

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fakultät für Chemie

Lehrstuhl I für Technische Chemie

Analyse und Optimierung der intrinsischen Feuerwiderstandsfähigkeit  
von CFK-verstärkten Druckbehältern zur Speicherung von Wasserstoff  
in automobilen Anwendungen

Nicola Valerie Hupp

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

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf M. Hinrichsen

2. Prof. Dr.-Ing. Klaus Drechsler

Die Dissertation wurde am 23.09.2019 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 25.02.2020 angenommen.



# Abstract

This dissertation explores the intrinsic fire resistance of CFRP-reinforced high-pressure tanks for the storage of hydrogen in automotive applications. Analyses of vehicle fires in the literature require a fire resistance time of 25 minutes at a fire exposure temperature of 800 °C for the tank. The analysis of the phenomena during the bonfire of a hydrogen pressure tank is intended to deepen the understanding of the failure mechanisms and to develop optimization potentials that meet the requirements defined above.

Both experimental and numerical analysis methods are developed for the detailed analysis. Experimental investigations include material analyses, cone calorimetry, strength analyses on temperature loaded specimens and fire tests on tank prototypes.

Tests on CFRP panel samples show that the slippage of the fibres, made possible by resin decomposition, is responsible for a decrease in strength under fire load. It is shown that this knowledge can be transferred to pressure tanks.

The failure mechanisms of a tank under fire load can be specified by means of the results of fire tests: Due to an inhomogeneous temperature distribution on the CFRP tank surface, the local temperature in the material can be reduced, since the temperature is distributed over a larger area by means of heat conduction in fiber direction. This delays material decomposition and loss of strength. In addition, a smaller loading area leads to a later bursting point. Due to a reduced loading surface, the free fiber length, which results from the resin degradation in the loading area, is shorter and the loss of strength is therefore lower.

Fire resistance time can be optimized by increasing the safety factor, replacing the resin system and applying fire protection materials.





# Kurzzusammenfassung

Diese Dissertation untersucht die intrinsische Feuerfestigkeit von CFK-verstärkten Hochdrucktanks zur Speicherung von Wasserstoff in automobilen Anwendungen. Aus Analysen von Fahrzeugbränden in der Literatur wird für den Tank eine Feuerwiderstandszeit von 25 Minuten bei einer Feuerbelastungstemperatur von 800 °C gefordert. Durch die Analyse der Phänomene bei der Unterfeuerung eines Wasserstoffdrucktanks soll das Verständnis der auftretenden Versagensmechanismen vertieft und Optimierungspotentiale, die die oben definierte Anforderung erfüllen, entwickelt werden.

Für die detaillierte Analyse werden sowohl experimentelle als auch numerische Methoden entwickelt. Experimentelle Untersuchungen umfassen Materialcharakterisierung, Cone-Kalorimetrie, Festigkeitsanalysen an temperaturbelasteten Probekörpern und Brandversuche an Tankprototypen.

Aus Versuchen an CFK-Plattenproben lässt sich folgern, dass das Verrutschen der Fasern, ermöglicht durch die Harzzersetzung, für eine Festigkeitsabnahme bei Feuerbelastung verantwortlich ist. Es wird gezeigt, dass sich diese Erkenntnis auf Drucktanks übertragen lässt.

Die Versagensmechanismen eines Tanks bei Feuerbelastung können mittels der Ergebnisse aus Brandversuche konkretisiert werden: Durch eine inhomogene Temperaturverteilung auf der CFK-Tankoberfläche kann die lokale Temperatur im Material verringert werden, da mittels Wärmeleitung in Faserrichtung die Temperatur auf eine größere Fläche verteilt wird. Dies verzögert die Materialzersetzung und den Festigkeitsverlust. Zudem führt eine kleinere Belastungsfläche zu einem späteren Berstzeitpunkt. Durch eine verringerte Belastungsfläche ist die freie Faserlänge, die durch die Harzdegradation im Belastungsbereich entsteht, kürzer und der Festigkeitsverlust dadurch geringer.

Optimierungen hinsichtlich der Feuerwiderstandszeit lassen sich durch die Erhöhung des Sicherheitsfaktors, die Substitution des Harzsystems und die Applikation von Brandschutzmaterialien erzielen.



# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xiv
Tabellenverzeichnis	xvi
Formelverzeichnis	xvii
1. Einleitung	1
1.1. Motivation . . . . .	1
1.2. Problemstellung . . . . .	3
1.3. Ziel und Vorgehensweise . . . . .	4
2. Stand der Technik zur Brandsicherheit von CFK-verstärkten Wasserstofftanks	7
2.1. Aufbau von CFK-verstärkten Druckbehältern . . . . .	7
2.2. Brandverhalten von CFK . . . . .	10
2.2.1. Thermisches Modell von Henderson et al. . . . .	11
2.2.2. Berechnung der thermophysikalischen Kennwerte von CFK . . . . .	14
2.2.3. Kinetik von Verbrennungsreaktionen . . . . .	15
2.2.4. Modell zur Vorhersage von mechanischen Kennwerten . . . . .	18
2.3. Etablierte Brandschutzstrategien für Wasserstofftanks . . . . .	18
2.3.1. Flammgeschützte Harzsysteme . . . . .	19
2.3.2. Flammgeschützte Oberflächenbeschichtung . . . . .	21
2.3.3. Materialien mit Isolierwirkung . . . . .	21
2.3.4. Intumeszierende Brandschutzmaterialien . . . . .	22
2.4. Normen und Regulatorien für Wasserstofftanks . . . . .	23
3. Fahrzeugbrände und Berstereignisse von Wasserstofftanks in der Literatur	27
3.1. Brandlasten bei Fahrzeugbränden . . . . .	27
3.2. Feuerwiderstandszeiten von Wasserstoffdrucktanks . . . . .	30

3.3.	Anforderungen an einen Wasserstoffdrucktank . . . . .	33
4.	Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von CFK-verstärkten Hochdrucktanks . . . . .	35
4.1.	Experimentelle Analysen an CFK-Probekörpern . . . . .	35
4.1.1.	Bestimmung von temperaturabhängigen CFK-Eigenschaften . . . . .	36
4.1.2.	Cone-Kalorimetrie zur Bestimmung von Brandparametern . . . . .	37
4.1.3.	Zug- und Biegeversuche an temperaturbelasteten Probekörpern . . . . .	38
4.2.	Experimentelle Analysen an Tankprototypen . . . . .	41
4.2.1.	Geometrie und Materialien von CFK-verstärkten Wasserstofftankprototypen . . . . .	41
4.2.2.	Analysemethoden zur Bestimmung der Tankqualität . . . . .	42
4.2.3.	Brandversuche an CFK-verstärkten Tankprototypen . . . . .	45
4.2.4.	Reproduzierbarkeit der Brandversuche . . . . .	47
4.3.	Analyse der Schmelzeigenschaften des Liners unter hohem Wasserstoffdruck . . . . .	49
4.4.	Analyse der Isolationswirkung von Brandschutzmaterialien . . . . .	50
4.5.	Numerische Analyse des Brandverhaltens eines CFK-verstärkten Wasserstofftanks . . . . .	51
4.5.1.	Gekoppelte 1D-Wärmeleitungsgleichung mit Festigkeitsanalyse für CFK-Probekörper . . . . .	52
4.5.2.	Validierung des Algorithmus zur Temperaturberechnung im CFK . . . . .	53
5.	Verhalten eines Wasserstofftanks bei thermischer Belastung . . . . .	57
5.1.	Verhalten von T700/Epikote bei thermischer Belastung . . . . .	57
5.1.1.	Thermophysikalische Eigenschaften . . . . .	58
5.1.2.	Brandparameter . . . . .	64
5.1.3.	Zersetzungskinetik . . . . .	71
5.1.4.	Mechanische Eigenschaften . . . . .	76
5.1.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Versuchen mit Probekörpern . . . . .	80
5.2.	Übertragung der Ergebnisse von Probekörpern auf Wasserstofftanks und weiterführende Analysen . . . . .	81
5.2.1.	Einfluss des Harzes auf den Berstdruck . . . . .	81
5.2.2.	Einfluss der Belastungstemperatur auf die Feuerwiderstandszeit . . . . .	83
5.2.3.	Einfluss des Wärmestroms auf das Tankverhalten . . . . .	87
5.2.4.	Einfluss eines konstanten Innendrucks . . . . .	95

