuliert. Duromerische Faserverbundwerkstoffe gelten dort als kritisch bezüglich der Großserienfertigung. Dies ist ein Grund, warum die meisten deutschen Automobilhersteller nur wenige Faserverbundbauteile in ihren Großserienmodellen verwenden. Die Fertigung von thermoplastischen Faserverbundbauteilen stellt somit eine Alternative dar, die bezüglich der Produktion in großer Stückzahl als vielversprechend gilt. Die Vorteile von Nanopartikeln bei der Erwärmung von thermoplastischen Bauteilen wurden am Anfang dieses Unterkapitels benannt. Allerdings wurden in dieser Arbeit auch die Grenzen und Schwierigkeiten in der Umsetzung aufgezeigt (siehe Abschnitt 5.8). Deshalb wird hier für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ein GFK-Rohr verwendet, das mittels eines Solenoidinduktors erwärmt wird. Diese Anwendung hat zwei Vorteile: Erstens wird das Bauteil in einem kontinuierlichem Prozess gefertigt, weshalb es gegenüber dem Induktor eine translatorische Bewegung vollführt und somit Feldstärkenschwankungen über die Achse des Solenoidinduktors keine negativen Auswirkungen haben. Zweitens ermöglichen Solenoidinduktoren hohe elektromagnetische Feldstärken, die wiederum für eine hohe Aufheizrate notwendig sind.

Auslegung Für die Auslegung des notwendigen Wärmeeintrags wird zuerst eine Abschätzung der Aufheizenergie vorgenommen. Daraus resultierend wird die notwendige Heizzeit in Abhängigkeit vom erstrebten Wärmeeintrag und von der Partikelkonzentration qualitativ ermittelt. Ein Wärmeabfluss wird hierbei nicht berücksichtigt, da die hierfür notwendigen Kennwerte für die zeit- und temperaturabhängigen Wärmeübergangskoeffizienten nicht bestimmt werden konnten. Die „Zahlenwerte für den Wärmeübergangskoeffizienten α hängen vom Medium und seiner Bewegung und von dessen Oberflächenbeschaffenheit ab, nicht von dessen Material“ [158], deshalb kann auch keine grobe Abschätzung über vorhandene Werkstoffkennwerte bezüglich des Wärmeabflusses getroffen werden. Die Auslegung erfolgt deshalb adiabat.

Über die dichteste Kreispackung in der Ebene ergibt sich ein maximaler Faseranteil von 78,5 %. Tatsächlich wird er geringer sein. Vereinfacht wird deswegen von einem Faseranteil von 50 % bezogen auf die Masse ausgegangen. Die Fasern sind übliche

E-Glasfasern mit einer spezifischen Wärmekapazität von $c_{Gf} = 0,764 \text{ J}/(\text{g K})$ bei 20°C ($\approx 293 \text{ K}$) und $c_{Gf} = 0,958 \text{ J}/(\text{g K})$ bei 200°C ($\approx 473 \text{ K}$). In dieser Rechnung wird vereinfacht $c_{Gf} = 0,9 \text{ J}/(\text{g K})$ gesetzt. Für die thermoplastischen Matrix-Fasern wird PA6 mit $c_{PA6} = 1,7 \text{ J}/(\text{g K})$ verwendet. PA6-Fasern besitzen einen Schmelzpunkt und eine Schmelzenthalpie, die abhängig von der Herstellart und von der Anzahl der vorhergehenden Schmelzyklen ist [159]. Ausgehend von einem erstmaligen Aufschmelzen ergibt sich eine durchschnittliche Schmelzenthalpie von $\Delta H_f = 85 \text{ J/g}$ und ein Schmelzpunkt von circa 220°C ($\approx 493 \text{ K}$). Die Ausgangstemperatur liegt bei 20°C ($\approx 293 \text{ K}$), die Zieltemperatur bei 240°C ($\approx 513 \text{ K}$). Dies resultiert mit der Temperaturdifferenz von 220 K und den Rechnungsbestandteilen der Wärmekapazität und der Schmelzenthalpie in einer notwendigen Energie von

$$\frac{1,7 + 0,9}{2} \frac{\text{J}}{\text{g K}} \cdot 220 \text{ K} + 0,5 \cdot 85 \frac{\text{J}}{\text{g}} = 328,5 \frac{\text{J}}{\text{g}}, \quad (6.1)$$

um den gesamten Verbund aufzuheizen und dabei die thermoplastische Matrix zu schmelzen. Bei einer fünfprozentigen Massekonzentration von Nanopartikeln in der Matrix ($\approx 2,5\%$ im Gesamtverbund) ergibt sich bei einer SAR von 500 W/g eine Aufheizdauer von

$$\frac{328,5 \text{ J/g}}{0,025 \cdot 500 \text{ J}/(\text{g s})} = 26,28 \text{ s}. \quad (6.2)$$

Der Wärmeabfluss ist dabei nicht berücksichtigt. Eine Verdoppelung der SAR resultiert in einer Halbierung der notwendigen Heizdauer. Auch über eine Anpassung der Partikelkonzentration kann die Heizdauer reduziert werden. Allerdings sind diese angenommenen SAR-Werte nur bei hohen Frequenzen und Feldstärken möglich (vgl. Abschnitt 5.8).

6.2.2 Einsatz im Klebstoff

Prinzip Mit Nanopartikeln lässt sich ein beschleunigtes Kleben bis hin zu einem „Kleben auf Knopfdruck“ („cure on demand“) verwirklichen. Hierbei werden Partikel in den Klebstoff eingebracht, die dann durch ein elektromagnetisches Wechselfeld erwärmt werden und somit die Temperatur des Klebstoffs erhöhen. Die Induktion ermöglicht eine gezielte Erwärmung der Klebschicht oder eines Teils der Klebung.

6 Übertragung auf industrielle Anwendungen

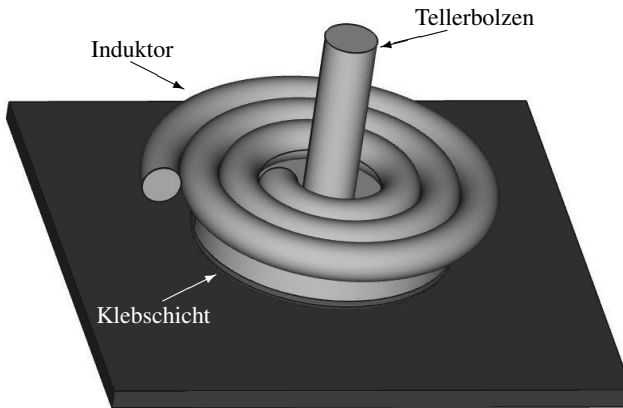


Abbildung 6.3: Eine mit Nanopartikeln dotierte Klebschicht wird zwischen einem Tellerbolzen und einer Bauteiloberfläche eingebracht. Nun können die Nanopartikel mittels eines Induktors durch ein elektromagnetisches Wechselfeld erwärmt werden, wodurch der Klebstoff beschleunigt aushärtet.

Somit können z. B. Kunststoffbolzen mit dotiertem Klebstoff auf einer Oberfläche befestigt werden (Abbildung 6.3) oder eine Klebraupe lokal schneller ausgehärtet werden, um eine Handhabungsfestigkeit zu erreichen. Eine beschleunigte Härtung kann dabei auf verschiedene Arten erreicht werden:

Bei zweikomponentigen reaktiven Klebstoffen ist die Aushärtungsgeschwindigkeit abhängig von der Temperatur. Dies liegt daran, dass chemische Prozesse eine Temperaturabhängigkeit besitzen. Diese wurde von Svante Arrhenius mittels der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k in der nach ihm benannten Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6.3)$$

mit dem präexponentiellen Faktor A , der Aktivierungsenergie E_A , der universellen Gaskonstante R und der absoluten Temperatur T . Die Gleichung beschreibt grob gesagt, dass die Reaktivität eines Systems bei einer Temperaturerhöhung um 10 K verdoppelt

wird (je nach Faktor auch bis zu vervierfacht). Demzufolge kann ein Klebstoff durch eine Temperaturerhöhung mittels Nanopartikeln beschleunigt aushärten.

Alternativ können auch gekapselte Klebsysteme verwendet werden. Diese sind in der Regel einkomponentig bereitgestellte Klebstoffe, die aus zwei miteinander gemischten Komponenten bestehen. Eine dieser Komponenten liegt gekapselt in temperatursensiblen Hüllen vor. Wird eine bestimmte Temperatur erreicht (meist zwischen 80 °C und 100 °C [\approx 353 K und 373 K]), brechen die Kapseln auf und die reaktiven Substanzen treffen aufeinander. Dadurch können sehr schnell aushärtende reaktive Klebstoffe bei gleichzeitig hohen Topfzeiten verarbeitet werden. Die Nanopartikel dienen als Suszeptor des elektromagnetischen Felds, um den Klebstoff über die Aktivierungstemperatur zu bringen.

Eine weitere Alternative stellen Schmelzklebstoffe dar. Diese physikalisch abbindenden, thermoplastischen Klebstoffe werden durch erhöhte Temperatur verflüssigt, um an die Oberfläche der Fügepartner anzubinden und sich beim Abkühlen zur Einsatztemperatur wieder zu verfestigen. Die notwendige Energie für Temperaturhub und Schmelzenthalpie könnte durch die Energieübertragung in dispergierte Nanopartikel bereitgestellt werden.

Zuletzt kann auch ein Lösemittelklebstoff durch erhöhte Temperatur beschleunigt werden. Ein solcher Klebstoff ist physikalisch abbindend, indem ein Lösemittel verdunstet oder durch einen Fügepartner aufgesogen wird. Dadurch können sich die in ihm dispergierten Polymere aneinander anlagern und bilden zwischenmolekulare Kräfte aus, die die Festigkeit des Klebstoffs bewirken. Die Verdunstung des Lösemittels kann durch eine, mittels induktiv erwärmter NP, erhöhte Temperatur beschleunigt werden. In diesem Fall könnte die Viskosität des flüssigen Klebstoffs so gering ausfallen, dass anstelle der in dieser Arbeit behandelten Néel-Relaxation eine Brown-Relaxation als energieabsorbierender Prozess bei den NP auftritt (siehe Kapitel 2.4).

Relevanz Kleben gilt als „innovative Fügetechnik“, die sich „immer mehr zur Schlüsseltechnologie für den Leichtbau entwickelt“ [155, S. 75]. Zwei Eigenschaften sind hierfür hauptsächlich verantwortlich: Erstens ist Kleben ein Fügeverfahren, welches durch die geringe Dichte der Klebstoffe wenig zur Bauteilmasse beiträgt. Zweitens bietet es die Möglichkeit, auch materialfremde Bauteile miteinander stoffschlüssig zu verbinden. Diese Verwendung von Werkstoffkombinationen wird bei Umfragen im

6 Übertragung auf industrielle Anwendungen

Automobilbau, speziell auf die Elektromobilität bezogen, als stark steigend eingeschätzt [157, S. 12]. Durch den Einsatz verschiedener Werkstoffe wird sich allerdings die Fügbarkeit verschiedener Komponenten im Automobil verschlechtern [157, S. 17], wodurch neue, stoffunabhängige Fügeverfahren gefordert sind. Kleben im allgemeinen (auch in Verbindung mit mechanischem Fügen) sowie neuartige Kombinationsverfahren (wie Kleben durch Nanopartikel und Induktion) werden hierbei von Anwendern aus Anwendungsgebieten des Automobil- und Anlagenbaus sowie der Luft- und Raumfahrt als Zukunftstechnologien gesehen.

