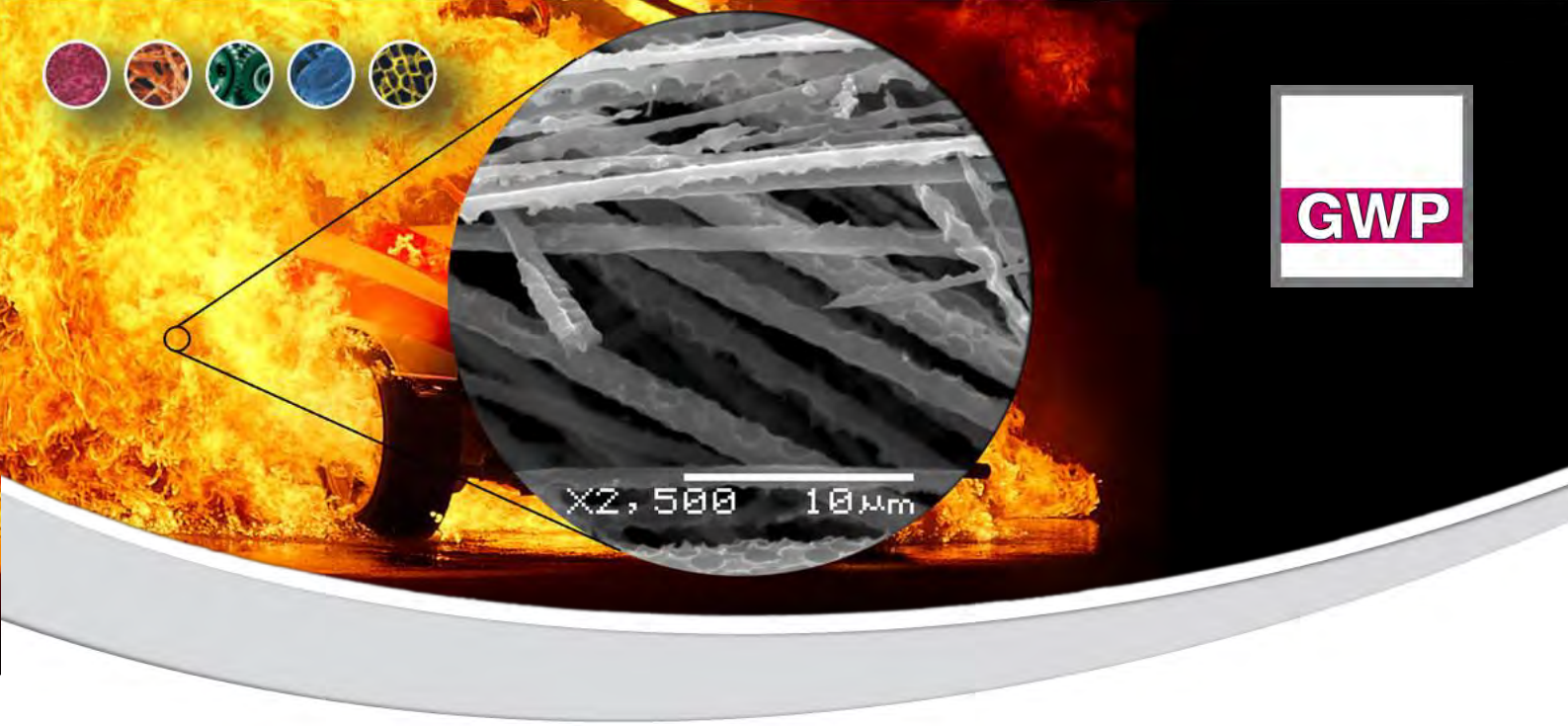


» Wissen schafft Fortschritt®

» Abschätzung der Brandexposition und des Faserabbaus von faserverstärktem Kunststoff (CFK)

Technische Mitteilung 20150914

› GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH

› Georg-Wimmer-Ring 25, D-85604 Zorneding

› Tel. +49 (0) 8106 994 110 › Fax +49 (0) 8106 994 111

› Mail info@gwp.eu › Web www.gwp.eu

DAkkS Deutsche Akkreditierungsstelle D-PL-19907-01-00

Technische Mitteilung 20150914
Abschätzung der Brandexposition und des Faserabbaues von faserverstärktem Kunststoff (CFK)

Zusammenfassung:

Diese Arbeit untersucht den Abbau von Kohlenstofffasern durch thermische Belastung wie etwa im Brandfall. Dazu wurde handelsüblicher faserverstärkter Kunststoff (CFK) hoher thermischer Belastung ausgesetzt sowie Brandschadensteile aus der Praxis untersucht. Dabei wurde das Abbauverhalten der Kohlenstofffasern über einen definierten Zeitraum beobachtet sowie auftretende Stäube analysiert.

Die Untersuchungen haben ergeben, dass es bereits bei einer Auslagerungstemperatur von 550°C in Luft zur Oxidation der Kohlenstofffasern kommt. In den durchgeführten Versuchen dünnen die Fasern auf Durchmesser von < 3 µm, deren gesundheitliche Folgen kritisch zu bewerten sind. Aus den erhaltenen Daten wurde für die verwendeten Fasern ein Arrhenius-Modell abgeleitet, mit dem die thermische Exposition „kritischer Fasern“ im Schadensfall abgeschätzt werden kann (Branddauer und -temperatur). Die ermittelte Aktivierungsenergie zum Abbau z. B. von Faser A beträgt 39 kJ/mol und von Faser B 84 kJ/mol.

Bei der Untersuchung der Verbrennungsstäube konnte bei CFK, das mit einem Gasbrenner verbrannt wurde, kein Faserstaub detektiert werden. Bei einem realen Schadensteil wurde eine Gesamtfaserkonzentration von ca. 5.000 Fasern / m^3 geschätzt und zahlreiche gedünnte Fasern mit Durchmessern von < 3 µm nachgewiesen.

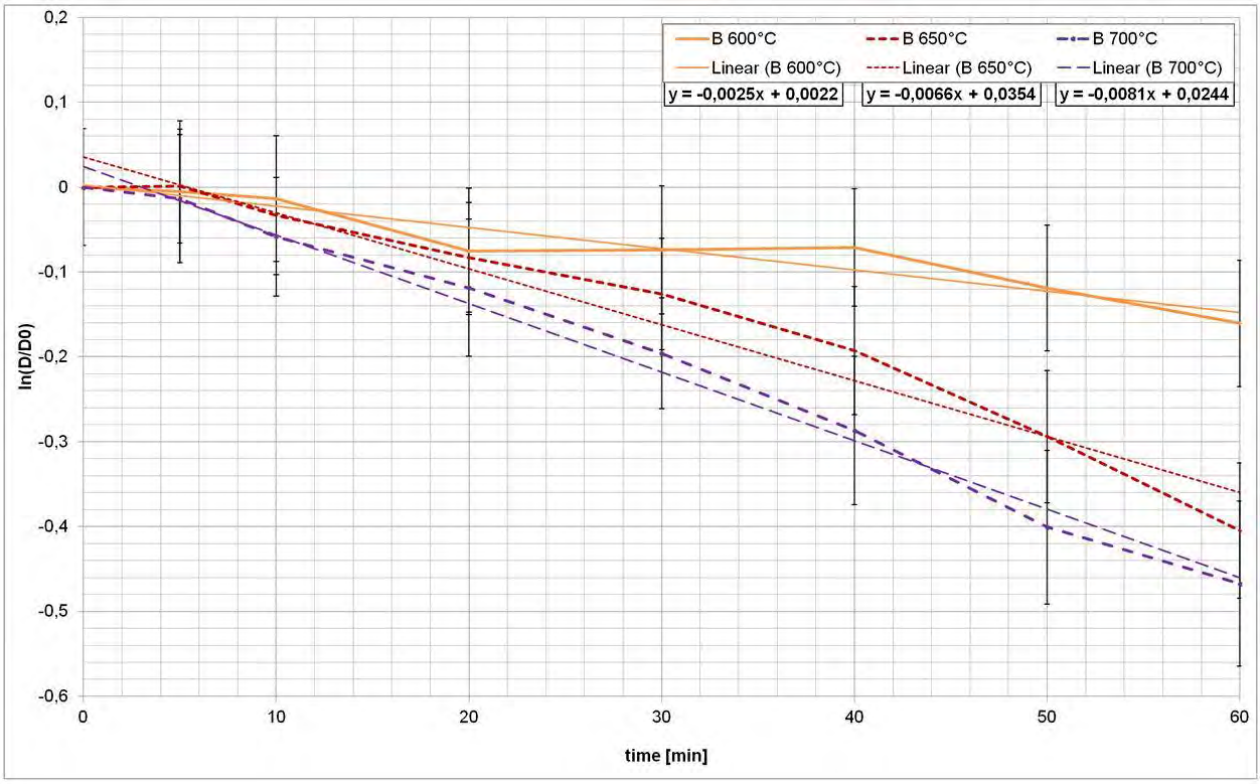


Abbildung 1: Abbau einer von Kohlefaser B bei unterschiedlichen Temperaturen

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung 4
2. Experimentelles 4
2.1 Proben 4
2.1.1. Material 4
2.1.2. Präparation 5
2.2 Ausrüstung 6
3. Experimente und Ergebnisse 6
3.1 Verbrennungsversuche an Proben A und B mit Staubanalyse 6
3.2 Staubanalyse an Probe C 6
3.3 Thermogravimetrische Untersuchungen mit LECO TGA-701 8
3.4 Thermische Schädigung im Ofen 9
3.4.1. Ergebnisse der Handversuche 9
3.4.2. Analyse des thermischen Abbauverhaltens 9
4. Kinetische Analyse mittels Arrhenius-Gleichung 10
5. Zusammenfassung und Ausblick 11
6. Literaturverzeichnis 12
Bildanhang 14

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

1. Aufgabenstellung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem bisher wenig untersuchten Aspekt des Brandverhaltens von CFK und damit verbundenen gesundheitlichen Gefahren für den Menschen. Ausgangspunkt dieser Arbeit waren Untersuchungen des Wehrwissenschaftliches Instituts für Werk- und Betriebsstoffe (kurz: WIWeB), die hier weitergeführt werden.