5.2.5.	Einfluss der Größe der Temperaturbelastungsfläche auf die Feuerwiderstandszeit . . . . .	96
5.2.6.	Einfluss des Wasserstoffinnendrucks auf die Feuerwiderstandszeit . . .	100
5.3.	Theorien zum Versagensmechanismus von Wasserstofftanks bei thermischer Belastung . . . . .	105
6.	Optimierung der strukturellen Integrität von Wasserstoffdrucktanks	111
6.1.	Variation des Sicherheitsfaktors . . . . .	112
6.2.	Alternative und modifizierte Harzsysteme . . . . .	114
6.2.1.	Brandparameter von alternativen Harzsystemen . . . . .	114
6.2.2.	Mechanische Charakterisierung von alternativen Harzsystemen . . . .	118
6.2.3.	Brandversuche an Tanks mit alternativen Harzsystemen . . . . .	122
6.3.	Validierung von Brandschutzmaterialien . . . . .	125
6.3.1.	Isolationswirkung von Brandschutzmaterialien . . . . .	126
6.3.2.	Brandparameter der Brandschutzmaterialien . . . . .	128
6.3.3.	Mechanische Charakterisierung der Brandschutzmaterialien . . . . .	132
6.3.4.	Fertigung von Tanks mit Brandschutzmaterialien . . . . .	135
6.3.5.	Brandversuche an Tanks mit Brandschutzmaterialien . . . . .	137
7.	Zusammenfassung und Ausblick	145
A.	Anhang	149
B.	Literaturverzeichnis	157



# Abbildungsverzeichnis

1.1. Brandversuch eines SUVs mit integriertem Wasserstofftank . . . . .	4
2.1. Aufbau eines CFK-verstärkten Wasserstoffdrucktanks . . . . .	7
2.2. Abstraktion eines Hochdrucktanks als Zylinderschale . . . . .	9
2.3. Verbrennungskreislauf von CFK . . . . .	10
2.4. Zwei-Zonen-Modell von einseitig feuerbelastetem CFK . . . . .	11
2.5. Versuchsaufbau zur Feuersicherheitsprüfung. . . . .	24
2.6. Vorgeschriebenes Temperaturprofil während der Feuersicherheitsprüfung. . . . .	24
3.1. Messpunkte für die Bestimmung von Brandlasten im Fahrzeug . . . . .	28
3.2. Feuerwiderstandszeiten von verschiedenen Wasserstofftanks mit Sicherheitsfaktor 2,25 und 700 bar Innendruck . . . . .	30
3.3. Tankfragment und Feuerball beim Berstereignis . . . . .	31
3.4. Tankzustand nach Leckagebildung . . . . .	32
4.1. Probengeometrie und Aufbau der Cone-Kalorimetrie . . . . .	37
4.2. Versuchsaufbau für eine gekoppelte mechanische und thermische Belastung . . . . .	39
4.3. Probengeometrie für Zugprüfungen an CFK-Plattenproben . . . . .	39
4.4. Probengeometrie für Biegeprüfungen an CFK-Plattenproben . . . . .	40
4.5. Abmessungen des 7,5 L-Wasserstofftankprototypen . . . . .	41
4.6. Aufbau zur Lichtprüfung von Linern. . . . .	42
4.7. Referenzproben und -signale für die Ultraschallanalyse. . . . .	43
4.8. Fehlstellen im Liner und CFK, ermittelt durch CT-Analyse . . . . .	43
4.9. Versuchsaufbau und Druckverlaufskurve zur Durchführung einer Berstprüfung . . . . .	44
4.10. Einfluss einer verminderten Qualität auf den erreichbaren Berstdruck sowie Versagensbild des Tanks . . . . .	45
4.11. Versuchsaufbau zur Durchführung eines Brandversuchs an bedrückten Wasserstofftanks . . . . .	46