Anwendungsfelder Alle technischen, fertigen Bereiche, bei denen verschiedene Materialien verwendet, Masse reduziert oder Veränderungen am Grundwerkstoff vermieden werden sollen, sind potenzielle Anwendungsgebiete für beschleunigte Klebungen. Mit dem Ziel kosteneffektiven Leichtbau zu erreichen, wird vermehrt eine Kombination verschiedener Werkstoffe verwendet [157, S. 12]. Um diese zu fügen, können Klebstoffe eingesetzt werden. Dementsprechend ist speziell in der (Elektro-) Mobilität ein großes Einsatzfeld für Klebtechnik zu sehen, da sich dort die Reduzierung der Fahrzeugmasse stark auf den Energiebedarf und somit auf die Reichweite auswirkt. Thermisch beschleunigtes Kleben ist auch in der Lage, die Anforderungen bezüglich der Zykluszeiten im Automobilbau zu erfüllen.

Alternativ zu einer thermischen Beschleunigung entstehen bei langsameren Klebsystemen Kosten für Halterungen, die für eine Anfangsfixierung notwendig sind, wenn die Vernetzungszeit des Klebstoffs die Handhabungszeit des Bauteils übersteigt. Zudem müssen Halterungen stets an das Bauteil angepasst werden und erschweren so Individualisierung und Flexibilität, die Ziele der modernen Produktion darstellen [160]. Eine schnelle, punktuelle Aushärtung mithilfe der beschriebenen beschleunigten Verfahren kann dazu beitragen, diese Ziele zu erreichen und gleichzeitig die Kosten für Halterungssysteme zu reduzieren. Denkbar ist auch, die Schnellklebungen mit Nanopartikeln nur punktuell und energiesparend bei einem Abschnitt einer Klebraupe für eine Anfangsfixierung einzusetzen. Diese thermische Beschleunigung kann individuell ausgeführt werden und ist an veränderte Geometrien adaptierbar, ohne grundsätzlich in den Fügeprozess eingreifen zu müssen. Somit wird eine Handlingsfestigkeit erreicht, die eine Weiterverarbeitung der Bauteile ermöglicht. Die eigentliche End- und Betriebsfestigkeit bildet sich erst nach längerer Zeit aus. Speziell im Hinblick auf die steigende Individualisierung in der Fertigung, der sogenannten „kundenindividuellen

Massenproduktion“ im Rahmen der „Industrie 4.0“ [161], lassen sich daraus zahlreiche Lösungen entwickeln: Individuelle Kunststoffbolzen für Kabelführungen abhängig davon, welche Sonderausstattung gewählt wurde; aufgeklebte Verstärkungsrippen passend zur jeweiligen Lastführung verschiedener Modelle, Applikationen, Verkleidungen und die Sonderausstattung selbst können durch Schnellkleben mittels Nanopartikel rasch angebracht werden.

Auch in anderen Bereichen gewinnt die Klebtechnik an Bedeutung. Im Bauwesen gelten Hybridfügungen aus Klebstoff mit Dübel und Schraube als stabiler im Vergleich zu reinen Befestigungen mithilfe von Dübel und Schraube. Selbst das direkte Kleben auf der Oberfläche von Strukturen ohne vorheriges Bohren wird in Bereichen interessant, in denen die Grundstruktur nicht angegriffen werden soll. Eine schnellere Anfangsfestigkeit bei konstant bleibender Topfzeit ist auch im Baubereich wünschenswert. Zuletzt werden auch aus optischen Gründen vermehrt Kleblösungen eingesetzt. Dabei besteht das Ziel darin, die Oberflächenoptik von Bauteilen nicht durch Fügeprozesse zu beeinflussen. Dies ist bei Kleben der Fall, da es kein materialdurchdringendes Verfahren wie Schrauben, Schweißen oder Nieten ist. Auch in diesen Bereichen vermeidet ein „Aushärten auf Knopfdruck“ die Kosten für Halterungen, welche sonst für eine Anfangsfixierung notwendig sind.

Kriterien der Wahl des Anwendungsbeispiels Punktuelle Klebungen verbinden zwei Vorteile für den Einsatz von Nanopartikeln: Erstens besitzen sie eine einfache Geometrie und es ist nicht zwingend notwendig, dass über die gesamte Fläche des Klebepunkts die gleiche Zieltemperatur erreicht wird. Je nach Klebsystem besitzt dieses eine Toleranz gegenüber der Aushärtetemperatur. Zweitens sind Klebepunkte in ihrer Fläche klein, weswegen es möglich ist, hohe Frequenzen und Feldstärken zu nutzen. Größere zu erwärmende Flächen würden die Heizleistung einschränken. Alternative Heizmethoden könnten über Heißluft oder Infrarot umgesetzt werden, die allerdings durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit der verwendeten, nichtmetallischen Bauteile in ihrem Einsatz und ihrer Schnelligkeit begrenzt sind. Zweikomponentige, raumtemperaturhärtende Klebstoffe als Alternative zu beschleunigt aushärtenden Systemen sind für Punktklebungen oft schwierig in der Handhabung, da ein sinnvoller Kompromiss aus ausreichend langer Topfzeit und kurzer Zeit bis zur Handhabungsfestigkeit oft nicht möglich ist. Schließlich stellen auch UV-aushärtende Klebstoffe eine Alternative dar.

6 Übertragung auf industrielle Anwendungen

Diese benötigen allerdings die UV-Durchlässigkeit von mindestens einem Füge­teil, die oft nicht gegeben ist.

Auslegung Die Auslegung entspricht generell derjenigen in Kapitel 6.2.1. Hierbei ergeben sich Anpassungen an das jeweilige Klebsystem: Bei zweikomponentigen Klebstoffen geht nur die Erwärmung selbst in die Rechnung ein (bei der Annahme eines adiabaten Systems). Je nach Reaktivität kann zudem die Erwärmung durch die Exothermie der Reaktion beschleunigt werden. Bei gekapselten Systemen benötigt das Aufbrechen der Kapseln Energie. Diese ist zur Erwärmungsenergie zu addieren. Schmelzklebstoffe benötigen bei der Phasenumwandlung im Bereich der Glasübergangstemperatur zusätzlich die Schmelzenthalpie, wie es auch bei den thermoplastischen Faserverbundwerkstoffen der Fall ist. Bei Lösemittelklebstoffen kommt anstelle derer die Verdunstungsenthalpie hinzu. Zu beachten ist, dass die SAR in diesem Fall in einem flüssigen Medium ermittelt werden sollte, welches eine ähnliche Viskosität besitzt. Durch die Verfestigung während des Verdunstens kann sich hierbei der Erwärmungsmechanismus ändern, der entsprechend Kapitel 2.4.4 bestimmt werden kann.

6.3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Eine Betrachtung der Wirtschaftlichkeit von Nanopartikeln beim Einsatz in Kunststoffen als Suszeptor für den Wärmeeintrag durch elektromagnetische Wechselfelder wird an zwei Beispielen durchgeführt. Zuerst wird die Herstellung eines glasfaserverstärkten Polyamidrohres analysiert, da dort durch die einfache Geometrie und die Möglichkeit der Verwendung des Induktorinnenfelds die Umsetzung realistisch erscheint. Als zweites wird eine beschleunigte, lokale Vorfixierung konventionell geklebter (Faserverbund-) Kunststoffbauteile untersucht. Diese Anwendung scheint realistisch, da punktuell durch starke Felder auch im industriellen Einsatz hohe Heizraten erreicht werden können (siehe Kapitel 5.8).

6.3.1 GFK-Rohr

Die Herstellung eines glasfaserverstärkten, thermoplastischen Rohrs (hier mit 30 mm Außendurchmesser und 2 m Länge) kann entweder konventionell mithilfe einer elektrischen Heizung oder induktiv mithilfe von Nanopartikeln als Suszeptor durchgeführt

werden. Zudem kann das Rohr auch mit einer duromerischen, aushärtenden Matrix gefertigt werden. Diese drei Fälle werden entsprechend ihrer geschätzten Kosten verglichen. Dies geschieht in Anlehnung an [162] und die *VDI-Richtlinie 3258 A*. Es werden verschiedene Maschinen-, Raum-, Energie-, Lohn- und Materialkosten berücksichtigt, wie sie in Anhang A.1 aufgeführt sind.

Im thermoplastischen Fall ist die Herstellung ein kontinuierlicher Prozess, an dessen Anfang eine Wickelmaschine steht, die Glasfasern mit Polyamidfasern zum rohrförmigen Rohling verarbeitet. Es folgt die Heiz-, Press- und Konsolidiereinheit, die entweder eine Induktionsanlage oder eine konventionelle, elektrische Heizung beherbergt. Im Anschluss befinden sich noch Gerätschaften zum Zuschnitt und Stapeln der produzierten Rohre. Aus Gründen der Prozessstabilität sollte nur eine bestimmte Länge des Rohres zu einem bestimmten Zeitpunkt eine Matrix jenseits der Glasübergangstemperatur besitzen. Der zu konsolidierende Bereich muss allerdings schmelzflüssig sein. Deshalb kann im induktiven Prozess schneller produziert werden, da dessen größeren Heizraten ein schnelleres durchlaufen des Glasübergangsbereichs ermöglichen. Beim duromerischen Ansatz handelt es sich um einen zyklischen Prozess. Hierbei wird nach dem Weben der Glasfasern ein Rohling ausgeschnitten, dieser in einer Form drapiert und das Harz eingespritzt. Es folgt das Stapeln der Rohre. Während die Nanopartikel den Materialpreis erhöhen, wirken sich die längeren Prozesszeiten im konventionellen und duromerischen Prozess durch die Lohnkosten aus sowie durch eine stärkere Auswirkung des Maschinenstundensatzes auf jedes Bauteil.

Durch die prozesszeitbedingt unterschiedlichen maximalen Stückzahlen pro Maschine werden bei unterschiedlichen Stückzahlen neue Anschaffungen bezüglich der Anlagentechnik notwendig. Dadurch entstehen Stufen im Kostendiagramm. In Abbildung 6.4 sind die Gesamtkosten für die Herstellung der Rohre in Abhängigkeit von der gewählten Herstellungsart und der Stückzahl dargestellt. Dabei erweist sich die Herstellung des Rohres mit einem duromerischen System nie als die günstigste. Die Produktion mit Nanopartikeln ist in dieser Rechnung ab einer Stückzahl von 67 858 wirtschaftlich zu favorisieren.

6.3.2 Kleben mit induktiv beschleunigter Fixierung

Ein Automobildach aus einem Faserverbundwerkstoff wird in der Regel mit einem einkomponentigen Epoxidharzklebstoff an die Karosserie geklebt. Da diese Klebstoffe

6 Übertragung auf industrielle Anwendungen

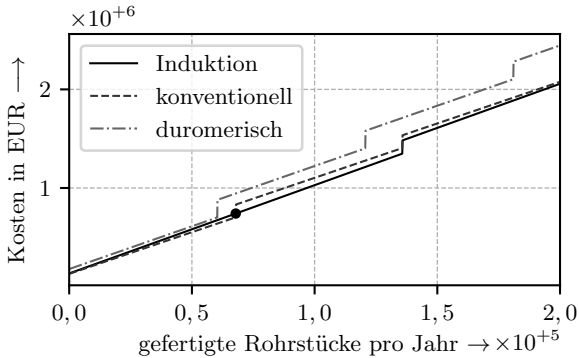


Abbildung 6.4: Die jährlichen Kosten für die Produktion von GFK-Rohren ist abhängig von der Herstellungsart. Durch die Anschaffung von Maschinen befinden sich Stufen im Diagramm. Dies führt zu einem „Break-Even-Point“ bei circa 68 000 Stück für die Herstellung mit Induktion (als Punkt eingezeichnet).