Die Untersuchungen des WIWeB ergaben, dass Kohlenstofffasern während des Abbrandes über ihren Durchmesser abbauen und darüber hinaus so dünn werden, dass Faserstäube entstehen und an die Umgebungsluft abgegeben werden. Diese Stäube bestehen aus feinsten Partikeln und Faserstücken, die insbesondere in der Luft aufgewirbelt lange Zeit schweben können. Bei Bergungsarbeiten bei Abstürzen von aus CFK gefertigten Fluggeräten klagten Mitarbeiter, laut WIWeB, über Atemwegsbeschwerden und andere gesundheitliche Beeinträchtigungen [3].

Daher soll in dieser Arbeit das Phänomen des Abbaus von Kohlenstofffasern durch hohe thermische Belastung genauer untersucht werden. Dazu werden zwei verschiedene Kohlenstofffaserverbundwerkstoffe und deren reine Kohlenstofffasern unter hoher thermischer Belastung, in oxidativer Atmosphäre, über definierte Zeiträume ausgelagert.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen wird die Abnahme des Faserdurchmessers bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen über definierte Zeiträume aufgetragen. Desweiteren werden Brandversuche durchgeführt und die Faserstaubkonzentration in der Umgebungsluft mit zwei unterschiedlichen Methoden gemessen. Zusätzlich liegt ein Bauteil aus einem echten Schadensbrandfall vor.

Mit Hilfe der Ergebnisse aus dieser Arbeit soll das Verhalten der Kohlenstofffasern unter hoher thermischer Belastung ermittelt und eingeordnet werden. Es wird versucht eine Gesetzmäßigkeit zu finden mit deren Hilfe auf verschiedene Auslagerungszeiten und Temperaturen extrapoliert werden kann, um damit das Verhalten für andere Szenarien abzuschätzen.

2. Experimentelles

Diese Arbeit entstand in der Zeit vom 02.02.-26.05.2015 und wurde von Herrn Sven Rosenberg und Herrn Dr. Stefan Loibl durchgeführt.

2.1 Proben

2.1.1. Material

Das Probenmaterial wurde seitens der GWP zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um Bauteile aus Kohlenstofffasern (Proben A, B und C), die in einer Epoxidharz Matrix eingebettet sind, sowie um die in den Bauteilen verwendeten reinen Kohlefasern (Proben ACF und BCF). Probe C entstammt einem echten Schadensfall, bei dem die Probe über einen Zeitraum von ca. 10 Minuten einem Feuerunfall und hoher thermischer Belastung ausgesetzt war. Die Bauteile A - C unterscheiden sich hinsichtlich des Kohlenstofffaser-Typs und der Herstellungsmethode.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

Tabelle 1: erhaltene Proben zur Untersuchung

Eingang	GWP #	Fasertyp und Ausgangsdurchmesser	Herstellungstechnik des Bauteils	Probenentnahme
13.10.2014	A	IM, 5,2 µm	Wickeltechnik	Nasstrennen
13.10.2014	ACF	IM, 5,2 µm	--	--
23.10.2014	B	HT, 7,4 µm	Resin Transfer Moulding (RTM)	Nasstrennen
23.10.2014	BCF	HT, 7,4 µm	--	--
05.02.2015	C	HT, 7,4 µm	Wickeltechnik	-

Üblicherweise werden Kohlenstofffasern in einem Diagramm mit den technischen Daten Tensile Strength über Tensile Modulus eingeordnet. In Diagramm 1 ist eine solche allgemeine Charakteristik der Kohlenstofffasern nach einer Vorlage aus dem Handbuch der Faserverbundwerkstoffe der Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V. [21] aufgetragen. In diesem Diagramm kann die Probe A in den Bereich der IM Fasern (grüne Wolke) und die Probe B in den Bereich der HM Fasern (graue Wolke) eingeordnet werden. Als Orientierung sind in diesem Diagramm verschiedene Fasertypen verschiedener Hersteller als Beispiel gezeigt.

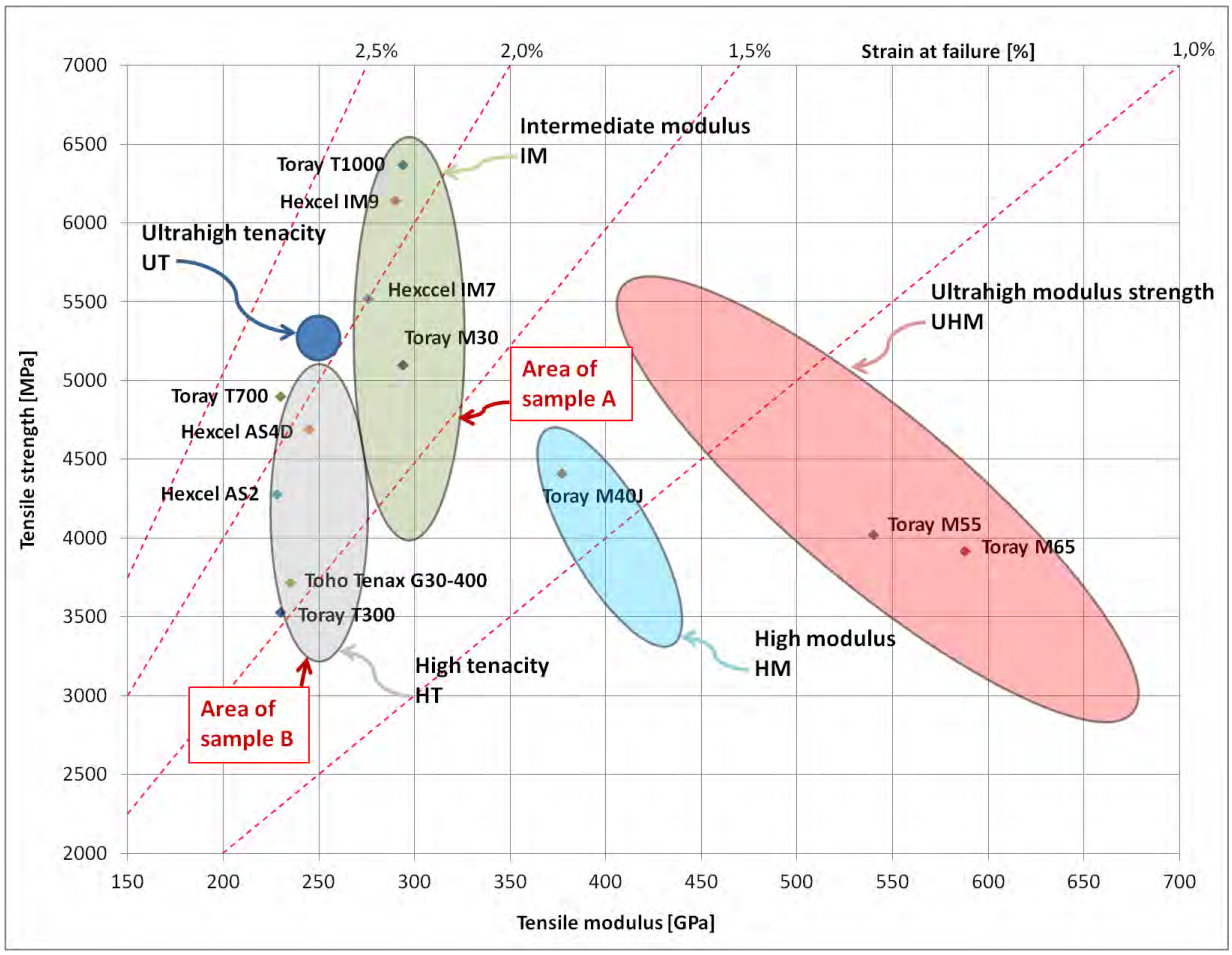


Abbildung 2: Charakteristik der Kohlenstofffasern

2.1.2. Präparation

Die großen CFK Bauteile wurden zunächst mit Hilfe einer Bandsäge auf kleiner Maße zugeschnitten. Die Proben A und B wurden dann mit dem LECO MSX250 Nasstrennschleifer, aus den CFK Bauteilen, als Plättchen von der Masse 1 g ± 0,1 g, bzw.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

10 g ±1 g herausgetrennt. Jede der herausgetrennten Proben wurde getrocknet und mit destilliertem Wasser abgespült.

2.2 Ausrüstung

Tabelle 2: Verwendete Geräte

Gerät	GWP Inv-#	Verwendung	Bemerkung
LECO TGA-701	577	Thermogravimetrische Analysen	Maximale Temperatur 1000 °C
DSC Netzsch 204 F1 Phoenix	576	Dynamische Differenz-kalorimetrie	Wärmestrom-DSC-Gerät
Heraeus K750/2 Anlassofen	3568	Erwärmen der CFK-Proben	Temperaturereich von 100 °C bis 750 °C
Andersen Impaktor	184 GasL	Aerosolmessgerät	Kaskadenimpaktor
SPI Plasma Prep 2	--	Kaltveraschung	Sauerstoffplasma-Gerät
Balzers SCD 004 Sputter Coater	156	Sputtergerät	Gold-Besputterung
Jeol JSM 6480 LV	393	Rasterelektronenmikroskop	Inkl. EDX-Detektor
Image Access	--	Bildverarbeitungssoftware	Vermessung der Fasern (Durchschnitt aus 200 Fasern)

3. Experimente und Ergebnisse

3.1 Verbrennungsversuche an Proben A und B mit Staubanalyse

Die Proben A und B wurden jeweils mit Hilfe eines Gasbrenners bei Temperaturen von 700 – 750 °C über einen Zeitraum von 10 Minuten verbrannt und der entstehende Staub mit Hilfe eines Andersen Impaktors[1] gesammelt. Die Auswertung des gesammelten Staubes ist in Bildern 1 und 2 dargestellt.

Um ein genaueres Bild des aufgefangenen Staubs zu bekommen, werden die Aluminium-Prallplatten der Stufen 2 bis 7 (5,8 - 0,4 µm) aus dem Andersen Impaktor im REM untersucht. Die Prallplatten der Stufen 0 und 1 sowie der am Boden des Andersen Impaktors montierte Glasfaser-Backup Filter sind für die Faserstaubkonzentrationen nicht von Interesse, da Fasern mit einem Durchmesser größer 3 µm nicht als kritische, lungengängige Fasern eingestuft sind und auf dem Glasfaser-Backup Filter nur Fasern aufgefangen werden, die auch mit dem Rasterelektronenmikroskop nicht erkennbar sind.