4.12. Positionen der Temperatursensoren zur Überwachung der Brandversuche . . .	46
4.13. Temperaturprofile zur Analyse der Reproduzierbarkeit der Brandversuche . .	47
4.14. Temperatur- und Druckprofile im Tank zur Analyse der Reproduzierbarkeit .	48
4.15. Versuchsaufbau zur Analyse der Schmelzeigenschaften des Liners unter hohem Wasserstoffdruck . . . . .	49
4.16. Mit Aluminiumfolie isolierter Tank und Positionierung im Sicherheitsbehälter	50
4.17. Aufbau zur Analyse der Isolationswirkung von Brandschutzmaterialien . . . .	51
4.18. Algorithmus zur 1D-Berechnung des Temperaturprofils im CFK . . . . .	53
4.19. Vergleich des Temperaturprofils von Henderson mit dem implementierten Al- gorithmus . . . . .	55
4.20. Vergleich der Massenabnahme und des Temperaturverlaufs über die Proben- dicke von Henderson mit dem des implementierten Algorithmus . . . . .	55
5.1. Poröse Verkohlungs-schicht von T700/Epikote . . . . .	58
5.2. Mikroskopische Darstellung der Porosität von T700/Epikote . . . . .	59
5.3. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität . . . . .	60
5.4. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von Verbrennungs- gasen . . . . .	61
5.5. Zersetzungsenergie von T700/Epikote . . . . .	62
5.6. Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	62
5.7. Entzündungszeitpunkt in Abhängigkeit der Belastungsintensität und Proben- dicke . . . . .	65
5.8. Vergleich der gemessenen Entzündungszeitpunkte mit Literaturwerten . . . .	66
5.9. Reziproker Entzündungszeitpunkt und Wurzel des reziproken Entzündungs- zeitpunkts in Abhängigkeit der Belastungsintensität und Probendicke . . . .	67
5.10. Abhängigkeit der Entzündungstemperatur vom Faservolumengehalt . . . . .	69
5.11. Charakteristische Wärmefreisetzungskurven im Cone-Kalorimeter . . . . .	69
5.12. MARHE-Wert und Rauchentwicklung für T700/Epikote . . . . .	70
5.13. Masseabnahme von T700/Epikote in Sauerstoff- bzw. Stickstoffatmosphäre .	72
5.14. Reaktionsmechanismus der Zersetzungsreaktion von CFK . . . . .	73
5.15. Vergleich der Zersetzung von T700/Epikote und T700/M21 . . . . .	73
5.16. Verkohlte Plattenproben . . . . .	74



5.17. Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Bildung einer Verkohlungs- schicht im CFK . . . . .	76
5.18. Restfestigkeit von T700/Epikote in Abhängigkeit von Belastungstemperatur und -dauer sowie Bruchbild der Zugprobe . . . . .	77
5.19. Restfestigkeit von T700/Epikote bei gekoppelter mechanischer und thermischer Belastung . . . . .	78
5.20. Biegespannung von T700/Epikote nach unterschiedlicher thermischer Belastung	79
5.21. Vergleich von numerisch und experimentell ermittelten Biegespannungen . . .	80
5.22. Versagensbild bei Berstversuchen eines Tanks mit und ohne Harz . . . . .	82
5.23. Temperaturprofil auf der Tankunterseite während einer zweistündigen Tempe- raturbelastung mit 300°C . . . . .	83
5.24. Strukturveränderungen der CFK-Wandung aufgrund einer Temperaturbelastung	84
5.25. Verkohlungsschichtbildung bei Temperaturbelastung eines Tanks . . . . .	84
5.26. Strukturveränderungen des Liners aufgrund einer Temperaturbelastung . . .	85
5.27. Druck- und Temperaturprofil im Tank während einer zweistündigen Tempe- raturbelastung . . . . .	85
5.28. Temperatur- und Druckprofil eines 700 bar-Tanks unter verschiedenen Tempe- raturbelastungszuständen . . . . .	87
5.29. Wärmeströme bei der Unterfeuerung von Wasserstofftanks . . . . .	88
5.30. Wärmeströme auf der CFK-Oberfläche bei der Unterfeuerung von Wasser- stofftanks . . . . .	89
5.31. Vergleich des Druck- und Temperaturprofils bei Brandversuchen mit unter- schiedlichen Brennerwärmeströmen . . . . .	90
5.32. Abbaukurven der CFK-Tankwandung . . . . .	91
5.33. Tankfragmente nach Behälterbersten bei der Unterfeuerung von Wasserstofftanks	92
5.34. Bruchflächen der geborstenen Tanks der Brandversuche mit verschiedenen Wärmeströmen . . . . .	93
5.35. Temperaturprofile auf der Tankoberfläche bei verschiedenen Wärmeströmen .	93
5.36. Hypothese zum Einfluss der Wärmeleitung in CFK bei Feuerbelastung . . . .	94
5.37. Temperatur- und Druckprofile im Tank zur Analyse des Einflusses eines kon- stanten Tankinnendrucks . . . . .	95
5.38. Abbaukurven der CFK-Tankwandung beim Brandversuch mit konstantem Druck	96
5.39. Brandversuche mit verschiedenen Feuerbelastungsflächen. . . . .	97