Zeit bis zu ihrer Anfangsfestigkeit benötigen, können die Karosserien in diesem Zeitraum nur eingeschränkt weiterverarbeitet werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass zumindest für eine Zeitspanne von einer Stunde die Klebung mit Halterungen fixiert werden muss. Alternativ können an vier Stellen Schnellklebepunkte angebracht werden, die die Anfangsfestigkeit gewährleistet und eine direkte Weiterverarbeitung ermöglicht. Diese Klebepunkte tragen im Einsatz nicht zur Festigkeit bei. Schweißen ist wegen der Materialien nicht möglich, ebenso Nieten aus Gründen der Optik und Festigkeit (Lochleibung). Die angenommenen Kosten sind in Anhang A.1 (Tabelle A.4) aufgeführt.

Die Investitionskosten für die Punktklebeanlage mit Induktoren (340 000 EUR) übersteigen diejenigen für Halterungen (150 000 EUR). Die Kosten für den Einsatz von Halterungen werden von den größeren Platzanforderungen nach oben getrieben. Dadurch übertreffen die Fixkosten der Halterungslösung die der Induktionslösung. Bei den variablen Kosten verhält es sich umgekehrt, da die Material- und Energiekosten des Induktionsansatzes höher liegen.

Die Kosten in Abhängigkeit von der Stückzahl pro Jahr sind in Abbildung 6.5 zu sehen. Der „Break-Even-Point“ für die klassische Halterlösung liegt hierfür bei 79 069 Dächern pro Jahr und somit bei einer Auslastung von 87 %. Diese Auslastung wird

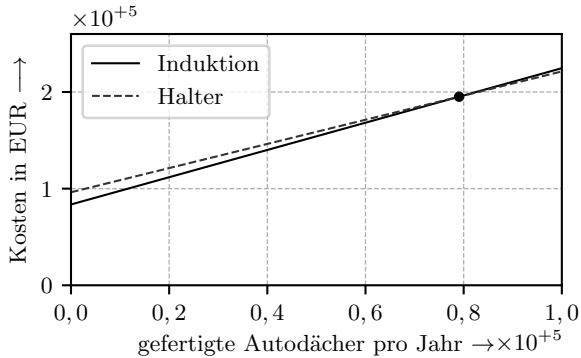


Abbildung 6.5: Die Schnellfixierung mittels *NP* und Induktion ist bei geringeren Stückzahlen als circa 80 000 kostengünstiger als die Verwendung von Halterungen. Dies kann z. B. bei einer individualisierten Produktion mit großer Modellvielfalt relevant sein, wenn wenige Montagen der gleichen Konfiguration stattfinden.

normalerweise im Automobilbau übertroffen. Durch die höhere Flexibilität des induktiven Schnellklebens bezüglich verschiedener Geometrien kann sich allerdings dennoch eine Fertigung rentieren, wenn verschiedene Modelle auf derselben Anlage produziert werden oder es verschiedene Ausführungen des gleichen Modells gibt. Vorstellbar wäre es, dass ein Modell mit verschieden großen Dachfenstern oder ohne ein solches auf einer Fertigungsstraße produziert wird und somit die Induktionslösung einen wirtschaftlichen Mehrwert bietet. Der steigende Trend zur Individualisierung auch im Automobilbau deutet darauf hin [161].

6.4 Qualitätssicherung

Eine Qualitätssicherung bei der Verwendung von Nanopartikeln bedarf eines gewissen Aufwands. Da nicht sämtliche relevante Eigenschaften der Partikel im Bauteil untersucht werden können, ist es einerseits notwendig, möglichst sorgfältig zu arbeiten und andererseits – je nach Anforderung – verschiedene Untersuchungsmethoden zu kombinieren, um Qualitätsveränderungen frühzeitig zu erkennen. Deshalb ist ein allgemeines Qualitätsmanagement entsprechend *DIN EN ISO 9001* oder *DIN EN ISO 16949* anzuraten. In den folgenden beiden Unterpunkten werden darüber hinaus, aus

6 Übertragung auf industrielle Anwendungen

Sicht des Verarbeiters und Anwenders, Empfehlungen zur Handhabung der Partikel und zu verschiedenen möglichen Untersuchungsmethoden gegeben. Es wird angenommen, dass die Partikel als Pulver vorliegen.

Handhabung Mit dem Hersteller der NP sollte eine **Qualitätssicherungsvereinbarung (QSV)** abgeschlossen werden, um eine reproduzierbare Qualität zu gewährleisten. Kernpunkte sind dabei konstante Produktionsbatchgrößen, um Temperaturgradienten einhalten zu können, gute Prozessüberwachung und der Ausschluss von Sauerstoff bis hin zur mit Inertgas gefüllten Verpackung. Auch nach der Entgegennahme der Nanopartikellieferung ist die Reproduzierbarkeit des Handhabungsprozesses elementar, um eine konstante Qualität zu erreichen, da Änderungen in Agglomeration und Chemie der Partikel durch verschiedene Einflüsse entstehen können und nicht gänzlich nachvollziehbar und überprüfbar sind. Die Verpackung der NP sollte erst kurz vor der Verarbeitung geöffnet werden und ein Energieeintrag durch mechanische Kräfte oder Luftströme vor dem Eintrag in die Matrixsubstanz vermieden werden, um die Partikel nicht aufzuwirbeln und keine Schädigung an den möglicherweise vorhandenen Partikelhüllen hervorzurufen. Eine Deagglomeration ist vor der Dispergierung nicht möglich, da die Partikel nach der Vereinzelung sofort wieder Agglomerate bilden, wenn sie sich zu nahe kommen. Nachdem die Dispersion hergestellt ist, sollte diese bis zum Einsatz der Nanopartikel UV-strahlungs- und feuchtigkeitsgeschützt gelagert werden.

Untersuchungen Vollständige Untersuchungen aller Eigenschaften von Partikeln sind nicht wirtschaftlich umsetzbar. Dementsprechend werden hier auszugsweise Untersuchungen empfohlen, die je nach zur Verfügung stehendem Budget durchgeführt werden können. Hierbei liegt der Schwerpunkt darauf, Qualitätsveränderungen zu erkennen, und nicht darauf, eine komplette Partikelanalyse durchzuführen. Dies entspricht den Anforderungen der entsprechenden Qualitätsmanagementnormen.

Bei der Wareneingangskontrolle kann durch die Farbe der Partikel auf den Oxidationsgrad geschlossen werden [163]. Die Schüttdichte gibt zudem einen Hinweis auf die Partikelgröße und das Coating. Als Ergänzung kann eine **DLS-Messung** durchgeführt werden, welche eine Aussage zum Agglomerationsgrad in einem wässrigen Medium gibt. Das Medium und die Art der Dispergierung beeinflusst hierbei zwar die Messung, eine Vergleichbarkeit zwischen den Chargen ist aber gegeben. Bei dieser Messung kann, je nach Gerät, direkt auch das Zetapotenzial der Partikel und damit

deren Oberfläche untersucht werden. Weitere Verfahren können ergänzend die Qualität überprüfen. Hierzu zählen Fourier-Transformations-Infrarot- (FTIR)-Spektroskopie, nasschemische Reduktion, Elektronenstrahlmikroanalyse (EMSA), Atomabsorptionsspektroskopie (AAS; auch Unterverfahren davon) und Mößbauer-Spektroskopie für die Messung der Elementzusammensetzung des Partikels bzw. des Eisengehalts. Die magnetischen Eigenschaften von Partikeln können mit Magnetpartikelspektroskopie (MPS) oder SQUID-Suszeptometer (superconducting quantum interference device) gemessen werden. Wenn die Partikel nach der Verarbeitung in einem Polymer dispergiert vorliegen, können sie bildgebend durch Rasterelektronenmikroskopie (REM, auch in Verbindung mit EMSA-Messung) oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert werden. Schließlich sollte die Messung der SAR durch Erwärmung in einem elektromagnetischen Wechselfeld unter Laborbedingungen durchgeführt werden. Damit wird das Erwärmungsverhalten des gesamten Partikelsystems ermittelt.

6.5 Recycling von mit Nanopartikeln dotierten Bauteilen

Nicht nur während der Verarbeitung von NP sind deren Einflüsse auf die Umwelt abzuschätzen. Auch nach dem Einsatz bei der Entsorgung bzw. dem Recycling oder bei der unbeabsichtigten Freisetzung von Nanopartikeln (z. B. bei Unfällen) sollten potenzielle Risiken bekannt sein. Da in der öffentlichen Diskussion immer wieder über die potenziellen Gefahren für Umwelt und Gesundheit bei der Freisetzung von Nanopartikel gesprochen wird [164, 165], ist dieses Thema letztendlich auch relevant für die öffentliche Wahrnehmung von Unternehmen. In der Wissenschaft wird der Einfluss von NP auf Umwelt und Gesundheit verschiedentlich untersucht und diskutiert. Bystrzejewska-Piotrowska et al. [166] vertreten hierbei die These, dass diesbezüglich Amaras Gesetz zutrifft, wonach kurzfristige Effekte überschätzt und langfristige unterschätzt werden. Demnach ist vor allem die mögliche Anreicherung von Partikeln in der Umwelt über einen längeren Zeitraum gefährlich.

Eine Abschätzung der Toxizität der verwendeten und empfohlenen Eisenoxidpartikel wurde in Kapitel 2.3.4 gegeben, weswegen hier mehr auf den Umweltaspekt eingegangen wird. Auch da gilt, dass die „Nanoskaligkeit [...] nicht automatisch auf ein Gefährdungspotenzial“ hinweist. Jedes System ist demnach einzeln zu begutachten. Bezüglich des Einflusses auf die Umwelt sollten verschiedene Faktoren untersucht werden: Bewertung der Expositionsquelle und -menge sowie Einschätzung der biologischen

6 Übertragung auf industrielle Anwendungen

Auswirkungen und der Möglichkeit einer Ansammlung von Partikeln in der Umwelt [167].

Eine Exposition während des Einsatzes der dotierten Bauteile kann ausgeschlossen werden, da die Partikel dabei in einer Matrix eingebettet sind. Bei Beschädigungen oder Unfällen ist eine Freisetzung von Partikeln unwahrscheinlich, da sie sich nur schwer von ihren strukturellen Trägern lösen [166]. Dementsprechend bleibt als Hauptquelle die Freisetzung während der Entsorgung bzw. des Recyclings. Da dies in Industrienationen ein professioneller Prozess ist, kann im Rahmen des Umweltschutzes zum Wohle der Natur eingegriffen werden. Bezüglich der Akkumulation in der Natur stellen NP, die nicht biodegradierbar und nicht in Wasser löslich sind, eine Gefahr für die Umwelt dar, da sie sich anreichern können [167, S. 21]. Dies ist bei Eisenoxidpartikeln nicht der Fall, da der Körper Eisen zwar nicht aktiv, aber passiv ausscheidet (circa 1 mg pro Tag) und Eisen wasserlöslich ist [168]. Zudem ist Eisen nicht per se toxisch, sondern stellt nur in größeren Mengen eine Gefahr für Organismen dar und ist weniger kritisch einzustufen als andere in der Literatur untersuchte Materialien wie Silber- oder Zinkoxide [169, 170]. Deshalb sind zumindest bei geringer Exposition – nach Kurzanalyse entsprechend den Vorgaben der Europäischen Kommission für Gesundheit – die langfristigen, negativen Effekte für die Umwelt im Vergleich zu anderen Nanopartikelsystemen als geringer zu werten. Dennoch ist eine Lebenszyklusanalyse für jedes mit Nanopartikeln dotierte Produkt durchzuführen (z. B. entsprechend *ISO 14040*) in Kombination mit einer Risikoanalyse (z. B. entsprechend [166, S. 2593] oder [167]).