Die einzelnen Aluminium-Prallscheiben wiesen lediglich einen Massenunterschied im Bereich von 10^{-4} g auf (also im Bereich der Messunsicherheit der Analysenwaage). Makroskopisch ist erkennbar, dass Staubpartikel auf den Scheiben aufgefangen wurden. Bei der Untersuchung im REM kann auf den Prallplatten von beiden Versuchen kein Faserstaub gefunden werden, sondern lediglich Matrixstaub und anderer Staub. Somit wird davon ausgegangen, dass bei den durchgeführten Brandversuchen kein Staub von Carbonfasern an die Umgebung abgegeben wurde.

3.2 Staubanalyse an Probe C

Fasern aus Probe C wurden in Anlehnung an VDI 3492 durch stoßartige Belastungen aufgewirbelt.

[1] akkreditierte Prüfmethode der GWP mbH; vergl. AV_162_GasL_REV05_Staubmessung_mit_Andersen_Impaktor

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

Die Staubanalyse wurde auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt: Erstens mit einem goldbeschichteten Kapillar-Membran-Filter mit einer mittleren Porengröße von 0.8 µm und zweitens mit einem Andersen-Kaskaden-Impaktor (ACI).

Die Bestimmung mit Kapillar-Membran-Filter in Anlehnung an VDI 3492 lieferte dabei in zwei Messungen numerische Konzentration von 16.364 bzw. 18.182 Fasern pro Kubikmeter. Gemäß TRGS 521 „Abbruch-, Sanierungs- und Instandhaltungsarbeiten mit alter Mineralwolle“ entspricht diese Konzentration der Expositionskategorie 1 mit keiner oder sehr geringer Faserbelastung.

Da sich die genannte Richtlinie allerdings auf Mineralwolle (also etwa Asbest oder Glaswolle) bezieht, kann diese nicht zur Bewertung der Kohlefaserexposition genutzt werden, sondern bestenfalls eine grobe Orientierung geben. Aus diesem Grund ist eine Einstufung in die am stärksten belastete Kategorie 3 erforderlich.

Expositionskategorien für Mineralwolle gemäß TRGS 521:

Expositionskategorie 1:	keine oder sehr geringe Faserexposition, <50.000 Fasern / m³
Expositionskategorie 2:	geringe bis mittlere Faserexposition 50.000-250.000 Fasern/m³
Expositionskategorie 3:	Faserexposition > 250.000 Fasern / m³

Zusätzlich wurde der Staub von Probe C mit Hilfe des Andersen Impaktors aufgefangen. Die Ergebnisse der Andersen-Impaktor Untersuchung von Probe C unterscheiden sich von den Messungen an A und B (s. Bild 3). Es werden auf den ersten drei Impaktorstufen deutlich höhere Staubmassen gemessen. Es ist anzumerken, dass durch die höhere Masse von Probe C insgesamt mehr Staub aufgewirbelt wurde sowie länger gemessen wurde (2 Stunden im Vergleich zu 10 Minuten bei Probe A und B).

Bei der vorliegenden Untersuchung stand v.a. die Bestimmung der Fasern im Vordergrund: Dazu wurden im Rasterelektronenmikroskop die Fasern aus einer von 400 bzw. 201 Düsen der Aluminium Prallscheiben gezählt. Anschließend wurden die gezählten Fasern mit der Anzahl an Düsen der jeweiligen Impaktor Stufe multipliziert, um die Gesamtmenge der impaktierten Fasern ermitteln zu können.

In Tabelle 3 sind die auf der jeweiligen Impaktorstufe gezählten Fasern aufgelistet. Insgesamt können 51 Fasern gezählt werden von denen 44 einen kritischen, lungengängigen Durchmesser aufweisen, überdurchschnittlich viele im Bereich von 2,1-3,3 µm.

Aus der bestimmten Anzahl von 17.202 Fasern pro Platte ergibt sich mit dem durchgesaugten Luftvolumen von 3,396 m^3 eine Konzentration von 5065 Fasern / m^3.

Die mit dem Andersen-Impaktor bestimmte Faserstaubkonzentration kann nicht direkt mit den Messungen mit Kapillar-Membran-Filter vergleichen werden: für erste wurde über einen viel längeren Zeitraum und an Umgebungsluft Fasern gesammelt.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

Tabelle 3: Gezählte Fasern auf den einzelnen Prallscheiben für Probe C.

Prallplatte Nr.	Anz. Fasern	Länge d. Fasern (µm)	Dicke der Faser D>3µm	Dicke der Faser D<3µm	Anzahl Düsen	extrapolierte Gesamtzahl Fasern
2 (4,7 – 5,8µm)	8	15 - 60µm	4	4	400	1600
3 (3,3 – 4,7µm)	9	13 – 43µm	2	7	400	2800
4 (2,1 – 3,3µm)	18	4 – 40µm	1	17	400	6800
5 (1,1 – 2,1µm)	9	5 – 8µm	0	9	400	3600
6 (0,7 – 1,1µm)	5	10 – 23µm	0	5	400	2000
7 (0,4 – 0,7µm)	2	9 – 30µm	0	2	201	402
Gesamt	51	-	7	44	-	17.202

3.3 Thermogravimetrische Untersuchungen mit LECO TGA-701

Um das thermische Abbauverhalten unter definierten Laborbedingungen zu untersuchen wurde jeweils 1,0 g ± 0,1 g der Proben A und B im Gerät LECO TGA-701 nach GWP Arbeitsvorschrift Arbeitsvorschrift „AV-240-Anly“ mit zwei unterschiedlichen Temperaturprofilen untersucht.

Temperaturprofil 1 beinhaltet eine Aufheizung der Probe von RT auf 500 °C mit einer Heizrate von 10 K/min. Bei dieser Temperatur wird die Probe für 2 h gehalten; die Harzmatrix wird in dieser Zeit komplett verdampft. Danach wird mit einer Heizrate von 20 K/min auf 800 °C erhitzt. Dieser Temperaturstufe wird für 3,5 h gehalten, die Carbonfaser zersetzt sich dabei.

Bei Temperaturprofil 2 erfolgt die Aufheizung von RT auf 600 °C mit einer Heizrate von 30 K/min. Anschließend wird die Temperatur für 4 h bei 600 °C gehalten.

Bild 4 zeigt die Ergebnisse von Probe B mit Temperaturprofil 1. Deutlich erkennbar sind das Vergasen der Matrix, das bei etwa 300 °C einsetzt, sowie die Zersetzung der Carbonfaser ab etwa 600 °C.

Bild 5 zeigt die Ergebnisse mit Temperaturprofil 2. Nach einer Aufheizphase von 20 Minuten (beginnend bei Messzeit 80 min) findet die Vergasung der Matrix zwischen der 91. und 98. Minute bei Temperaturen zwischen 160°C und 560°C statt.

Anschließend beginnt die Oxidation der Kohlenstofffasern. Bis zur vollständigen Oxidation der Kohlenstofffasern von Probe A vergehen ca. 150 bis 160 Minuten. Probe B ist eine Mischung aus Kohlenstofffasern und Glasfasern, eingebettet in einer Epoxidharz Matrix, aufgrund der Glasfaser Anteile in der Probe B, kann nicht festgestellt werden, ob alle Kohlenstofffasern nach der Auslagerungszeit von vier Stunden vollständig oxidiert sind. Es kann jedoch für beide Proben ein nahezu lineares Abbauverhalten festgestellt werden. Desweiteren wird deutlich, dass die Kohlenstofffasern von Probe A wesentlich schneller Abbauen als die von Probe B.

In Bild 6 ist die thermogravimetrische Analyse der reinen Kohlenstofffaserrovings der Proben A und B aufgetragen. Dieses Diagramm ermöglicht einen genaueren Blick auf das Abbauverhalten der Kohlenstofffasern. Auffällig ist, dass sowohl die Fasern der Probe A als

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

auch der Probe B mit ähnlicher Geschwindigkeit abbauen, wie die Kohlenstofffasern im Faserverbund mit Epoxidmatrix. Daraus geht hervor, dass die Epoxidharzmatrix das Abbauverhalten der verbundenen Kohlenstofffasern nicht wesentlich beeinflusst. Deutlich wird, dass die Kohlenstofffasern der Probe B nach vier Stunden bei einer Temperatur von 600°C nicht vollständig oxidieren.

3.4 Thermische Schädigung im Ofen

Um ein genaueres Bild des Abbauverhaltens der Kohlenstofffasern zu gewinnen wurden weitere thermische Beanspruchungen in einem Heraeus Anlassofen K750/2 nachgestellt.

Durch Handversuche an den reinen Carbonfasern der Proben A und B (ohne Harzmatrix) sollen geeignete Auslagerungstemperaturen und –zeiten identifiziert werden. Als Startpunkt wurden folgende Bedingungen festgelegt: Prüfdauer 4 h, Prüftemperaturen 550 °C, 600 °C und 650 °C. Da die Aufheizgeschwindigkeit bei dem verwendeten Ofen nicht genau festgelegt werden kann, wird wie folgt vorgegangen:

a) Aufheizen des Ofens auf die festgelegte Prüftemperatur.
b) Bei konstanter Temperatur in der Ofenkammer Einführen der einzelnen Proben in jeweils eigenem Keramikschiffchen in den Ofen.
c) Entnahme von jeweils einem Keramikschiffchen pro Probensorte zu festgelegten Zeitpunkten.
d) Abkühlen der entnommenen Proben an Luft.
e) Entnahme von Fasern an der Oberfläche mit klebendem Kohlenstoffpad, Besputtern mit Gold.
f) Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-6480series nach VDI 3492.
g) Vermessung der C-Fasern (Annahme: ideale Zylinderform) mit Software.

3.4.1. Ergebnisse der Handversuche

Bei einer Temperatur von 550°C haben die Kohlenstofffasern der Probe A bereits nach 60 min die Hälfte ihres Durchmessers verloren und sind nach 180 min vollständig oxidiert (s. Bild 7). Der Durchmesser der Kohlenstofffasern der Probe B hingegen baut innerhalb von 60 Minuten lediglich um circa 0,8µm ab und nach einer Auslagerungszeit von 240 min ist der Durchmesser der Faser um 30 – 40% reduziert (s. Bild 8).

Bei einer Auslagerungstemperatur von 600°C ist der Faserdurchmesser von Probe A bereits nach 60 min auf unter 2µm reduziert und nach 120 Minuten sind alle Fasern vollständig oxidiert (s. Bild 9). Der Durchmesser der Fasern aus Probe B nimmt nach vier Stunden Auslagerung um circa 50 % ab (s. Bild 10). Eine Beschleunigung des Oxidations-prozesses gegenüber 550 °C ist bei beiden Proben deutlich feststellbar.