5.40. Druckprofil aus Brandversuchen mit verschiedenen Feuerbelastungsflächen. . . . .	98
5.41. Abbaukurven der CFK-Tankwandung bei Brandversuchen mit unterschiedlichen Belastungsflächen . . . . .	99
5.42. Hypothese zum Einfluss der mittleren freien Faserlänge . . . . .	99
5.43. Temperaturprofil im Tank aus den Brandversuchen mit verschiedenen Feuerbelastungsflächen. . . . .	100
5.44. Druck- und Temperaturprofile bei Brandversuchen mit verschiedenen Initialdrücken und niedrigem Wärmestrom . . . . .	101
5.45. Tankzustand nach den Brandversuchen mit verschiedenen Initialdrücken und niedrigem Wärmestrom. . . . .	102
5.46. Tankinnentemperatur am Versuchsende bei Brandversuchen mit verschiedenen Initialdrücken und niedrigem Wärmestrom . . . . .	102
5.47. Druck- und Temperaturprofile bei Brandversuchen mit verschiedenen Initialdrücken und hohem Wärmestrom . . . . .	103
5.48. Tankzustand am Versuchsende bei Brandversuchen mit verschiedenen Initialdrücken und unterschiedlichen Wärmeströmen . . . . .	104
5.49. Abbaukurven der CFK-Tankwandung bei Brandversuchen mit unterschiedlichen Initialdrücken . . . . .	104
5.50. Übersicht über Tankzustände bei denen Leckagen oder Tankbersten auftreten	106
5.51. Druck- und Temperaturprofil beim Brandversuch zur Evaluierung der Leckage-Theorie . . . . .	107
5.52. Ergänzung der Tankzustände bei denen Leckagen oder Tankbersten auftreten mit Zusatzversuch . . . . .	107
5.53. Ergänzung der Tankzustände bei denen Leckagen oder Tankbersten auftreten mit internem Aufheizversuch . . . . .	108
6.1. Zusammenhang zwischen dem Sicherheitsfaktor und der Feuerwiderstandszeit sowie Darstellung des Druckverlaufs im Tank . . . . .	113
6.2. Entzündungszeitpunkte für verschiedene Harzsysteme . . . . .	115
6.3. Charakteristische Wärmefreisetzungskurven im Cone Kalorimeter für verschiedene Harzsysteme . . . . .	116
6.4. Rauchentwicklung für verschiedene Harzsysteme . . . . .	117
6.5. Biegespannung von verschiedenen Harzsystemen bei Raumtemperatur . . . . .	118