Da zum aktuellen Zeitpunkt keine abschließende sichere Aussage zum Umwelteinfluss von Nanopartikeln in Kunststoffen getroffen werden kann [171], sind hierzu weitere Untersuchungen notwendig. Die Freisetzung in der Umwelt ist deshalb so gering wie möglich zu halten und aktuelle Forschungsergebnisse zu diesem Thema sind zu beachten. Auch sind zukünftige gesetzgeberische Maßnahmen zur Lenkung des Einsatzes und der Entsorgung von Nanopartikeln wahrscheinlich. Für weitere Hintergründe sei an dieser Stelle auf die Veröffentlichungen des Umweltbundesamtes verwiesen.

6.6 Fazit

Die Analyse von potentiellen Anwendungsgebieten nanopartikeldotierter Materialien hat gezeigt, dass es einen Bedarf für das volumetrische Aufheizen von Kunst- und

Klebstoffen gibt, der in den kommenden Jahren noch steigen wird. Die Erwärmung in einem elektromagnetischen Wechselfeld mithilfe von Nanopartikeln als Suszeptor kann diesen Bedarf teilweise befriedigen. Wenn kleine Volumina erwärmt werden sollen oder ein Innenfeld eines Induktors verwendet werden kann, kann diese Art der Erwärmung sinnvoll eingesetzt werden. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung konnte auch zeigen, dass in diesen Fällen die Nutzung von Nanopartikeln bei bestimmten Stückzahlen zu einem kostengünstigeren Prozess führt, als dies mit konventionellen Verfahren möglich wäre. Allerdings bedarf es dabei einer adäquaten Qualitätssicherung und es muss die mögliche Freisetzung der Partikel am Lebensende des dotierten Bauteils berücksichtigt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde, beginnend bei den theoretischen Grundlagen, die Erwärmung von Nanopartikeln bezüglich des vorhandenen Forschungsstands betrachtet und dieser durch experimentelle Versuche in den prozessrelevanten Bereichen ergänzt. Daraus wurden Aussagen zum Erwärmungsverhalten und ein Modell für einen industriellen Prozess erarbeitet. Zum Schluss wurden Einsatzgebiete erörtert und deren Wirtschaftlichkeit betrachtet.

Mögliche Erwärmungsmechanismen wurden theoretisch betrachtet und verglichen. Zur Beantwortung der darauf basierenden Forschungsfrage nach den industriell relevanten Parametern wurden die ermittelten 26 Einflussfaktoren auf acht durch den Anwender und dessen Vorgaben beeinflussbare Parameter eingegrenzt. Somit beschränkte sich die Arbeit im weiteren auf diese acht Parameter: Material, Größe, Hülle, Alterung, Partikelkonzentration, Winkel zwischen Magnetfeld und der magnetischen Vorzugsrichtung, Frequenz und Feldstärke. Aus der Analyse des Forschungsstands bezüglich der Effektivität verschiedener Materialien konnten keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden. Nach der Darstellung diverser Rechenmodelle zur Erwärmung der Partikel wurden deren Grenzen für den tatsächlichen Einsatz aufgezeigt und festgestellt, dass es eine Notwendigkeit für ein Modell gibt, welches die Charakteristik des Partikelsystems durch die Ermittlung eines experimentellen Werts berücksichtigt. Bezogen auf den tatsächlichen Einsatz wurde rechnerisch bewiesen, dass eine lokale Überhitzung der Kunststoffmatrix bei feiner Dispersion der Partikel nicht möglich ist. Diese Ausgangslage führte aber nach einer Untersuchung des aktuellen Einsatzes dieser Technik noch nicht zu einer breiten Anwendung in der Industrie.

Experimentell wurde Eisenoxid als bestes der untersuchten Einsatzmaterialien ermittelt. Die Größe der Partikel sollte dabei möglichst klein und monodispers, aber größer als 12 nm sein. Eine Hülle um die Partikel konnte die Alterung bzw. Oxidation der

Partikel nicht verhindern und führte nicht zu einem erhöhten Wärmeeintrag. Dagegen kann durch eine höhere Partikelkonzentration mehr Wärme in das Material eingebracht werden – allerdings nicht proportional zum Füllgrad. Eine deutliche Steigerung konnte mit der Ausrichtung der Partikel in der Matrix erreicht werden und dies bei allen untersuchten Flussdichten eines 3-Tesla-Magnetresonanztomographen bis hin zu einem Halbach-Zylinder aus Permanentmagneten mit circa 0,5 T. Somit konnte aus dem theoretischen Modell der magnetischen Vorzugsrichtung der Partikel praktisch ein Mehrwert gewonnen werden. Nanopartikel wirkten sich negativ auf die Elastizität und somit die Festigkeit eines Klebstoffs aus. Nach Versprödung der Klebschicht infolge einer Alterung verschwand dieser Einfluss. Aus den gesammelten Erkenntnissen zur Erwärmung wurde ein geschlossen formuliertes empirisches Modell entwickelt, welches durch einen experimentell zu ermittelnden Faktor praktische Relevanz erreicht. Mit thermoplastischen Faserverbundbauteilen und beschleunigten Klebprozessen wurden zwei Anwendungsfelder beschrieben, die durch den Trend zur individualisierten Massenproduktion an Relevanz gewinnen könnten. Deren Wirtschaftlichkeit wurde dargelegt. Zuletzt wurde analysiert, dass Nanopartikel im gesamten Lebenszyklus bezüglich Qualität und Umweltbelastung handhabbar sind.

7.2 Ausblick

Die Einsetzbarkeit von Nanopartikeln zur Erwärmung im elektromagnetischen Feld konnte gezeigt werden. Allerdings verbleiben noch zwei Themenfelder, in denen weitere Forschung und Entwicklung notwendig ist:

- In der Partikeltechnik kann bei größeren Produktionsmengen nicht die Produktionsqualität von Laborsynthesen beibehalten werden. Dies führt dazu, dass in der Literatur beschriebene SAR-Werte nicht praktisch erreicht werden können. Auch sollte die Alterung der Partikel genauer untersucht werden und ob es Möglichkeiten gibt, Fe_3O_4 zu stabilisieren, um eine Oxidation zu verhindern.
- Im Bereich der Dispergierung großer Mengen von Partikeln gibt es Wissenslücken, da Erkenntnisse aus Ferrofluiden nicht auf Feststoffe übertragen werden können. Die Schwierigkeiten der Qualitätsbestimmung im Kunststoff erschweren hier zusätzlich die Forschung. Hierfür bedarf es neuer Methoden.

Daneben gilt es, die Kosten der Partikel in der Herstellung zu senken und eine geeignete Induktionstechnik zu entwickeln. Durch die starke Feldstärkenabhängigkeit der Erwärmung sollte das Hauptaugenmerk auf die Induktorgeometrie gelegt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] SUWANWATANA, W. ; YARLAGADDA, S. ; GILLESPIE JR, J. W.: Influence of particle size on hysteresis heating behavior of nickel particulate polymer films. In: *Composites Science and Technology* 66 (2006), Dezember, Nr. 15, 2825–2836
- [2] STONER, E. C. ; WOHLFARTH, E. P.: A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 240 (1948), Nr. 826, 559–642
- [3] ROSENSWEIG, R. E.: Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252 (2002), November, 370–374
- [4] CARREY, J. ; MEHDAOUI, B. ; RESPAUD, M.: Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. In: *Journal of Applied Physics* 109 (2011), Nr. 8, 083921
- [5] ZEISBERGER, M. ; DUTZ, S. ; LEHNERT, J. ; MÜLLER, R.: Measurement of the distribution parameters of size and magnetic properties of magnetic nanoparticles for medical applications. In: *Journal of Physics: Conference Series* 149 (2009), Februar, 012115
- [6] HAHN, O. ; KAIMAN, A.: Schnelle und schonende Aushärtung von Kunststoffklebungen. In: *Adhäsion - Kleben und Dichten* 45 (2001), Nr. 10, 35–38
- [7] DILGER, K. ; FRAUENHOFER, M.: Innovative CFK-Fertigungsverfahren / Institut für Füge- und Schweißtechnik, TU Braunschweig. Braunschweig, 2008. – Forschungsbericht
- [8] KUKA SYSTEMS GMBH: indulflex Abschlusspräsentation / Forschungszentrum Karlsruhe (PTKA). 2009. – Forschungsbericht. – 22–35 .

- [9] KOYRO, M. ; LÜBBERS, R. ; HAILER, R. ; HEISLER, M. ; KRASS, B. ; MITTELBACH, A. ; REIN, M. ; HAHN, O. ; MEYER, Th. ; SCHMIDT, D. ; FINTER, J. ; SAUER, H. M. ; SCHWEINSBERG, M. ; SPIEKERMANN, St. ; KÜTING, J.: Entwicklung von Verfahrenstechniken zum Fügen und Entfügen lackierter Bauteilkomponenten auf der Basis nanopartikelmodifizierter Klebstoffe / Laboratorium für Werkstoff und Fügetechnik, Universität Paderborn. Paderborn, 2006 (Nanobond). – Forschungsbericht. – ISBN 3980952444
- [10] AHARONI, A.: *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Second Edi. New York : Oxford Science Publications, 2000
- [11] HERGT, R. ; DUTZ, S. ; ZEISBERGER, M.: Validity limits of the Néel relaxation model of magnetic nanoparticles for hyperthermia. In: *Nanotechnology* 21 (2010), 015706
- [12] JEUN, M. ; BAE, S. ; TOMITAKA, A. ; TAKEMURA, Y. ; PARK, K. H. ; PAEK, S. H. ; CHUNG, K. W.: Effects of particle dipole interaction on the ac magnetically induced heating characteristics of ferrite nanoparticles for hyperthermia. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 8, 082501
- [13] HABIB, A. H. ; ONDECK, C. L. ; CHAUDHARY, P. ; BOCKSTALLER, M. R. ; MCHENRY, M. E.: Evaluation of iron-cobalt/ferrite core-shell nanoparticles for cancer thermotherapy. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), Nr. 7, 07A307
- [14] MEHDAOUI, B. ; MEFFRE, A. ; LACROIX, L. M. ; CARREY, J. ; LACHAIZE, S. ; GOUGEON, M. ; RESPAUD, M. ; CHAUDRET, B.: Large specific absorption rates in the magnetic hyperthermia properties of metallic iron nanocubes. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010), Nr. 19, L49–L52
- [15] EGGEMAN, A. S. ; MAJETICH, S. A. ; FARRELL, D. ; PANKHURST, Q. A.: Size and Concentration Effects on High Frequency Hysteresis of Iron Oxide Nanoparticles. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 43 (2007), Juni, Nr. 6, 2451–2453
- [16] GUDOSHNIKOV, S. A. ; LIUBIMOV, B. Y. ; POPOVA, A. V. ; USOV, N. A.: The influence of a demagnetizing field on hysteresis losses in a dense assembly of superparamagnetic nanoparticles. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012), November, Nr. 22, 3690–3694