Bei der Auslagerungstemperatur von 650°C sind von Probe A bereits nach 60 min keine Rückstände mehr zu finden. Die Fasern von Probe B sind hingegen nach 60 min stark oxidativ angegriffen. Der Faserdurchmesser nimmt weiter ab bis nach vier Stunden, entgegen der TGA-Ergebnisse, keine Rückstände mehr vorhanden sind (s. Bild 11).

3.4.2. Analyse des thermischen Abbauverhaltens

Auf der Grundlage der Handversuche wurden folgende Zeiten und Temperaturen festgelegt: Die niedrigste Auslagerungstemperatur beträgt 600°C, die höchste Auslagerungstemperatur ist durch den Temperaturbereich des vorhandenen Ofens mit 700 °C vorgegeben. Zusätzlich werden Experimente bei 650 °C durchgeführt. Da der Abbau bei 550 °C langsam vonstattengeht wird diese Temperatur außen vorgelassen.

Die Proben A und B werden nun als Verbund aus Epoxidharz mit Kohlenstofffasern mit der Masse von $1\ \mathrm{g} \pm 0{,}1\ \mathrm{g}$ in dem Heraeus Anlassofen über den Zeitraum von 60 Minuten

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

ausgelagert. Dabei werden von jeder Probensorte 8 Proben in einzelnen Keramikschiffchen in den Ofen gestellt und jeweils ein Schiffchen nach 5, 10, 20, 30, 40, 50 und 60 min entnommen.

Die Ergebnisse der Thermogravimetrie sind in Bild 12 aufgetragen, eine detaillierte kinetische Analyse mittels Arrhenius-Gleichung findet sich in Kapitel 4.

Mit zunehmender Temperatur zeigt sich eine Beschleunigung des Abbaus. Fasern der Probe A sind bei 650 °C, bzw. 700 °C nach 60 min vollständig oxidiert, bei 600 °C finden sich Rückstände mit weniger als 2 µm Durchmesser. Fasern der Probe B zeigen eine Reduzierung des Faserdurchmessers von ursprünglich 8 µm auf etwa 6 µm bei 600 °C, bzw. etwa auf etwa 5 µm bei 650 °C und 700 °C.

4. Kinetische Analyse mittels Arrhenius-Gleichung

Als Grundlage für die kinetischen Betrachtungen mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung wird von folgender, allgemeiner Reaktionsgleichung 2. Ordnung ausgegangen.

$$C + O_2 \rightarrow C_x O_y.$$

Ziel ist es dabei, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k zu bestimmen, um so Aussagen über den Abbau bei beliebigen Temperaturen und Zeiten treffen zu können.

Zur Analyse werden folgende Annahmen getroffen:

1) Es werden nur die Fasern betrachtet, die während der Oxidation an der Bauteil-, bzw. Probenoberfläche liegen. Die Konzentration an Sauerstoff ist konstant, die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig davon. Der Abbau kann als Reaktion “pseudo 1. Ordnung“ angesehen werden.
2) Die Faser mit Ausgangsdurchmesser D_0 verbleibt während des gesamten oxidativen Abbaus in einer idealen Zylinderform mit Durchmesser D.

Daraus können folgende Gleichungen für den Abbau des Faserdurchmessers aufgestellt werden:

$$\frac{\partial_D}{\partial_t} = -k * D,$$
$$D = D_0 * e^{-k*t},$$
$$\ln\left(\frac{D}{D_0}\right) = -k * t.$$

Durch Auftragen von $\ln\,(D/D_0)$ gegen die Zeit kann die Reaktionsgeschwindigkeits-konstante k für eine Temperatur bestimmt werden. Durch eine weitere Auftragung von $\ln \mathrm{k}$ gegen die reziproke Temperatur 1/T ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeits-kontante zugänglich. Die Gleichungen gelten immer nur jeweils für einen Probentyp, da die Ausgangsdurchmesser und die Thermogravimetrie der zwei Proben stark voneinander abweichen. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Proben A und B getrennt betrachtet. Die Diagramme sind in Bildern 13-16 im Anhang dargestellt.

Aus den Arrhenius-Betrachtungen können Aktivierungsenergien für den Abbau der Fasern abgeleitet werden: Diese betragen 39 kJ/mol für Faser A und 84 kJ/mol für Faser B.

Um die Gültigkeit des beschriebenen Modells zu untersuchen wurden für Proben A und B der real gemessene Abbau des Faserdurchmessers mit theoretisch vorhergesagten Werten bei 550 °C und 740 °C verglichen (s. Bilder 17-20):

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

- Für Probe A sind bei 550 °C zwei der drei theoretischen vorhergesagten Werte für den Abbau der Fasern nicht innerhalb der Standardabweichung, bei 740 °C liegen alle theoretischen Werte innerhalb der Standardabweichung.
- Für Probe B liegt bei 550 °C ein theoretisch vorhergesagter Wert außerhalb der Standardabweichung, bei 740 °C liegen alle theoretischen Werte innerhalb der Standardabweichung.

Die größeren Abweichungen bei 550 °C liegen möglicherweise an einem unterschiedlichen, nicht linearen, Abbaumechanismus. Für Temperaturen über 600 °C erscheint das angewendete Modell eine sehr gute Näherung darzustellen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

- Die Freisetzung von lungengängigen Carbonfasern wurde an künstlich geschädigten CFK-Proben und Schadensteilen aus dem Feld in Anlehnung an VDI 3492 untersucht.
- Beim Verbrennen von CFK mit hohen Temperaturen (über 600 °C) können Carbonfasern mit einem Durchmesser < 3 µm entstehen, die gemäß TRGS 521 die Kriterien für Lungengängigkeit erfüllen.
- Um den Abbauprozess näher zu charakterisieren wurden thermogravimetrische Analysen mit einem Leco TGA-Gerät sowie thermische Schädigungsversuche in einem Ofen bei Temperaturen bis zu 700 °C durchgeführt.
- Die Daten wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung modelliert: Versuchsergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die jeweilige Temperatur in Verbindung mit einer bestimmten Faser. Im Brandfall können diverse unterschiedlich hohe Temperaturen auftreten.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark abhängig von der Temperatur: Über 700°C kann der Abbau der Kohlenstofffaseroberfläche wesentlich schneller sein.
- Durch Vergleich von realen Daten und theoretischen Werten zeigt sich, dass das vorgeschlagene Modell v.a. für Temperaturen oberhalb von 600 °C gültig ist.
- Diese Methode kann benutzt werden, um im Schadensfall die Temperaturexposition (Temperatur bzw. Zeit) des Bauteils abzuschätzen.
- Da bisher erst zwei unterschiedliche Fasertypen untersucht wurden, können diese Ergebnisse nicht als allgemeingültig angenommen werden.

Zorneding, den 14.09.2015

i.A. Dr. Stefan Loibl
Bearbeiter

Dr. Julius A. Nickl
technische Leitung

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

6. Literaturverzeichnis

AVK, I. V. (2014). *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites.* Frankfurt am Main: Springer Vieweg.

Balzers. (März 1987). Bedienungsanleitung Sputtergerät SCD 004. Lichtenstein.

Bank, L. C., & Gentry, T. R. (1995). Accelerated Test Methods to Determine the Long-Term Behavior of FRP composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites , 14*.

Benli, & Sayman. (2011). The effects of temperature and thermal stresses on impact damage in laminated composites. *Mathematical and computational applications , 16* (2), 392-403.

Braess, H., & Seiffert, U. (2011). *Handbuch Kraftfahrzeugtechnik.* Braunschweig: Vieweg.

Bruker Quantax User Manual. (2011). Berlin: Bruker Nano GmbH.

Burg, P. (1998). Moderne Schwungmassenspeicher – eine alte Technologie in neuem Aufschwung. *VDI – GET Fachtagung Gelsenkirchen* .

Dausend, B. (2014). AV-272-Mat. Zorneding.

DGUV. (18. 12 2014). Von http://www.dguv.de/medien/fb-holzundmetall/publikationen/infoblaetter/infobl_deutsch/074_cfk_materialien.pdf abgerufen

DIN EN ISO 2578. (1998). Bestimmung der Temperatur-Zeit-Grenzen bei langanhaltender Wärmeeinwirkung. Berlin, Deutschland: DIN e.V.

e.V., H. (2012). *Das Ingenieurwissen.* Berlin: Springer Vieweg.

Ehrenstein, G., & pongratz, S. (2007). *Beständigkeit von Kunststoffen.* Erlangen: Hanser Verlag.

Ehrenstein, Riedel, & Trawiel. (2004). *Thermal Analysis of Plastics.* München: Hanser.

Eibl, S. u. (Juni 2014). Besondere Gefährdung beim Abbrand von Carbon-Kunststoffen. *BrandSchutz* , S. 423-427.

Eyerer, P., Hirth, T., & Elsner, P. (2008). *Polymer engineering.* Heidelberg: Springer.

Friedrich, H. E. (2013). *Leichtbau in der Fahrzeugtechnik.* Stuttgart: Vieweg.

Gates, T., & Grayson, M. (kein Datum). On the use of accelerated aging methods for screening high temperture polymeric composite materials. *Paper (AIAA 99-1296)* , S. 925-935.

Haka, A. (2011). Flügel aus "schwarzem Gold". In A. Haka, *Zur Geschichte der Faserverbundwerkstoffe* (S. 37). Basel: Springer Basel.

Hashmi, S. (2014). *Comprehensive Materials Processing.* Amsterdam: Elsevier.

Heißler, K. (1986). *VerstärkteKunststoffe in der Luft- und Raumfahrt.* Stuttgart: Kolhammer.

Image Access. (kein Datum). Abgerufen am 2. Februar 2015 von http://www.imageaccess.de/

Institut, F. (kein Datum). *Stromproduktion aus Solar- und Windenergie 2014.* Abgerufen am 09. 03 2015 von http://www.ise.fraunhofer.de/de/daten-zu-erneuerbaren-energien

Jacobs, O. (2013). Composite Materials. Lübeck.

Kelly, A. (1973). *Werkstoffe hoher Festigkeit.* Braunschweig: Vieweg+Sohn GmbH.

Knoops, M. (2008). *Analysis of failure in fibre polymer laminates.* Immenhausen: Springer.