6.6. Verkohlungsschicht verschiedener Harzsysteme . . . . .	119
6.7. Restwandstärke in Abhängigkeit der Temperaturbelastung für verschiedene Harzsysteme . . . . .	120
6.8. Restbiegespannung in Abhängigkeit der Temperaturbelastung für verschiedene Harzsysteme . . . . .	120
6.9. Tank mit 3M-Nanopartikelharz . . . . .	122
6.10. Temperaturprofil auf der Tankoberfläche im Brandversuch mit einem 3M-Tank	123
6.11. Druck- und Temperaturprofil bei Brandversuchen mit 3M-Tank . . . . .	124
6.12. Proben zur Analyse der Isolationswirkung von Brandschutzmaterialien . . . .	127
6.13. Isolationswirkung von Brandschutzmaterialien . . . . .	128
6.14. Vergleich des MARHE-Werts und des HRR-Profiles von verschiedenen Brandschutzmaterialien . . . . .	129
6.15. Entzündungszeitpunkte für verschiedene Brandschutzmaterialien . . . . .	130
6.16. Rauchentwicklung für verschiedene Brandschutzmaterialien . . . . .	131
6.17. Biegespannung bei Raumtemperatur von Proben mit Brandschutzmaterialien	132
6.18. Bildung einer Verkohlungsschicht bei der Temperaturbelastung von CFK-Proben mit Brandschutzmaterialien . . . . .	133
6.19. Restwandstärke von Proben mit Brandschutzmaterialien . . . . .	133
6.20. Restbiegespannung nach Temperaturbelastung von Proben mit Brandschutzmaterialien . . . . .	134
6.21. Tankprototyp mit Glasfaserschichten . . . . .	135
6.22. Tankprototyp mit Brandschutzmatten . . . . .	135
6.23. Tankprototyp mit WELA-Lack . . . . .	136
6.24. Tankprototyp mit Kork . . . . .	136
6.25. Temperaturprofile auf der Tankoberfläche von Brandversuchen mit Brandschutzmaterialien . . . . .	138
6.26. Temperatur- und Druckprofil im Tank beim Brandversuch mit Glasfaserschichten	139
6.27. Temperatur- und Druckprofil im Tank beim Brandversuch mit T6663-00 . . .	140
6.28. Temperatur- und Druckprofil im Tank beim Brandversuch mit 60851A . . . .	141
6.29. Temperatur- und Druckprofil im Tank beim Brandversuch mit WELA-Lack .	141
6.30. Berstzustand vom WELA-Tank im Leckage-Berst-Diagramm . . . . .	142
6.31. Temperatur- und Druckprofil im Tank beim Brandversuch mit Kork . . . . .	142
6.32. Feuerwiderstandszeiten von Tanks mit unterschiedlichen Brandschutzmaterialien	143



# Tabellenverzeichnis

3.1. Auftretende Brandlasten während eines Fahrzeugbrands . . . . .	28
3.2. Feuerwiderstandszeiten von Wasserstofftanks mit Brandschutz . . . . .	32
4.1. Verfahren zur Materialcharakterisierung . . . . .	36
5.1. Thermophysikalische Eigenschaften von T700/Epikote . . . . .	59
5.2. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von T700/Epikote	61
5.3. Temperaturabhängigkeit der thermophysikalischen Materialeigenschaften von Carbonfaser/Epoxy . . . . .	64
5.4. Brandparameter für T700/Epikote . . . . .	71
5.5. Reaktionsparameter der Pyrolyse in Stickstoffatmosphäre von T700/Epikote .	75
5.6. Reaktionsparameter der Oxidation der Verbrennungsschicht von T700/Epikote sowie der Carbonfasern T700 . . . . .	75
6.1. Zusammenhang zwischen Sicherheitsfaktor, Berstdruck und Wandstärke . . .	112
6.2. Brandparameter in Abhängigkeit von verschiedenen Wanddicken . . . . .	112
6.3. TRP-Werte für verschiedene Harzsysteme . . . . .	116
6.4. Bewertungstabelle verschiedener Harzsysteme hinsichtlich der Brandparameter	117
6.5. Bewertungstabelle verschiedener Harzsysteme hinsichtlich mechanischer Eigen- schaften . . . . .	121
6.6. Bewertungstabelle verschiedener Brandschutzmaterialien hinsichtlich der Brand- parameter . . . . .	131
6.7. Bewertungstabelle für die Fertigung von Tanks mit Brandschutzmaterialien .	136
A.1. Materialparameter des Materialsystems H41N von Henderson . . . . .	149
A.1. Materialparameter des Materialsystems H41N von Henderson . . . . .	150
A.2. Berstereignisse von Wasserstofftanks aufgrund einer Feuerbelastung aus der Literatur . . . . .	150

A.2. Berstereignisse von Wasserstofftanks des Typs IV aufgrund einer Feuerbelastung aus Versuchen, dokumentiert in der Literatur (Fortsetzung). . . . .	151
A.3. Dichtetabelle für Wasserstoff (100-290 bar) . . . . .	152
A.4. Dichtetabelle für Wasserstoff (300-490 bar) . . . . .	153
A.5. Dichtetabelle für Wasserstoff (500-690 bar) . . . . .	154
A.6. Dichtetabelle für Wasserstoff (700-890 bar) . . . . .	155
A.7. Dichtetabelle für Wasserstoff (900-1000 bar) . . . . .	156