- [17] HERGT, R. ; ANDRÁ, W. ; D'AMBLY, C. G. ; HILGER, I. ; KAISER, W. A. ; RICHTER, U. ; SCHMIDT, H. G.: Physical limits of hyperthermia using magnetite fine particles. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 34 (1998), Nr. 5, 3745–3754
- [18] USOV, N. A. ; GREBENSHCHIKOV, Y. B.: Hysteresis loops of an assembly of superparamagnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy. In: *Journal of Applied Physics* 106 (2009), Nr. 2, 023917
- [19] MAMIYA, H.: Recent Advances in Understanding Magnetic Nanoparticles in AC Magnetic Fields and Optimal Design for Targeted Hyperthermia. In: *Journal of Nanomaterials* 2013 (2013), 1–17
- [20] LACONTE, L. ; NITIN, N. ; BAO, G.: Magnetic nanoparticle probes. In: *Materials Today* 8 (2005), Nr. 5 SUPPL. 1, 32–38
- [21] WU, W. ; HE, Q. ; JIANG, C.: Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. In: *Nanoscale research letters* 3 (2008), Januar, Nr. 11, 397–415
- [22] REDDY, L. H. ; ARIAS, J. L. ; NICOLAS, J. ; COUVREUR, P.: Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. In: *Chemical Reviews* 112 (2012), Nr. 11, 5818–5878
- [23] BLANEY, L.: Magnetite (Fe_3O_4): Properties, Synthesis, and Applications. In: *Lehigh Review* 15 (2007), 32–81
- [24] JORDAN, A. ; WUST, P. ; FÄHLING, H. ; JOHN, W. ; HINZ, A. ; FELIX, R.: Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids: physical evaluation of their potential for hyperthermia. In: *Journal of Hyperthermia* 25 (2009), November, Nr. 7, 499–511
- [25] LAURENT, S. ; DUTZ, S. ; HÄFELI, U. O. ; MAHMOUDI, M.: Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. In: *Advances in colloid and interface science* 166 (2011), August, Nr. 1-2, 8–23
- [26] BEDANTA, S. ; KLEEMANN, W.: Supermagnetism. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009), Januar, Nr. 1, 013001

- [27] MEHDAOUI, B. ; MEFFRE, A. ; CARREY, J. ; LACHAIZE, S. ; LACROIX, L. M. ; MICHEL, G. ; CHAUDRET, B. ; RESPAUD, M.: Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: a combined theoretical and experimental study. In: *Advanced Functional Materials* 21 (2011), 4573–4581
- [28] BEDANTA, S.: *Supermagnetism in magnetic nanoparticle systems*, Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2006
- [29] FRIEDENBERGER, N.: *Single Nanoparticle Magnetism : Hysteresis of Monomers, Dimers and Many-Particle Ensembles*, Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2011
- [30] NIOSH: Approaches to Safe Nanotechnology / Department of Health and Human Services. Version: 2009. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-125/pdfs/2009-125.pdf>. 2009. – Forschungsbericht
- [31] VALIC, E.: Toxikologie von Nanopartikeln / Allgemeine Unfallversicherungsanstalt (AUVA). Wien, 2011. – Forschungsbericht
- [32] LIMBACH, L. K. ; WICK, P. ; MANSER, P. ; GRASS, R. N. ; BRUININK, A. ; STARK, W. J.: Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress. In: *Environmental science & technology* 41 (2007), Juni, Nr. 11, 4158–63
- [33] HANSEN, T. ; CLERMONT, G. ; ALVES, A. ; ELOY, R. ; BROCHHAUSEN, C. ; BOUTRAND, J. P. ; GATTI, A. M. ; KIRKPATRICK, C. J.: Biological tolerance of different materials in bulk and nanoparticulate form in a rat model: sarcoma development by nanoparticles. In: *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society* 3 (2006), Dezember, Nr. 11, 767–75
- [34] ZEISBERGER, M. ; DUTZ, S. ; MÜLLER, R. ; HERGT, R. ; MATOUSSEVITCH, N. ; BÖNNEMANN, H.: Metallic cobalt nanoparticles for heating applications. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 311 (2007), April, Nr. 1, 224–227
- [35] AUVA.AT: Nanotechnologien Arbeits- und Gesundheitsschutz (M310) / Allgemeine Unfallversicherungsanstalt. 2010. – Forschungsbericht. – 23–24.
- [36] INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG: *Schutzmaßnahmen bei ultrafeinen Aerosolen und Nanopartikeln am Arbeitsplatz.* <http://www.dguv.de/ifa/Fachinfos/>

- Nanopartikel-am-Arbeitsplatz/Schutzmassnahmen/index.jsp.
Version: 2013
- [37] DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT: *MAK- und BAT-Werte-Liste 2016*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016 <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527805976>. – ISBN 9783527805976
- [38] DEUTSCHE GESETZLICHE UNFALLVERSICHERUNG E.V. (DGUV): Eisen(III)-oxid / IFA - Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. Berlin, 2016 (8.Juli). – Forschungsbericht
- [39] AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS: *Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices*. 7th Ed. Cincinnati, Ohio : ACGIH Worldwide, 2001. – ISBN 978-1-882417-43-8
- [40] MÜLLER, R. ; DUTZ, S. ; NEEB, A. ; CATO, A. C. B. ; ZEISBERGER, M.: Magnetic heating effect of nanoparticles with different sizes and size distributions. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 328 (2012), 80–85
- [41] WANG, S. Y. ; HUANG, S. ; BORCA-TASCIUC, D. A.: Potential Sources of Errors in Measuring and Evaluating the Specific Loss Power of Magnetic Nanoparticles in an Alternating Magnetic Field. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 49 (2013), Nr. 1, 255–262
- [42] HUANG, S. ; WANG, S. Y. ; GUPTA, A. ; BORCA-TASCIUC, D. A. ; SALON, S. J.: On the measurement technique for specific absorption rate of nanoparticles in an alternating electromagnetic field. In: *Measurement Science and Technology* 23 (2012), März, Nr. 3, 035701
- [43] CANO, M. E. ; BARRERA, A. ; ESTRADA, J. C. ; HERNANDEZ, A. ; CORDOVA, T.: An induction heater device for studies of magnetic hyperthermia and specific absorption ratio measurements. In: *The Review of scientific instruments* 82 (2011), November, Nr. 11, 114904
- [44] NATIVIDAD, E. ; CASTRO, M. ; MEDIANO, A.: Adiabatic vs. non-adiabatic determination of specific absorption rate of ferrofluids. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), Mai, Nr. 10, 1497–1500

- [45] ROCA, A. G. ; WIESE, B. ; TIMMIS, J. ; VALLEJO-FERNANDEZ, G. ; O'GRADY, K.: Effect of Frequency and Field Amplitude in Magnetic Hyperthermia. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 48 (2012), November, Nr. 11, 4054–4057
- [46] HERGT, R. ; HIERGEIST, R. ; HILGER, I. ; KAISER, W. A. ; LAPATNIKOV, Y. ; MARGEL, S. ; RICHTER, U.: Maghemite nanoparticles with very high AC-losses for application in RF-magnetic hyperthermia. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 270 (2004), April, Nr. 3, 345–357
- [47] SOHN, H. ; VICTORA, R. H.: Optimization of magnetic anisotropy and applied fields for hyperthermia applications. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), Nr. 9, 09B312
- [48] MAENOSONO, S. ; SAITA, S.: Theoretical assessment of FePt nanoparticles as heating elements for magnetic hyperthermia. In: *Magnetics, IEEE Transactions on* 42 (2006), Nr. 6, 1638–1642
- [49] LANDI, G. T.: Simple models for the heating curve in magnetic hyperthermia experiments. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 326 (2013), Januar, 14–21
- [50] KADDI, C. D. ; PHAN, J. H. ; WANG, M. D.: Computational nanomedicine: modeling of nanoparticle-mediated hyperthermal cancer therapy. In: *Nanomedicine (London, England)* 8 (2013), August, Nr. 8, 1323–33
- [51] OKAWA, K. ; SEKINE, M. ; MAEDA, M. ; TADA, M. ; ABE, M. ; MATSUSHITA, N. ; NISHIO, K. ; HANDA, H.: Heating ability of magnetite nanobeads with various sizes for magnetic hyperthermia at 120 kHz, a noninvasive frequency. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), Nr. 8, 08H102
- [52] FANNIN, P. C. ; CHARLES, S. W.: On the calculation of the Neel relaxation time in uniaxial single-domain ferromagnetic particles. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 27 (1994), 185–188
- [53] LI, Z. ; KAWASHITA, M. ; ARAKI, N. ; MITSUMORI, M. ; HIRAOKA, M. ; DOI, M.: Magnetite nanoparticles with high heating efficiencies for application in the hyperthermia of cancer. In: *Materials Science and Engineering C* 30 (2010), Nr. 7, 990–996

- [54] HÜTTEN, A. ; SUDFELD, D. ; ENNEN, I. ; REISS, G. ; WOJCZYKOWSKI, K. ; JUTZI, P.: Ferromagnetic FeCo nanoparticles for biotechnology. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293 (2005), Mai, Nr. 1, 93–101
- [55] DEATSCH, A. E. ; EVANS, B. A.: Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 354 (2014), 163–172
- [56] DIJKSTRA, D. J.: Guidelines for rheological characterization of polyamide melts (IUPAC Technical Report). In: *Pure and Applied Chemistry* 81 (2009), Januar, Nr. 2, 339–349
- [57] HAASE, C. ; NOWAK, U.: Role of dipole-dipole interactions for hyperthermia heating of magnetic nanoparticle ensembles. In: *Physical Review B* 85 (2012), 045435
- [58] HERGT, R. ; HIERGEIST, R. ; ZEISBERGER, M. ; SCHÜLER, D. ; HEYEN, U. ; HILGER, I. ; KAISER, W. A.: Magnetic properties of bacterial magnetosomes as potential diagnostic and therapeutic tools. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293 (2005), Mai, Nr. 1, 80–86
- [59] GLÖCKL, G. ; HERGT, R. ; ZEISBERGER, M. ; DUTZ, S. ; NAGEL, S. ; WEITSCHIES, W.: The effect of field parameters, nanoparticle properties and immobilization on the specific heating power in magnetic particle hyperthermia. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006), September, Nr. 38, S2935–S2949
- [60] PURUSHOTHAM, S. ; RAMANUJAN, R. V.: Modeling the performance of magnetic nanoparticles in multimodal cancer therapy. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), Nr. 11, 114701
- [61] GONZALEZ-FERNANDEZ, M. A. ; TORRES, T. E. ; ANDRÉS-VERGÉS, M. ; COSTO, R. ; PRESA, P. de l. ; SERNA, C. J. ; MORALES, M. P. ; MARQUINA, C. ; IBARRA, M. R. ; GOYA, G. F.: Magnetic nanoparticles for power absorption: Optimizing size, shape and magnetic properties. In: *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009), 2779–2784
- [62] ZENG, Q. ; BAKER, I. ; LOUDIS, J. A. ; LIAO, Y. ; HOOPES, P. J. ; WEAVER, J. B.: Fe/Fe oxide nanocomposite particles with large specific absorption rate for hyperthermia. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 23, 233112