Kummer Semiconductor Technology. (14. Mai 2014). Abgerufen am 14. Mai 2014 von www.jpkummer.com

LECO. (2003). Bedienungshandbuch TGA-701. St Joseph Michigan.

LECO. (kein Datum). *European Portal LECO*. (LECO) Abgerufen am 24. Februar 2015 von http://de.leco-europe.com

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

Léveque, Schieffer, Mavel, & Maire. (2005). Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer-matrix composites. *Composite science and technology , 65*, 395-401.

Michaeli, & Wegener. (2007). *Einfuehrung in die Technologie der Faserverbundwerkstoffe.* Wien: Hanser.

Miyano, Nakada, & Muki. (1997). Prediction of fatigue life of a conical joint systemfor FRP under... *Mechanics of time depend materials , 1*, 143-159.

Morgan, P. (2005). *Carbon fibres and their composites.* Boca Raton: Taylor & Francis Group.

Mortimer, C. E. (1987). *Chemie.* Stuttgart: Georg Thieme Verlag.

Riedel, E. (1988). *Anorganische Chemie.* Berlin/New York: Walter De Gruyter.

Scholz, D. S.-I. (kein Datum). Gefährdung beim Abbrand von CFK - Erfahrungsbericht zur Bergung UH-Tiger nahe Ettal. *AGTU und WIWeB* .

Schürmann, H. (2004). *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden.* Darmstadt: Springer.

Schürmann, H. (2007). *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden.* Berlin/Heidelberg/New York: Springer.

Scientific, C. (2012). Quality solutions for inhaler testing. Therwil, Switzerland.

Täck, U. (2012). Skript Werkstoffprüfung. Lübeck.

Theisen, M. (1999). Plasmakaltveraschung. In *Quellidentifizierung und Luftstaubanalytik unter Verwendung von Totalreflexions-Röntgenfluorezenz-Spektroskopie.* München: Utz Verlag.

TRGS 900. (Januar 2006). *TRGS* , S. 363-364.

TRGS 900. (2006-01). *GMBI 2013 S.363-364 v. 4.4.2013 [Nr. 17]* .

Unfallaufnahme.info. (kein Datum). Von http://www.unfallaufnahme.info/content/beitraege-anderer-autoren/gluehlampenuntersuchungen/lampenuntersuchungen/ abgerufen

Wadsworth NJ, W. W. (1969). *Patentnr. 3,476,703.* Farnborough, England.

Weck, M., & Brecher, C. (2005). *Werkzeugmaschinen 2 - Konstruktion und Berechnung.* Aachen: Springer.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