# Formelverzeichnis

## Lateinische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
$c_p$	spezifische Wärmekapazität zum Zeitpunkt $t$	$[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}]$
$c_{p,0}$	spezifische Wärmekapazität vor Materialzersetzung	$[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}]$
$c_{p,0,0-1}$	Anpassungskoeffizienten der spezifischen Wärmekapazität vor Materialzersetzung	$[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}]$
$c_{p,e}$	spezifische Wärmekapazität nach Materialzersetzung	$[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}]$
$c_{p,e,0-1}$	Anpassungskoeffizienten der spezifischen Wärmekapazität nach Materialzersetzung	$[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}]$
$c_{p,g}$	spezifische Wärmekapazität von Gas	$[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}]$
$c_v$	isochore spezifische Wärmekapazität	$[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}]$
$d$	Probendicke zum Zeitpunkt $t$	[m]
$d_c$	Verkohlungsschichtdicke	[m]
$d_0$	Anfangsprobendicke	[m]
$h$	Wärmeübergangskoeffizient	$[\frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}]$
$h_{CFK}$	Enthalpie von CFK	[J]
$h_g$	Enthalpie von Verbrennungsgasen	[J]
$k_F$	Wärmeleitfähigkeit der Faser	$[\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}]$
$k_H$	Wärmeleitfähigkeit des Harzes	$[\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}]$
$k$	Wärmeleitfähigkeit	$[\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}]$
$k_{\perp}$	Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Faser	$[\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}]$
$k_{\perp,0}$	Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Faser vor Materialzersetzung	$[\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}]$
$k_{\perp,0,0-1}$	Anpassungskoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Faser vor Materialzersetzung	$[\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}]$
$k_{\perp,e}$	Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Faser nach Materialzersetzung	$[\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}]$

$k_{\perp,e,0-3}$	Anpassungskoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Faser nach Materialzersetzung	$[\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}]$
$m$	Masse zum Zeitpunkt $t$	[kg]
$m_0$	Anfangsmasse	[kg]
$m_{C_3H_8}$	Propanmasse	[kg]
$m_e$	Masse nach der Verkohlung	[kg]
$\dot{m}_g$	Gasmassenstrom	$[\frac{\text{kg}}{\text{s}}]$
$m_{H_2}$	Masse an Wasserstoff	[kg]
$n_i$	Reaktionsordnung der Reaktion $i$	[—]
$p$	Druck	[bar]
$p_s$	Druck zu Versuchsbeginn	[bar]
$\dot{q}_{Brenner}$	flächenbezogener Brennerwärmestrom	$[\frac{\text{W}}{\text{m}^2}]$
$\dot{q}_{net}''$	netto Wärmestrom	$[\frac{\text{W}}{\text{m}^2}]$
$r_a$	Außenradius	[m]
$r_i$	Innenradius	[m]
$r_m$	mittlerer Radius	[m]
$t$	Zeit	[s]
$t_{FWZ}$	Feuerwiderstandszeit	[s]
$t_{ig}$	Entzündungszeitpunkt	[s]
$t_w$	Wandstärke	[m]
$x$	Ort	[m]
$A_{Brenner}$	Fläche des Brenners	$[\text{m}^2]$
$A_i$	präexponentieller Faktor der Reaktion $i$	$[\frac{1}{\text{s}}]$
$E$	E-Modul	$[\frac{\text{N}}{\text{m}^2}]$
$E_{A,i}$	Aktivierungsenergie der Reaktion $i$	$[\frac{\text{J}}{\text{mol}}]$
$F$	Massenanteil	[—]
$H_{C_3H_8}$	Reaktionsenthalpie von Propan	$[\frac{\text{J}}{\text{mol}}]$
$M_{C_3H_8}$	Molare Masse von Propan	$[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$
$R$	Allgemeine Gaskonstante	$[\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}]$
$T$	Temperatur	$[\text{°C}]$
$T_a$	Außentemperatur	$[\text{°C}]$
$T_d$	Zersetzungstemperatur	$[\text{°C}]$
$T_f$	Feuertemperatur	$[\text{°C}]$



$T_{(K)}$	Temperatur	[K]
$T_i$	Innentemperatur	[°C]
$T_{ig}$	Entzündungstemperatur	[°C]
$T_m$	Temperatur bei maximaler Reaktionsrate	[°C]
$T_{m, F}$	mittlere Feuertemperatur	[°C]
$T_s$	Oberflächentemperatur	[°C]
$T_0$	Anfangstemperatur	[°C]
$T_\infty$	Umgebungstemperatur	[°C]
$V_{Tank}$	Tankvolumen	[L]
$V_0$	Porenanteil	[–]
$W_F$	Fasermassenanteil	[–]
$Q_{Brenner}$	Wärmestrom des Brenners	[W]
$Q_i$	Zersetzungsenergie	[ $\frac{J}{mol}$ ]