- [63] RAVE, W. ; FABIAN, K. ; HUBERT, A.: Magnetic states of small cubic particles with uniaxial anisotropy. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 190 (1998), Nr. 3, 332–348
- [64] HABIB, A. H. ; XU, S. ; WALKER, E. ; ONDECK, M. ; SWAMINATHAN, R. ; MCHENRY, M. E.: The role of eddy currents and nanoparticle size on AC magnetic field-induced reflow in solder/magnetic nanocomposites. In: *Journal of Applied Physics* 111 (2012), Nr. 7, 07B305
- [65] JING, Y. ; SOHN, H. ; KLINE, T. ; VICTORA, R. H. ; WANG, J. P.: Experimental and theoretical investigation of cubic FeCo nanoparticles for magnetic hyperthermia. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), Nr. 7, 07B305
- [66] HERGT, R. ; DUTZ, S. ; MÜLLER, R. ; ZEISBERGER, M.: Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006), September, Nr. 38, S2919–S2934
- [67] LEE, J. H. ; JANG, J. T. ; CHOI, Ji. S. ; MOON, S. H. ; NOH, S. H. ; KIM, J. W. ; KIM, J. G. ; KIM, I. S. ; PARK, K. I. ; CHEON, J.: Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. In: *Nature nanotechnology* 6 (2011), Juli, Nr. 7, 418–22
- [68] LACROIX, L. M. ; MALAKI, R. B. ; CARREY, J. ; LACHAIZE, S. ; RESPAUD, M. ; GOYA, G. F. ; CHAUDRET, B.: Magnetic hyperthermia in single-domain monodisperse FeCo nanoparticles: Evidences for Stoner-Wohlfarth behavior and large losses. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), Nr. 2, 023911
- [69] LU, X. ; LIANG, G. ; SUN, Q. ; YANG, C.: High-frequency magnetic properties of Ni-Zn ferrite nanoparticles synthesized by a low temperature chemical method. In: *Materials Letters* 65 (2011), Februar, Nr. 4, 674–676
- [70] WETZEL, E. D. ; FINK, B. K.: Feasibility of magnetic particle films for curie temperature-controlled processing of composite materials. In: *Army Research Laboratory ARL-TR-243* (2001)
- [71] ZHANG, Y. ; ZHAI, Y.: Magnetic Induction Heating of Nano-sized Ferrite Particles. In: GRUNDAS, Stanislaw (Hrsg.): *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*. INTECH open science, 2011, 483–500

- [72] TIWARI, A. ; BHOSLE, V. M. ; RAMACHANDRAN, S. ; SUDHAKAR, N. ; NARAYAN, J. ; BUDAK, S. ; GUPTA, A.: Ferromagnetism in Co doped CeO₂: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 14, 142511
- [73] CALTUN, O. F. ; SPINU, L. ; STANCU, A.: Magnetic properties of high frequency Ni-Zn ferrites doped with CuO. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 37 (2001), Juli, Nr. 4, 2353–2355
- [74] MAURER, A. ; LAMMEL, C.: Kleben und Vergießen per Induktionshärtung: Schnelles Fügen auch nichtmetallischer Werkstoffe. In: *Adhäsion - Kleben und Dichten* (2013), Nr. 11, 24–27
- [75] GOEL, A. B. ; HOLEHOUSE, J. G. ; JONES, J. P. ; DELONG, T.: *High performance induction curable two-component structural adhesive with nonsagging behaviour*. 1988
- [76] LEATHERMAN, A. F.: *Method of inductive heating with an integrated multiple particle agent*. 1990
- [77] EADARA, R. ; ARMBRUSTER, R. F.: *Induction heat curable epoxy resin systems*. 1991
- [78] KODOLUAN, G. K.: *Method for induction heating of composite materials*. 1993
- [79] STARK, P. ; ROSSI, A. ; MOJAZZA, R. ; HAGHIGHAT, R. ; SCHULER, P.: *Temperature-controlled induction heating of polymeric materials*. 2005
- [80] MARCA, D. L. ; ZICH, T.: *Electromagnetic bond welding of thermoplastic pipe distribution systems*. 2013
- [81] FINK, B. K. ; MCKNIGHT, S. H. ; GILLESPIE JR, J. W. ; YARLAGADDA, S.: Ferromagnetic Nano-Particulate and Conductive Mesh Susceptors for Induction-Based Repair of Composites. In: *Army Research Laboratory* 298 (1998), 7
- [82] WETZEL, E. D. ; SAND, J. M. ; YUNGWIRTH, C. J.: Induction curing of a phase-toughened adhesive. In: *Army Research Laboratory* (2003)
- [83] TAY, T. E. ; FINK, B. K. ; MCKNIGHT, S. H. ; YARLAGADDA, S. ; GILLESPIE JR, J. W.: Accelerated curing of adhesives in bonded joints by induction heating. In: *Journal of Composite Materials* 33 (1999), Nr. 17, 1643–1664

- [84] MILLER, K. J. ; COLLIER, K. N. ; SOLL-MORRIS, H. B. ; SWAMINATHAN, R. ; MCHENRY, M. E.: Induction heating of FeCo nanoparticles for rapid rf curing of epoxy composites. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), Nr. 2009, 1–4
- [85] FRAUENHOFER, M.: *Schnellhärtung struktureller Verbundklebungen mittels elektromagnetischer Wechselfelder*, TU Braunschweig, Dissertation, 2010
- [86] SCHMALE, H. C.: *Einfluss einer induktiv beschleunigten Härtungsreaktion auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften einer Klebverbindung unter Schlagbeanspruchung*. Shaker, 2009
- [87] GIROLSTEIN, C.: *Schwingfestigkeitsverhalten induktiv schnell gehärteter Klebverbindungen im automobilen Leichtbau*. Shaker, 2012
- [88] YE, S. ; CRAMER, N. B. ; STEVENS, B. E. ; SANI, R. L. ; BOWMAN, C. N.: Induction Curing of Thiol-Acrylate and Thiol-Ene Composite Systems. In: *Macromolecules* 44 (2011), 4988–4996
- [89] HARTWIG, A. ; LÜHRING, A. ; TRAUTMANN, J.: Spheroidal Nanoparticles in Epoxide-Based Adhesives. In: *Macromolecular Materials and Engineering* 294 (2009), Juli, Nr. 6-7, 363–379
- [90] GERICKE, R. ; WEINZIER, D. ; BITOMSKY, P. ; METZ, R.: PTS-Forschungsbericht IGF 16792 Trägerpapierlose Selbstklebeetiketten durch den Einsatz einer induktionsaktivierten Klebschicht / Papiertechnische Stiftung PTS. 2013. – Forschungsbericht. – 41–43 .
- [91] CEYLAN, S. ; FRIESE, C. ; LAMMEL, C. ; MAZAC, K. ; KIRSCHNING, A.: Inductive heating for organic synthesis by using functionalized magnetic nanoparticles inside microreactors. In: *Angewandte Chemie ...* 47 (2008), Januar, Nr. 46, 8950–3
- [92] CEYLAN, S. ; COUTABLE, L. ; WEGNER, J. ; KIRSCHNING, A.: Inductive Heating with Magnetic Materials inside Flow Reactors. In: *Chemistry - A European Journal* 17 (2011), Februar, Nr. 6, 1884–93
- [93] PANKHURST, Q. A. ; THANH, N. T. K. ; JONES, S. K. ; DOBSON, J.: Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009), November, Nr. 22, 224001

- [94] Usov, N. A.: Low frequency hysteresis loops of superparamagnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), Nr. 12, 123909
- [95] MAGFORCE AG: *magforce*. <http://www.magforce.de/>. Version: 2013
- [96] ZHENG, X. ; ZHOU, S. ; XIAO, Y. ; YU, X. ; LI, X. ; WU, P.: Shape memory effect of poly (d, l-lactide)/Fe₃O₄ nanocomposites by inductive heating of magnetite particles. In: *Colloids and Surfaces B: ...* 71 (2009), Juni, Nr. 1, 67–72
- [97] SCHMIDT, A. M.: Electromagnetic Activation of Shape Memory Polymer Networks Containing Magnetic Nanoparticles. In: *Macromolecular Rapid Communications* 27 (2006), Juli, Nr. 14, 1168–1172
- [98] MOHR, R. ; KRATZ, K. ; WEIGEL, T. ; LUCKA-GABOR, M. ; MONEKE, M. ; LENDLEIN, A.: Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 103 (2006), Nr. 10, 3540–3545
- [99] BUCKLEY, P. R. ; MCKINLEY, G. H. ; WILSON, T. S. ; SMALL IV, W. ; BENETT, W. J. ; BEARINGER, J. ; McELFRESH, M. W. ; MAITLAND, D. J.: Inductively-Heated Shape Memory Polymer for the Magnetic Actuation of Medical Devices. In: *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 53 (2006), Nr. 06, 2075–2083
- [100] WEIGEL, T. ; MOHR, R. ; LENDLEIN, A.: Investigation of parameters to achieve temperatures required to initiate the shape-memory effect of magnetic nanocomposites by inductive heating. In: *Smart Materials and Structures* 18 (2009), Februar, Nr. 2, 025011
- [101] KASHEVSKY, B. E. ; KASHEVSKY, S. B. ; KORENKOV, V. S. ; ISTOMIN, Y. P. ; TERPINSKAYA, T. I. ; ULASHCHIK, V. S.: Magnetic hyperthermia with hard-magnetic nanoparticles. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 380 (2015), 335–340
- [102] SERANTES, D. ; BALDOMIR, D. ; MARTINEZ-BOUBETA, C. ; SIMEONIDIS, K. ; ANGELAKERIS, M. ; NATIVIDAD, E. ; CASTRO, M. ; MEDIANO, A. ; CHEN, D.-X. ; SANCHEZ, A. ; BALCELLS, Li ; MARTINEZ, B.: Influence of dipolar interactions on hyperthermia properties of ferromagnetic particles. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), Nr. 7, 073918

- [103] YANES, R. ; CHUBYKALO-FESENKO, O. ; KACHKACHI, H. ; GARANIN, D. A. ; EVANS, R. ; CHANTRELL, R. W.: Effective anisotropies and energy barriers of magnetic nanoparticles with Néel surface anisotropy. In: *Physical Review B* 79 (2007), 064416
- [104] DUTZ, S. ; HERGT, R. ; MÜRBE, J. ; MÜLLER, R. ; ZEISBERGER, M. ; ANDRÁ, W. ; TÖPFER, J. ; BELLEMANN, M. E.: Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308 (2007), Januar, Nr. 2, 305–312
- [105] HERGT, R. ; HIERGEIST, R. ; ZEISBERGER, M. ; GLÖCKL, G. ; WEITSCHIES, W. ; RAMIREZ, L. P. ; HILGER, I. ; KAISER, W. A.: Enhancement of AC-losses of magnetic nanoparticles for heating applications. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 280 (2004), September, Nr. 2-3, 358–368
- [106] HERGT, R. ; DUTZ, S. ; RÖDER, M.: Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), September, Nr. 38, 385214
- [107] FLEET, M.E.: The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels. In: *Journal of Solid State Chemistry* 62 (1986), Nr. 1, 75–82
- [108] POPERECCHNY, I. S. ; RAIKHER, Y. L. ; STEPANOV, V. I.: Dynamic magnetic hysteresis in single-domain particles with uniaxial anisotropy. In: *Physical Review B* 82 (2010), November, Nr. 17, 174423
- [109] ONDECK, C. L. ; HABIB, A. H. ; OHODNICKI, P. ; MILLER, K. ; SAWYER, C. A. ; CHAUDHARY, P. ; MCHENRY, M. E.: Theory of magnetic fluid heating with an alternating magnetic field with temperature dependent materials properties for self-regulated heating. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), Nr. 7, 07B324
- [110] NICA, V. ; SAUER, H. M. ; EMBS, J. ; HEMPELMANN, R.: Calorimetric method for the determination of Curie temperatures of magnetic nanoparticles in dispersion. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), 204115
- [111] HASEGAWA, D. ; NAKASAKA, S. ; SATO, M. ; OGAWA, T. ; TAKAHASHI, M.: Magnetization Process of h.c.p.-CoIr Nanoparticles With Negative Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 42 (2006), Nr. 10, 2805–2807