Bildanhang

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\Anderson_Impaktor_SaA.JPG

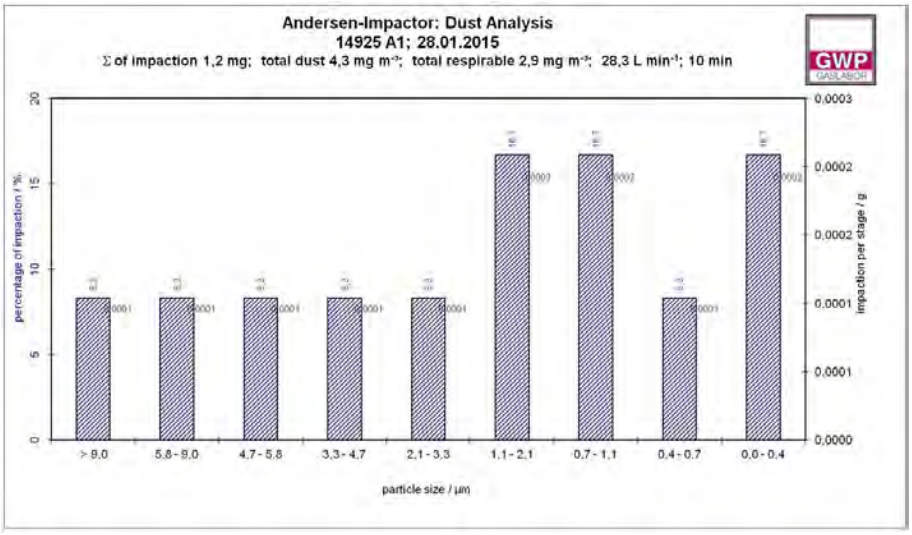


Bild 1

Probe A

Ergebnisse Andersen-Impaktor

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\Anderson_Impaktor_SaB.JPG

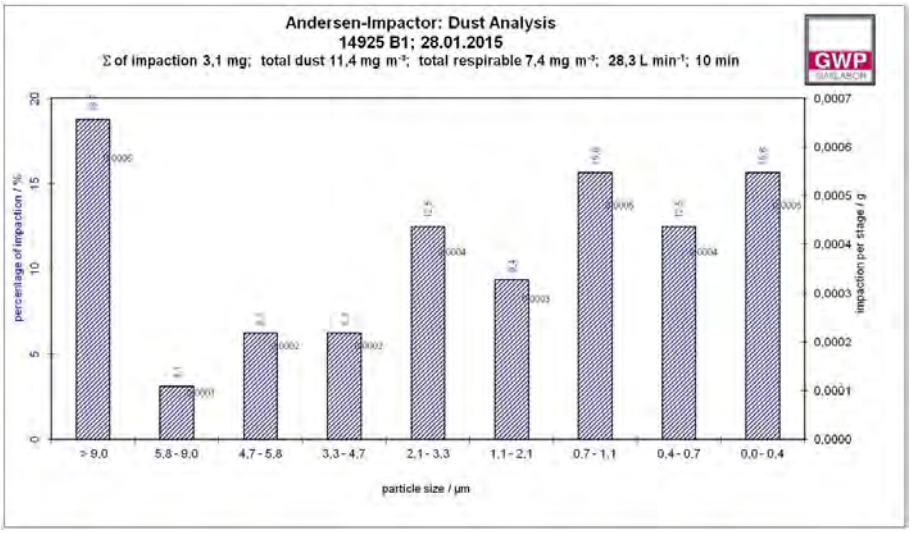


Bild 2

Probe B

Ergebnisse Andersen-Impaktor

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\Anderson_Impaktor_SaC.JPG

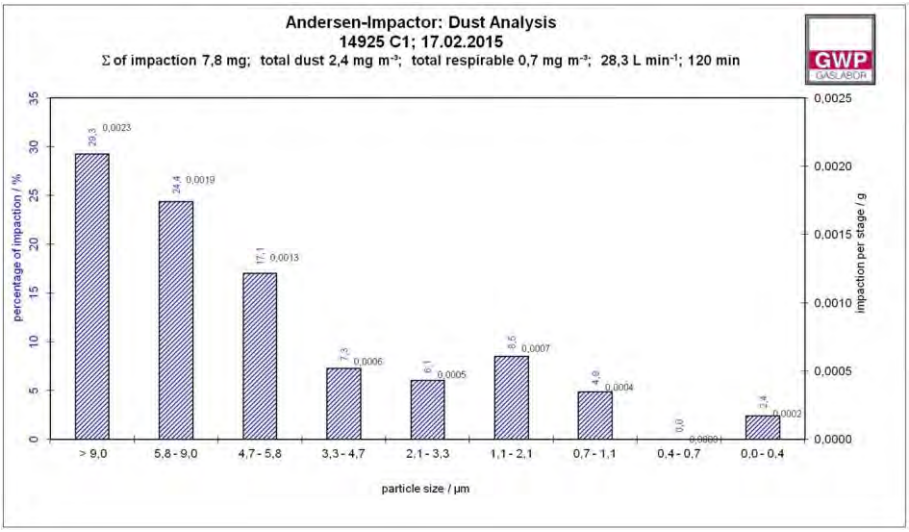


Bild 3

Probe C

Ergebnisse
Andersen-Impaktor

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_SaB.JPG

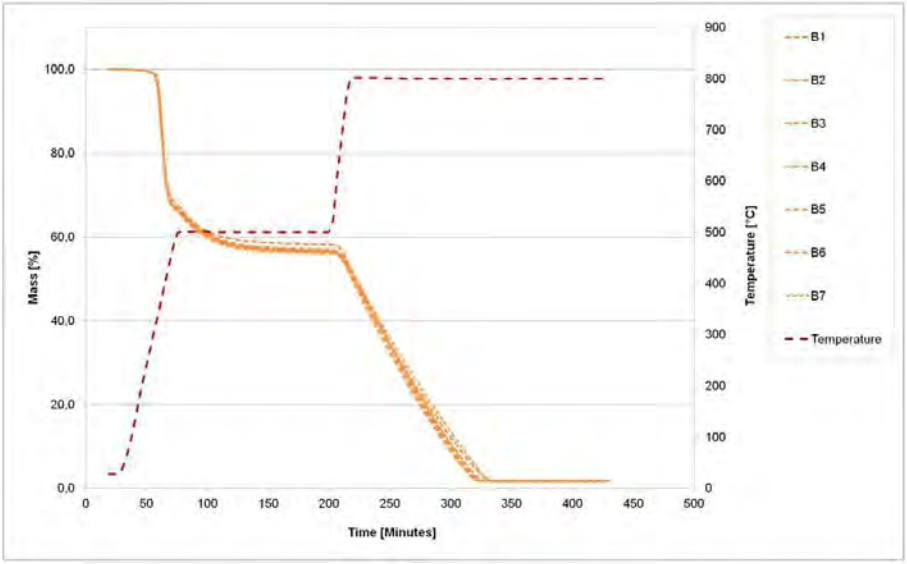


Bild 4

Probe B

TGA-Messung
Temperaturprofil 1

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_600°C_SaAB.JPG

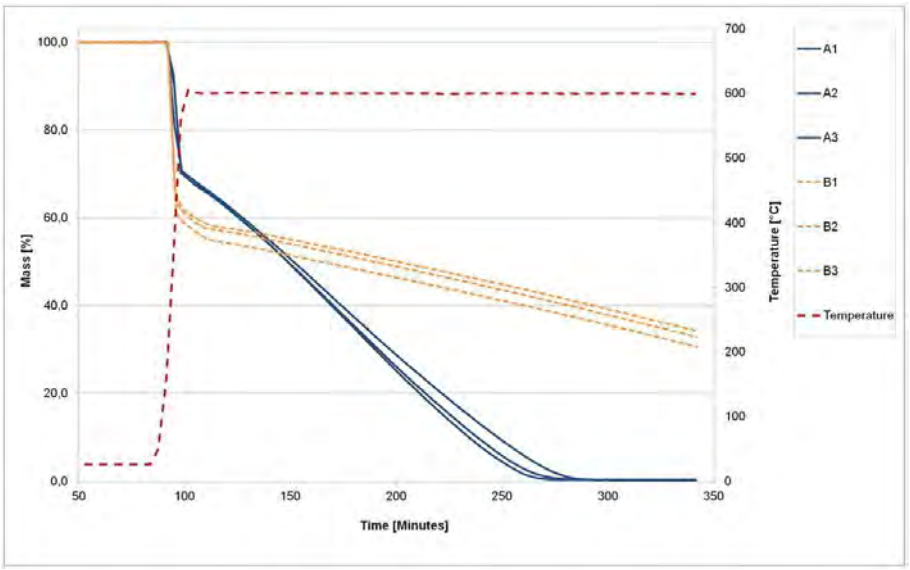


Bild 5

Probe A und B

TGA-Messung bei 600 °C über 240 min Temperaturprofil 2

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_600°C_SaACFBCF.JPG

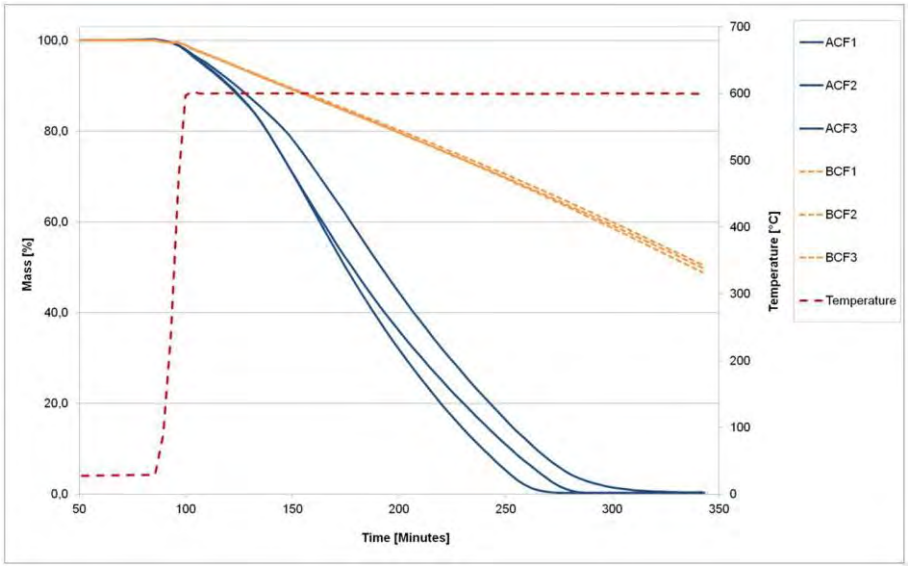


Bild 6

Probe ACF und BCF

TGA-Messung bei 600 °C über 240 min Temperaturprofil 2

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_550°C_240min_SaA.JPG

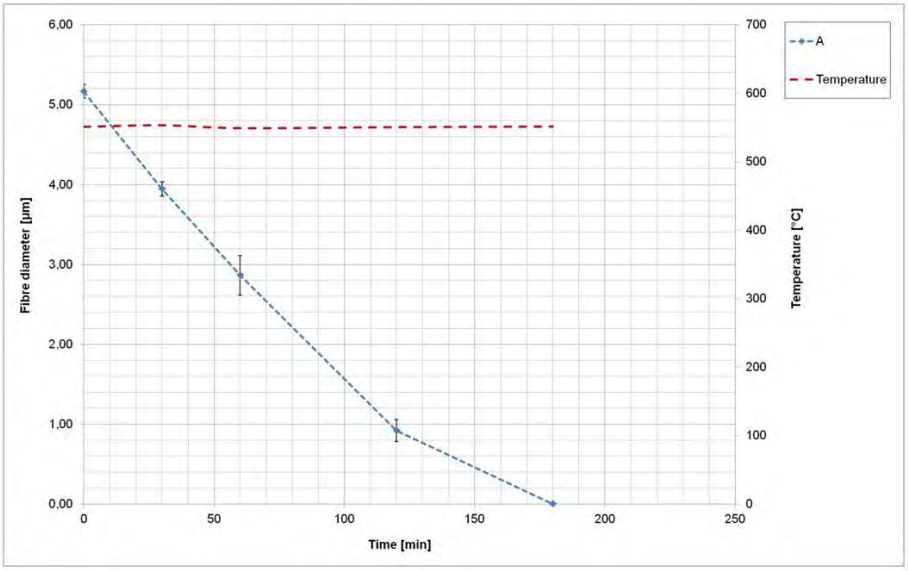


Bild 7

Probe A

TGA-Messung bei 550 °C über 240 min
Temperaturprofil 2

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_550°C_240min_SaB.JPG

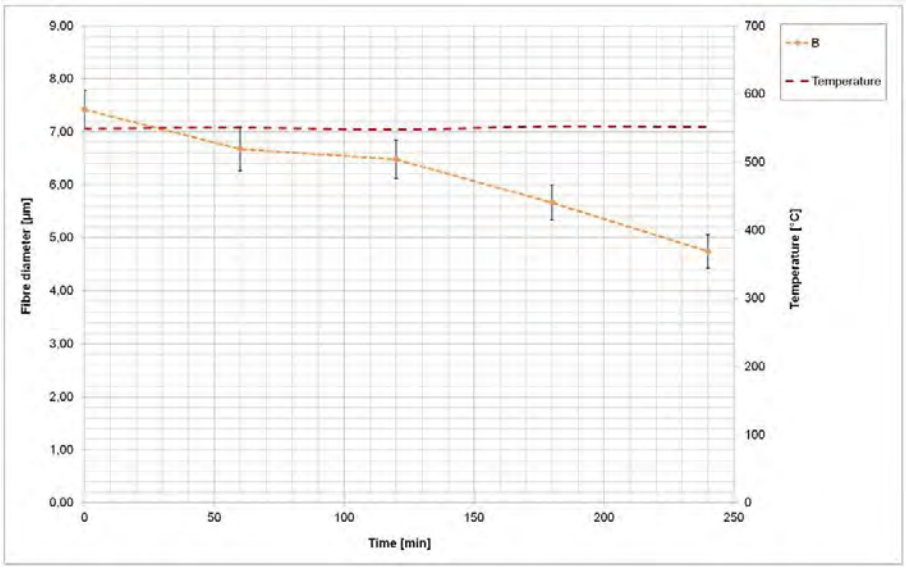


Bild 8

Probe B

TGA-Messung bei 550 °C über 240 min
Temperaturprofil 2

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_600°C_240min_SaA.JPG

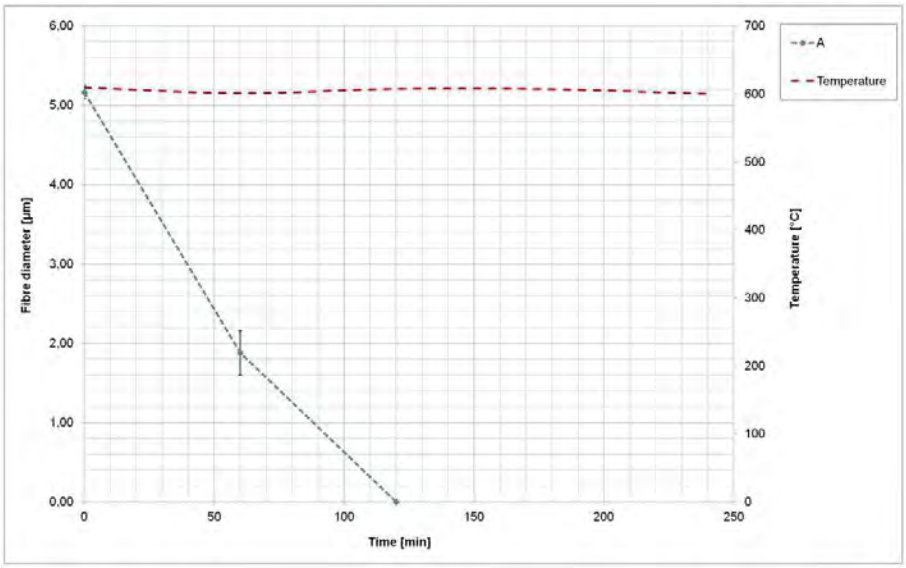


Bild 9

Probe A

TGA-Messung bei 600 °C über 240 min
Temperaturprofil 2

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_600°C_240min_SaB.JPG

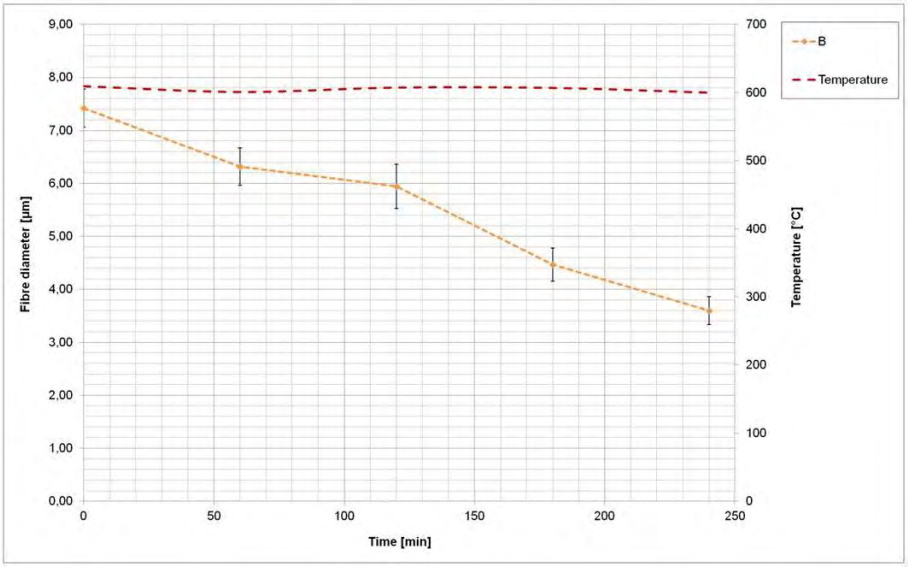


Bild 10

Probe B

TGA-Messung bei 600 °C über 240 min
Temperaturprofil 2

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_650°C_240min_SaB.JPG

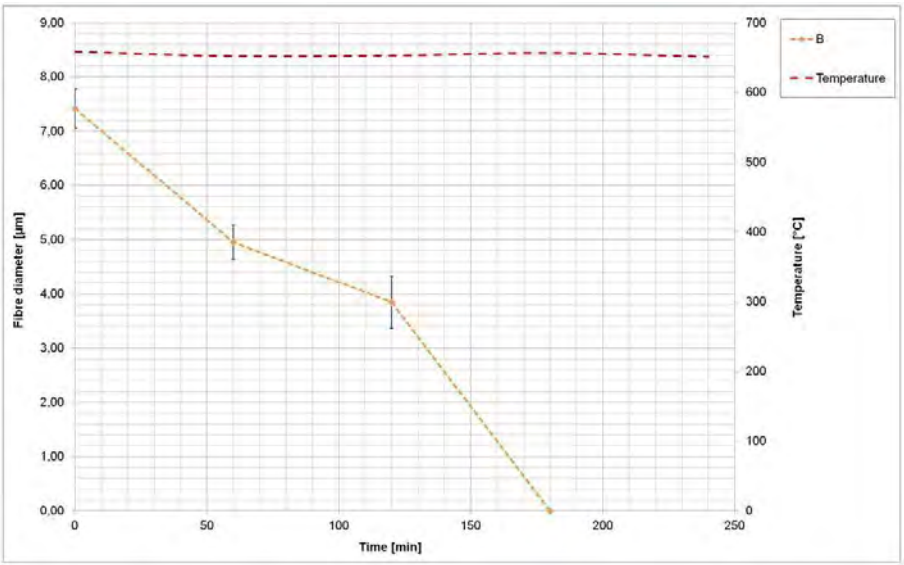


Bild 11

Probe B

TGA-Messung bei 650 °C über 240 min Temperaturprofil 2

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_600°C650°C700°C_60min_SaAB.JPG

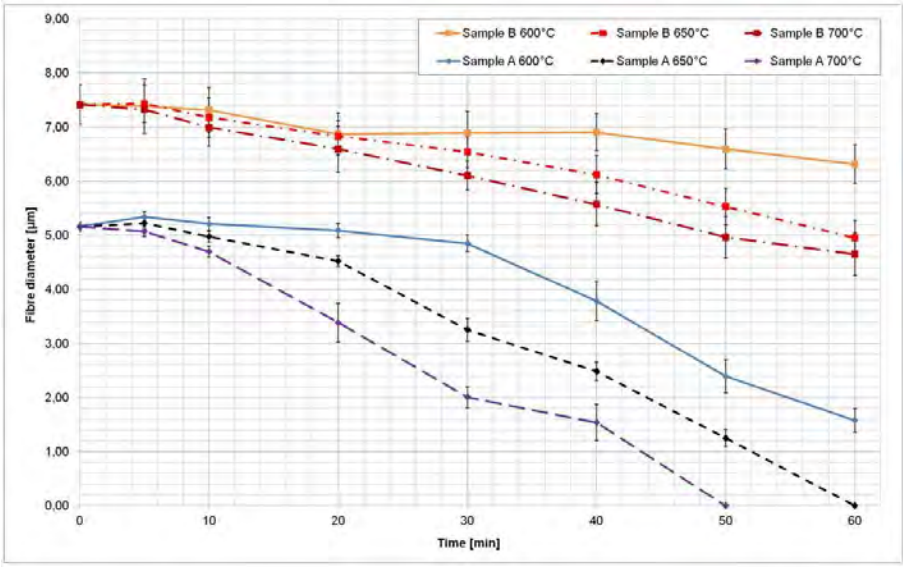


Bild 12

Probe A und B

TGA-Messung bei 600 °C, 650 °C und 700 °C über 60 min Temperaturprorfil 2

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\Arrhenius_600°C650°C700°C_SaA.JPG

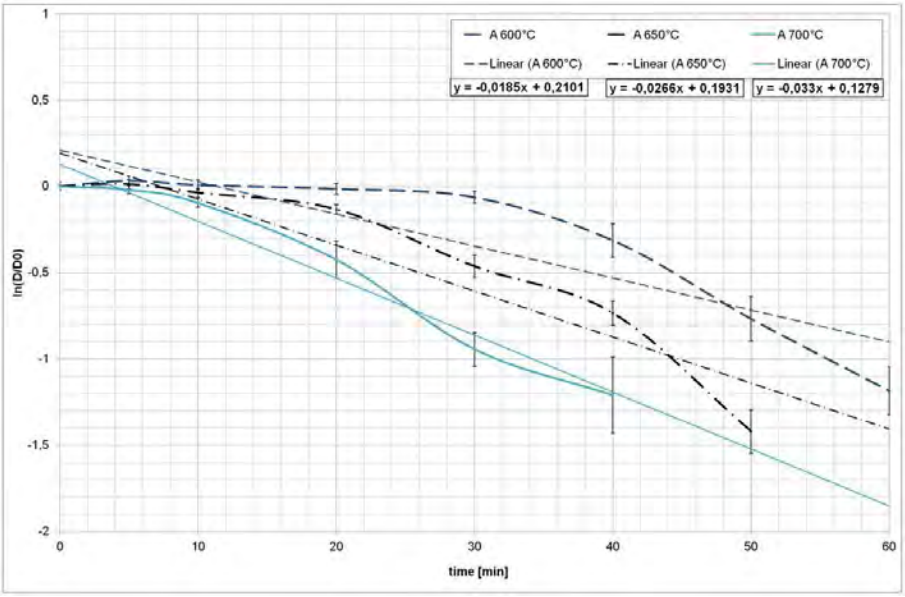


Bild 13

Probe A

Auftragung der Größe $\ln(D/D_0)$ für die Faserdünnung gegen die Zeit bei 600 °C, 650 °C und 700 °C

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\Arrhenius_600°C650°C700°C_SaB.JPG

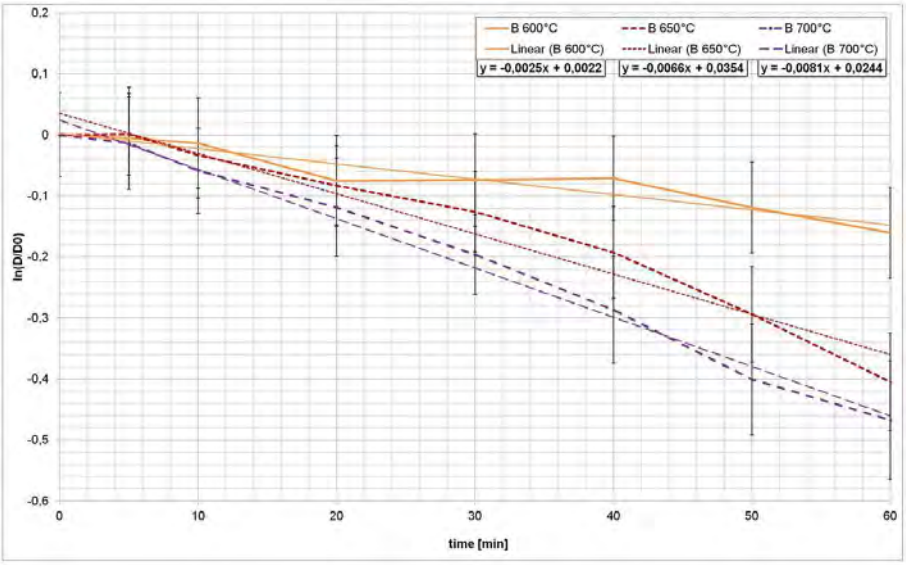


Bild 14

Probe B

Auftragung der Größe $\ln(D/D_0)$ für die Faserdünnung gegen die Zeit bei 600 °C, 650 °C und 700 °C

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\Arrhenius_lnK1T_600°C650°C700°C_SaA.JPG

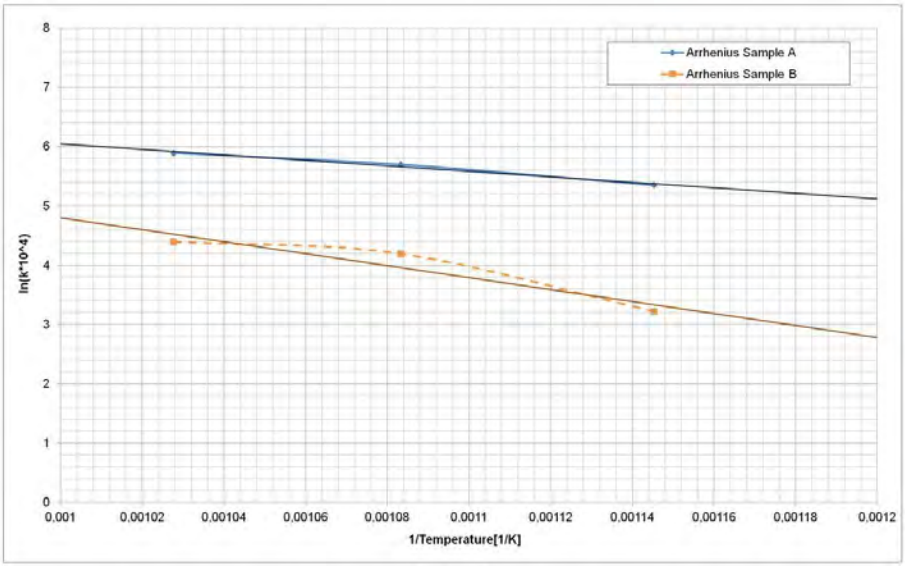


Bild 15

Probe A und B

Bestimmung der Reaktionskonstante

Auftragung ln(k) gegen 1/T

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\Arrhenius_lnK1T_Fit_600°C650°C700°C_SaA.JPG