- [112] HIERGEIST, R. ; ANDRÄ, W. ; BUSKE, N. ; HERGT, R. ; HILGER, I. ; RICHTER, U. ; KAISER, W.: Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 201 (1999), 420–422
- [113] MORGAN, S. M. ; SOHN, H. ; VICTORA, R. H.: Use of trapezoidal waves and complementary static fields incident on magnetic nanoparticles to induce magnetic hyperthermia for therapeutic cancer treatment. In: *Journal of Applied Physics* 109 (2011), Nr. 7, 07B305
- [114] MORGAN, S. M. ; VICTORA, R. H.: Use of square waves incident on magnetic nanoparticles to induce magnetic hyperthermia for therapeutic cancer treatment. In: *Applied Physics Letters* 97 (2010), Nr. 9, 093705
- [115] SUTO, M. ; HIROTA, Y. ; MAMIYA, H. ; FUJITA, A. ; KASUYA, R. ; TOHJI, K. ; JEYADEVAN, B.: Heat dissipation mechanism of magnetite nanoparticles in magnetic fluid hyperthermia. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), Mai, Nr. 10, 1493–1496
- [116] WANG, C. ; PENG, S. ; LACROIX, L. M. ; SUN, S.: Synthesis of high magnetic moment CoFe nanoparticles via interfacial diffusion in core/shell structured Co/Fe nanoparticles. In: *Nano Research* 2 (2010), März, Nr. 5, 380–385
- [117] RÜMENAPP, C. ; WAGNER, F. E. ; GLEICH, B.: Monitoring of the aging of magnetic nanoparticles using Mössbauer spectroscopy. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 380 (2015), 241–245
- [118] SCHWAMINGER, S. P. ; BAUER, D. ; FRAGA-GARCÍA, P. ; WAGNER, F. E. ; BERENSMIEIER, S.: Oxidation of magnetite nanoparticles: impact on surface and crystal properties. In: *CrystEngComm* 19 (2017), Nr. 2, 246–255
- [119] ARTEAGA-CARDONA, F. ; ROJAS-ROJAS, K. ; COSTO, R. ; MENDEZ-ROJAS, M. A. ; HERNANDEZ, A. ; DE LA PRESA, P.: Improving the magnetic heating by disaggregating nanoparticles. In: *Journal of Alloys and Compounds* 663 (2016), 636–644
- [120] URTIZBEREA, A. ; NATIVIDAD, E. ; ARIZAGA, A. ; CASTRO, M. ; MEDIANO, A.: Specific Absorption Rates and Magnetic Properties of Ferrofluids with Interaction Effects at Low Concentrations. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), März, Nr. 11, 4916–4922

- [121] CHEN, S. W. ; CHIANG, C. L. ; CHEN, C. L.: The influence of nanoparticle size and external AC magnetic field on heating ability. In: *Materials Letters* 67 (2012), Januar, Nr. 1, 349–351
- [122] TITOV, S. V. ; DÉJARDIN, P. M. ; EL MRABTI, H. ; KALMYKOV, Y. P.: Nonlinear magnetization relaxation of superparamagnetic nanoparticles in superimposed ac and dc magnetic bias fields. In: *Physical Review B* 82 (2010), September, Nr. 10, 100413
- [123] FERROUILLAT, S. ; BONTEMPS, A. ; PONCELET, O. ; SORIANO, O. ; GRUSS, J. A.: Influence of nanoparticle shape factor on convective heat transfer and energetic performance of water-based SiO₂ and ZnO nanofluids. In: *Applied Thermal Engineering* 51 (2013), Nr. 1-2, 839–851
- [124] ELIAS, M. M. ; SHAHRUL, I. M. ; MAHBUBUL, I. M. ; SAIDUR, R. ; RAHIM, N. A.: Effect of different nanoparticle shapes on shell and tube heat exchanger using different baffle angles and operated with nanofluid. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 70 (2014), 289–297
- [125] CHEN, G. ; YANG, R. ; CHEN, X.: Nanoscale heat transfer and thermal-electric energy conversion. In: *Journal de Physique IV France* 125 (2005), 499–504
- [126] CHAPUIS, P. O. ; LAROCHE, M. ; VOLZ, S. ; GREFFET, J. J.: Near-field induction heating of metallic nanoparticles due to infrared magnetic dipole contribution. In: *Physical Review B* 77 (2008), März, Nr. 12, 125402
- [127] PÉREZ-MADRID, A. ; RUBÍ, J. ; LAPAS, L.: Heat transfer between nanoparticles: Thermal conductance for near-field interactions. In: *Physical Review B* 77 (2008), April, Nr. 15, 155417
- [128] KEBLINSKI, P. ; CAHILL, D. G. ; BODAPATI, A. ; SULLIVAN, C. R. ; TATON, T. A.: Limits of localized heating by electromagnetically excited nanoparticles. In: *Journal of Applied Physics* 100 (2006), Nr. 5, 054305
- [129] KIM, S. R. ; POOSTFORUSH, M. ; KIM, J. H. ; LEE, S. G.: Thermal diffusivity of in-situ exfoliated graphite intercalated compound/polyamide and graphite/polyamide composites. In: *Express Polymer Letters* 6 (2012), April, Nr. 6, 476–484

- [130] DANA, B. ; GANNOT, I.: An Analytic Analysis of the Diffusive-Heat-Flow Equation for Different Magnetic Field Profiles for a Single Magnetic Nanoparticle. In: *Journal of Atomic, Molecular, and Optical Physics* 2012 (2012), 1–22
- [131] RABIN, Y.: Is intracellular hyperthermia superior to extracellular hyperthermia in the thermal sense? In: *International Journal of Hyperthermia* 18 (2002), Nr. 3, 194–202
- [132] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE ; KABELAC, S. (Hrsg.) ; KIND, M. (Hrsg.) ; MARTIN, H. (Hrsg.) ; MEWES, D. (Hrsg.) ; SCHABER, K. (Hrsg.) ; STEPHAN, P. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas, 11. Auflage*. Düsseldorf : VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), 2013. – ISBN 978–3–642–19980–6
- [133] RAIKHER, Y. L. ; STEPANOV, V. I. ; PERZYNSKI, R.: Dynamic hysteresis of a superparamagnetic nanoparticle. In: *Physica B: Condensed Matter* 343 (2004), Januar, Nr. 1–4, 262–266
- [134] FORTIN, J. P. ; WILHELM, C. ; SERVAIS, J. ; MÉNAGER, C. ; BACRI, J. C. ; GAZEAU, F.: Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia. In: *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007), Nr. 9, 2628–2635
- [135] BLUNDELL, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. New York : Oxford University Press Inc., 2001. – ISBN 9780198505914
- [136] BAYERL, T. ; DUHOVIC, M. ; MITSCHANG, P. ; BHATTACHARYYA, D.: The heating of polymer composites by electromagnetic induction – A review. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 57 (2014), Februar, 27–40
- [137] RUTA, S. ; CHANTRELL, R. ; HOVORKA, O.: Unified model of hyperthermia via hysteresis heating in systems of interacting magnetic nanoparticles. In: *Scientific reports* 5 (2015), 9090
- [138] GARCIA-OTERO, J. ; GARCIA-BASTIDA, A. J. ; RIVAS, J.: Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 189 (1998), Nr. 3, 377–383
- [139] CONDE-LEBORÁN, I. ; SERANTES, D. ; BALDOMIR, D.: Orientation of the magnetization easy axes of interacting nanoparticles: Influence on the hyperthermia properties. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 380 (2015), 321–324

- [140] TUMANSKI, S.: Induction coil sensors – a review. In: *Measurement Science and Technology* 18 (2007), R31–R46
- [141] LEMINE, O. M. ; OMRI, K. ; IGLESIAS, M. ; VELASCO, V. ; CRESPO, P. ; PRESA, P. de I. ; EL MIR, L. ; BOUZID, H. ; YOUSIF, A. ; AL-HAJRY, A.: γ -Fe₂O₃ by sol-gel with large nanoparticles size for magnetic hyperthermia application. In: *Journal of Alloys and Compounds* 607 (2014), September, 125–131
- [142] HALBACH, K.: Design of permanent multipole magnets with oriented rare earth cobalt material. In: *Nuclear Instruments and Methods* 169 (1980), Nr. 1, 1–10
- [143] HEIDSIECK, A. Y.: *Magnetic Nanoparticles – Characterization and Modeling for Drug Targeting Applications*, Technische Universität München, Dissertation, 2014. – 33–37 .
- [144] BJØRK, R. ; SMITH, A. ; BAHL, C. R H.: Analysis of the magnetic field, force, and torque for two-dimensional Halbach cylinders. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010), Nr. 1, 133–141
- [145] OPEN CASCADE SAS (EURIWARE GROUP) HEADQUARTERS: *Salome Platform*. <http://www.salome-platform.org/>. Version: 2014
- [146] SCHÖBERL, J.: *Netgen - 4.x*. <http://sourceforge.net/projects/netgen-mesher>. Version: 2009
- [147] FISCHBACHER, T. ; FRANCHIN, M. ; BORDIGNON, G. ; FANGOHR, H.: A Systematic Approach to Multiphysics Extensions of Finite-Element-Based Micromagnetic Simulations: Nmag. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 43 (2007), Juni, Nr. 6, 2896–2898
- [148] MÖSSBAUER, R. L.: Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir191. In: *Zeitschrift für Physik* 151 (1958), Nr. 2, 124–143
- [149] GOYA, G. F. ; BERQUÓ, T. S. ; FONSECA, F. C. ; MORALES, M. P.: Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Nr. 5, 3520–3528
- [150] LIMA JR, E. ; BIASI, E. de ; VASQUEZ MANSILLA, M. ; SALETA, M. E. ; GRANADA, M. ; TROIANI, H. E. ; EFFENBERGER, F. B. ; ROSSI, L. M. ; RECHENBERG, H. R. ; ZYSLER,

- R. D.: Heat generation in agglomerated ferrite nanoparticles in an alternating magnetic field. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (2013), 045002
- [151] TERAN, F. J. ; CASADO, C. ; MIKUSZEIT, N. ; SALAS, G. ; BOLLERO, A. ; MORALES, M. P. ; CAMARERO, J. ; MIRANDA, R.: Accurate determination of the specific absorption rate in superparamagnetic nanoparticles under non-adiabatic conditions. In: *Applied Physics Letters* 101 (2012), Nr. 062413, 1–5
- [152] BEKOVIC, M. ; HAMLER, A.: Determination of the Heating Effect of Magnetic Fluid in Alternating Magnetic Field. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 46 (2010), Nr. 2, 552–555
- [153] PÉRIGO, E. A. ; HEMERY, G. ; SANDRE, O. ; ORTEGA, D. ; GARAIO, E. ; PLAZAOLA, F. ; TERAN, F. J.: Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia. In: *Applied Physics Reviews* 2 (2015), Nr. 4
- [154] KALACHEV, A.: Plasmachem: Nanomaterials and related products / Plasmachem GmbH. Berlin, 2013. – Forschungsbericht. – 44. – ISBN 9783000340192
- [155] VDI-GESELLSCHAFT MATERIALS ENGINEERING: Studie Werkstoffinnovationen für nachhaltige Mobilität und Energieversorgung / Verein Deutscher Ingenieure e.V. 2014. – Forschungsbericht
- [156] LÄSSIG, R. ; EISENHUT, M. ; MATHIAS, A. ; SCHULTE, R. T. ; PETERS, F. ; KÜHMANN, T. ; WALDMANN, T. ; BEGEMANN, W.: Serienproduktion von hochfesten Faserverbundbauteilen / Roland Berger Strategy Consultants. 2012. – Forschungsbericht
- [157] GUDE, M. ; LIEBERWIRTH, H. ; MESCHUT, G. ; ZÄH, M. F.: *FOREL-Studie – Chancen und Herausforderungen im ressourceneffizienten Leichtbau für die Elektromobilität*. Institut für Leichtbau und Kunststofftechnik, TU Dresden, 2015
- [158] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. 13. Frankfurt am Main : Verlag Harri Deutsch, 1991. – 262 .
- [159] KLATA, E. ; BORYSIK, S. ; VAN DE VELDE, K. ; GARBARCZYK, J. ; KRUCINSKA, I.: Crystallinity of Polyamide-6 Matrix in Glass Fibre/Polyamide-6 Composites Manufactured from Hybrid Yarns. In: *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 12 (2004), Nr. 3, 64–69

- [160] FAY, A.: Leitsysteme für die industrielle Produktion in Industrie 4.0 / VDI/VDE-Gesellschaft. Hamburg, 2013. – Forschungsbericht. – 1–10 .
- [161] PILLER, F. T.: Mass Customization - Reflections on the State of the Concept. In: *The International Journal of Flexible Manufacturing Systems* 16 (2005), 313–334
- [162] SCHMIDT, P. A.: *Laserstrahlschweißen elektrischer Kontakte von Lithium-Ionen-Batterien in Elektro- und Hybridfahrzeugen*, Technische Universität München, Dissertation, 2015
- [163] ZHONG, L. S. ; HU, J. S. ; LIANG, H. P. ; CAO, A. M. ; SONG, W. G. ; WAN, L. J.: Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. In: *Advanced Materials* 18 (2006), Nr. 18, 2426–2431
- [164] ALS/DDP/DPA: *Gesundheitsrisiko : Umweltbundesamt warnt vor Nanotechnologie.* <http://www.spiegel.de/wissenschaft/mensch/gesundheitsrisiko-umweltbundesamt-warnt-vor-nanotechnologie-a-656362.html>. Version: 2009
- [165] KLÖCKNER, L.: *Verträglichkeit: Wie umweltschädlich sind Nanoteilchen?* <http://www.zeit.de/wissen/umwelt/2012-11/Nanopartikel-schaden-Wasserfloehen>. Version: 2012
- [166] BYSTRZEJEWSKA-PIOTROWSKA, G. ; GOLIMOWSKI, J. ; URBAN, P. L.: Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management. In: *Waste Management* 29 (2009), Nr. 9, 2587–2595
- [167] WILLIAMS, D. ; BRIDGES, J. ; DE JONG, W. ; JUNG, T. ; RYDZNYNSKI, K.: The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies / Europäische Kommission. 2006 (05). – Forschungsbericht. – 79 .
- [168] WORLD HEALTH ORGANIZATION: Iron in Drinking-water / World Health Organization. 2003. – Forschungsbericht. – 1–9 . – ISBN 9780772659897
- [169] KIM, R. O. ; CHOI, J. S. ; KIM, B. C. ; KIM, W. K.: Comparative Analysis of Transcriptional Profile Changes in Larval Zebrafish Exposed to Zinc Oxide Nanoparticles and Zinc Sulfate. In: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 98 (2016), Nr. 2, 1–7

- [170] MELI, K. ; KAMIKA, I. ; KESHRI, J. ; MOMBA, M. N. B.: The impact of zinc oxide nanoparticles on nitrification and the bacterial community in activated sludge in an SBR. In: *Scientific reports* 6 (2016), 39176
- [171] SCHWIRN, K. ; VÖLKER, D.: Nanomaterialien in der Umwelt - Aktueller Stand der Wissenschaft und Regulierungen zur Chemikaliensicherheit - Empfehlungen des Umweltbundesamtes / Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, 2016. – Forschungsbericht

Anhang

A.1 Daten zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Material	Kosten	Einheit
Glasfaser	12,00	EUR/kg
PA-Faser	10,00	EUR/kg
Harz-System	10,00	EUR/kg
Klebstoff	10,00	EUR/kg
Nanopartikel	100,00	EUR/kg

Tabelle A.1: Annahmen zu den Materialkosten

Gerät	Kosten	Einheit
Induktionsanlage	80 000	EUR
Dosiergerät	80 000	EUR
Zubehör (Bevorratung, Schläuche, Software,...)	160 000	EUR
Integration	20 000	EUR

Tabelle A.2: Annahmen zu den Kosten der Induktionsklebeanlage

Anhang

	Einheit	Induktion	Konv.	Duomer
Anschaffungskosten	EUR	500 000	480 000	650 000
Abschreibungsdauer	Jahre	5	5	5
Arbeitsstunden	h/Jahr	3351	3351	3351
Anlagenverfügbarkeit	%	90	90	90
Abschreibungskosten	EUR/h	33,16	31,83	43,10
Zinssatz pro Jahr	%	1,5	1,5	1,5
kalkulierte Zinskosten	EUR/h	1,49	1,43	1,94
Platzbedarf	m ²	40	40	60
Gemeinkostenzuschlagssatz	EUR/m ² /Jahr	550	550	550
Gemeinkostenanteil	EUR/h	7,29	7,29	10,94
Nominelle Leistung	kW	15	12	15
Standardnutzungsfaktor	%	100	100	80
Strompreis	EUR/kWh	0,139	0,139	0,139
Energiekosten	EUR/h	2,09	1,67	1,67
Instandhaltungskostensatz	%	7	7	7
Instandhaltungskosten	EUR/h	2,32	2,23	3,02
Maschinenstundensatz	EUR/h	46,35	44,45	60,67
Lohnkosten	EUR/h	75	75	75
Arbeitskraftanteil	%	50	50	50
Arbeitsstundensatz	EUR/h	37,5	37,5	37,5
Materialkosten	EUR/kg	13,225	11	11
Masse pro Bauteil	kg	0,61	0,61	0,61
Materialkosten	EUR/Stück	8,07	6,71	6,71
Taktzeit pro Rohr	s	80	160	180
Kosten pro Rohr bei max. Auslastung	EUR	9,93	10,35	11,62

Table A.3: Die Daten zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung folgen einer Schätzung und sind angelehnt an [162]. Verglichen wird die Herstellung eines GFK-Bauteils mit einer thermoplastischen Matrix und induktiver Nanopartikelheizung bzw. konventioneller Heizung und eines GFK-Bauteils mit einer duomerischen Matrix.

	Einheit	Induktion	Halterungen
Anschaffungskosten	EUR	340 000	150 000
Abschreibungsdauer	Jahre	5	4
Arbeitsstunden	h/Jahr	3351	3351
Anlagenverfügbarkeit	%	90	90
Abschreibungskosten	EUR/h	22,55	12,43
Zinssatz pro Jahr	%	1,5	1,5
kalkulierte Zinskosten	EUR/h	0,87	0,38
Platzbedarf	m ²	15	100
Gemeinkostenzuschlagssatz	EUR/m ² /Jahr	550	550
Gemeinkostenanteil	EUR/h	2,74	18,24
Nominelle Leistung	kW	12	2
Standardnutzungsfaktor	%	75	15
Strompreis	EUR/kWh	0,139	0,139
Energiekosten	EUR/h	1,25	0,04
Instandhaltungskostensatz	%	7	7
Instandhaltungskosten	EUR/h	1,58	0,87
Maschinenstundensatz	EUR/h	28,98	31,97
Lohnkosten	EUR/h	75	75
Arbeitskraftanteil	%	50	50
Arbeitsstundensatz	EUR/h	37,50	37,50
Materialkosten	EUR/kg	14,50	-
Masse pro Bauteil	kg	0,008	-
Materialkosten	EUR/Stück	0,12	-
Taktzeit	s	120	120
Kosten pro Bauteil bei max. Auslastung	EUR	2,33	2,32

Tabelle A.4: Die Daten zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung folgen einer Schätzung und sind angelehnt an [162]. Verglichen wird die Anfangsfixierung einer Dachklebung entweder durch zusätzlich induktive Schnellklebepunkte mit Nanopartikeln als Suszeptor oder durch Fixiervorrichtungen mit Lagerung bis zur Anfangsfestigkeit. Die Halterungen müssen modellspezifisch gefertigt sein und werden deshalb über einen Zeitraum von vier Jahren abgeschrieben.

A.2 Veröffentlichungen des Autors

Die Auflistung erfolgt chronologisch:

BECK, M. M. ; GATTINGER, N. ; GÖTZ, S. ; SCHMID, D. H. ; SZECSEI, J. ; ZANTOW, H. ; WENDICKE, K. ; STRAUBE, A. ; HERZOG, H.-G. ; GLEICH, B.: 2-Channel Magnetic Stimulator For Peripheral Muscle Stimulation Of Paretic Patients. In: *Technically Assisted Rehabilitation*, 2011

BECKER, T. H. ; BECK, M. ; SCHEFFER, C.: Microstructure and Mechanical Properties of direct metal laser sintered Ti-6Al-4V. In: *The South African Journal of Industrial Engineering*, Vol 26, No 1, 1–10, 2015

BECK, M.: Punktueller Kleben im Automobilbau. In: *Seminarberichte 113 2. FOREL-Akademie – Geschichte verbunden: Funktionsintegration und Fügetechnik im Strukturleichtbau*, 99–110, Herbert Utz Verlag GmbH, München 2016

BECK, M. M. ; LAMMEL, C. ; GLEICH, B.: Influence of Material and Concentration on Nanoparticle Heating. Bei: *11th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Vancouver, Kanada, 2016

BECK, M. M. ; LAMMEL, C. ; GLEICH, B.: Improving Nanoparticle Heating by prior Orientation of Particles in a static three T magnetic Field. Bei: *11th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Vancouver, Kanada, 2016

BECK, M. M. ; LAMMEL, C. ; GLEICH, B.: Improving heat generation of magnetic nanoparticles by pre-orientation of particles in a static three tesla magnetic field. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 427, 1 April 2017, 195–199

MAURER, A. ; LAMMEL, C. ; BECK, M.: Sekundenschnelles Kleben mit Induktionshärtung. In: *Kunststoffe erfolgreich kleben (Buch der Zeitschrift „Adhäsion - Kleben und Dichten“)*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2017

A.3 Betreute Studienarbeiten

Folgende Studienarbeiten wurden während der wissenschaftlichen Tätigkeiten zur vorliegenden Dissertation betreut. Sie flossen inhaltlich nicht in diese Arbeit ein:

Andreas Obermaier

Optimierung des Fügeprozesses bei Golfschlägern

Semesterarbeit 2016

Niclas Emrich

Prozessqualifizierung von induktiv geklebten Befestigungselementen

Semesterarbeit 2016

Philipp Strobl

Erprobung des SpeedXbond®-Prototypen zur induktiven Schnellklebung

Semesterarbeit 2017