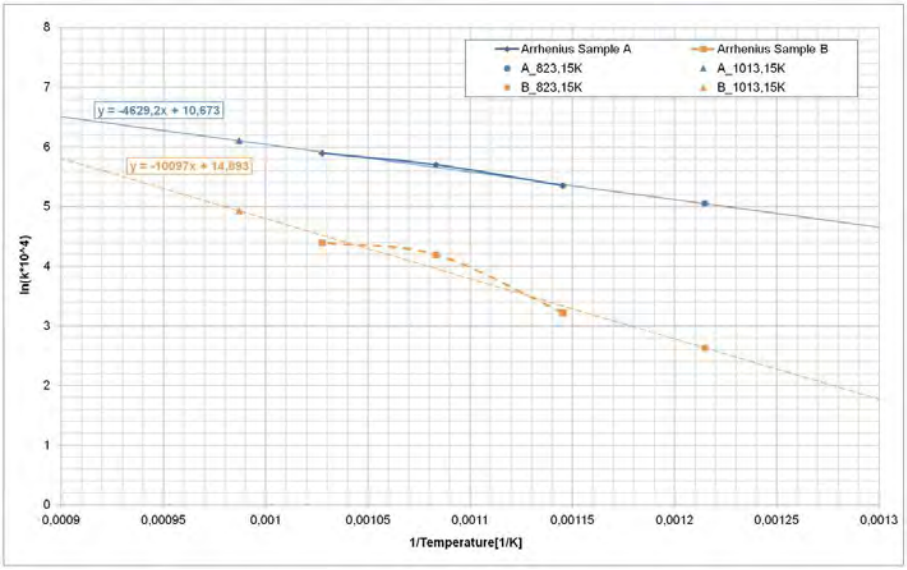


Bild 16

Probe A und B

Theoretischer Wert der Reaktionskonstante bei 550 °C und 740 °C.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_550°C_PraxisTheorie_SaA.JPG

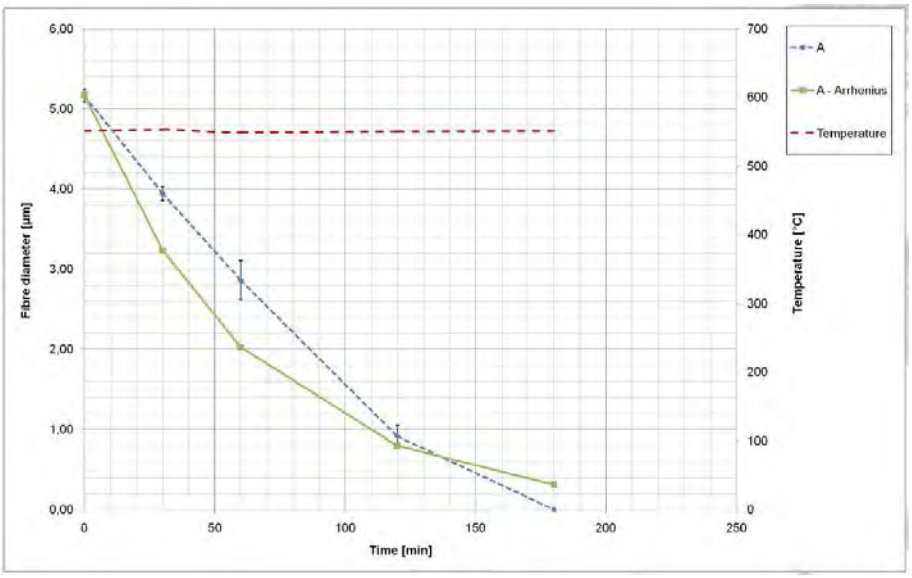


Bild 17

Probe A

Faserdünnung:
Vergleich der realen (blau) und theoretischen Werte (grün) bei 550 °C.

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_740°C_PraxisTheorie_SaA.JPG

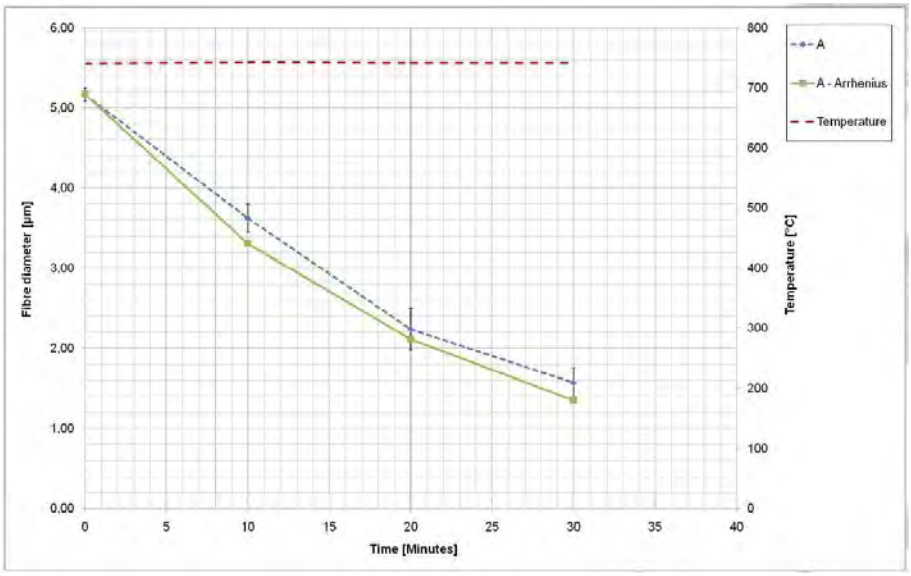


Bild 18

Probe A

Faserdünnung:
Vergleich der realen (blau) und theoretischen Werte (grün) bei 740 °C.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_550°C_PraxisTheorie_SaB.JPG

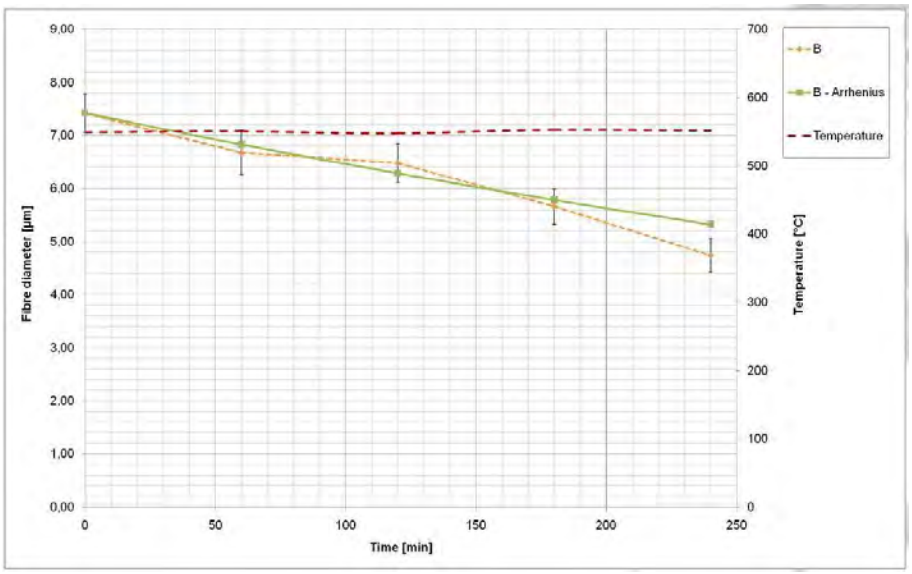


Bild 19

Probe B

Faserdünnung:
Vergleich der realen (blau) und theoretischen Werte (grün) bei 550 °C.

X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\Ergebnisse\TGA_740°C_PraxisTheorie_SaB.JPG

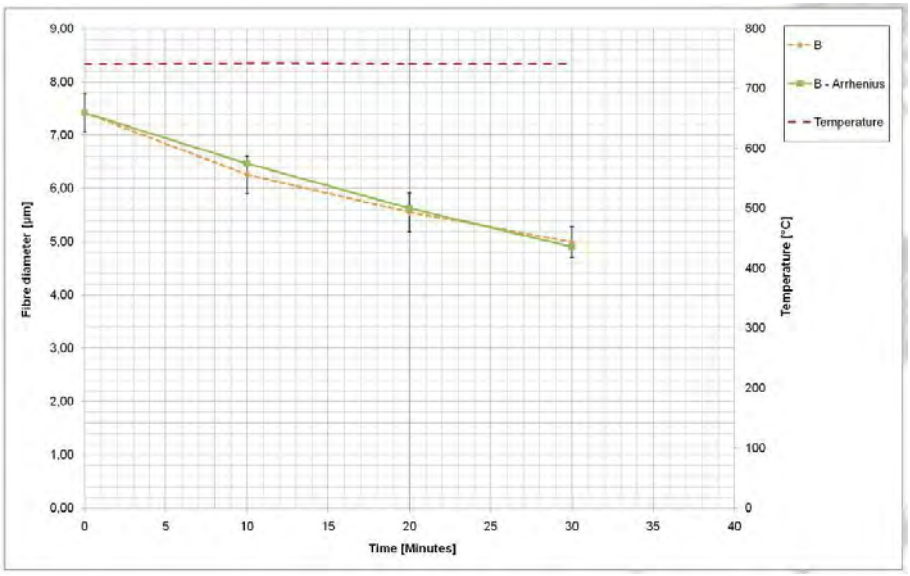


Bild 20

Probe B

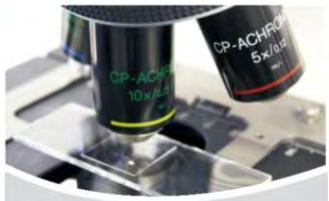
Faserdünnung:
Vergleich der realen (blau) und theoretischen Werte (grün) bei 740 °C.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV01
X:\Organisation\Marketing\Technische Mitteilungen\20150623 Thermischer Abbau CFK\GWP Technische Mitteilung 20150914 CFK Brandverhalten REV08.docx

» Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH

› Analytik

› Werkstoffprüfung



› Materialografie

› Qualitätssicherung

› Schadensanalyse

› Entwicklung

› Laborservices

› Analytikum
› Chemie & Korrosionslabor
› Elektroniklabor
› Gaslabor
› Kunststofflabor
› Materialografie
› Mikroskopie REM/LIM
› Umweltsimulation
› Werkstatt
› Werkstoffprüfung
› Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

› Schadensanalyse

› Airbag
› Batterien
› Baustoffe
› Fraktographie
› Heterogene Katalyse
› Industrielle Prozesse und Produkte
› Korrosion
› Kunststoffe
› Medizintechnik
› Metallische Gefüge
› Oberflächentechnik
› Zerstörungsfreie Prüfung

› GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH
› Georg-Wimmer-Ring 25, D-85604 Zorneding/München
› Tel. +49 (0) 8106 994 110
› Fax +49 (0) 8106 994 111
› Mail info@gwp.eu
› Web www.gwp.eu

DAkkS
Deutsche
Akkreditierungsstelle
D-PL-19907-01-00

GWP