## Griechische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\alpha$	Wärmeausdehnungskoeffizient	[ $\frac{1}{^\circ C}$ ]
$\alpha_d$	Zersetzungsgrad	[–]
$\alpha_{d,m}$	Zersetzungsgrad bei maximaler Reaktionsrate	[–]
$\alpha_s$	Absorptionsgrad der Oberfläche	[–]
$\beta$	Heizrate	[ $\frac{^\circ C}{min}$ ]
$\epsilon_f$	Emissivität der Strahlungsquelle	[–]
$\epsilon_s$	Emissivität der Oberfläche	[–]
$\epsilon_\infty$	Emissivität der Umgebung	[–]
$\eta_{C_3H_8}$	Wirkungsgrad der Propanverbrennung	[–]
$\nu$	Querkontraktionszahl	[–]
$\rho$	Dichte zum Zeitpunkt $t$	[ $\frac{kg}{m^3}$ ]
$\rho_e$	Dichte nach der Verkohlung	[ $\frac{kg}{m^3}$ ]
$\rho_F$	Faserdichte	[ $\frac{kg}{m^3}$ ]
$\rho_H$	Harzdichte	[ $\frac{kg}{m^3}$ ]
$\rho_0$	Anfangsdichte	[ $\frac{kg}{m^3}$ ]
$\sigma$	Stefan-Boltzmann Konstante	[ $\frac{W}{m^2 K^4}$ ]

$\sigma_t$	Temperaturabhängige Zugfestigkeit zum Zeitpunkt $t$	$[\frac{\text{N}}{\text{m}^2}]$
$\sigma_{t,0}$	Temperaturabhängige Zugfestigkeit vor Temperaturbelastung	$[\frac{\text{N}}{\text{m}^2}]$
$\sigma_{t,c}$	Temperaturabhängige Zugfestigkeit nach Temperaturbelastung	$[\frac{\text{N}}{\text{m}^2}]$
$\sigma_{\gamma p}$	Tangentialspannung aufgrund von Innendruck	$[\frac{\text{N}}{\text{m}^2}]$
$\sigma_{\gamma p}$	Axialspannung aufgrund von Innendruck	$[\frac{\text{N}}{\text{m}^2}]$
$\sigma_{\gamma T}$	Tangentialspannung aufgrund von Temperatur	$[\frac{\text{N}}{\text{m}^2}]$
$\sigma_{\gamma T}$	Axialspannung aufgrund von Temperatur	$[\frac{\text{N}}{\text{m}^2}]$
$\varphi_F$	Faservolumenanteil	$[-]$

## Operatoren

Symbol	Beschreibung
$\frac{\partial}{\partial x}$	Ableitung nach dem Ort $x$
$\frac{\partial^2}{\partial x^2}$	Zweite Ableitung nach dem Ort $x$
$\frac{\partial}{\partial t}$	Ableitung nach der Zeit $t$

## Abkürzungen

Abbreviation	Beschreibung
BEV	Batterieelektrische Fahrzeuge
BMW	Bayerische Motoren Werke AG
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
CNG	Compressed Natural Gas
CT	Computertomographie
DIN	Deutsche Industrienorm
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EC79	Verordnung Nr. 79/2009
EN	Europäische Norm
EU	Europäische Union
FCEV	Brennstoffzellenfahrzeug
FVG	Faservolumengehalt
GTR	Global Technical Regulation
HDPE	„High-Density“ Polyethylen

HRR	Wärmefreisetzungsrage (engl. heat release rate)
ISO	Internationaler Standard
LFA	Laser Flash Analyse
MARHE	maximaler Durchschnittswert der Wärmeemission (engl. maximum average rate of heat emission)
NFIRS	National Fire Incident Reporting System
NFPA	National Fire Protection Association
NWP	nominellen Betriebsdruck
PA	Polyamid
PPS	Polyphenylensulfid
R134	Regulation No. 134
RT	Raumtemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPRD	Thermisch aktiviertes Druckentlastungsventil
TRP	Thermal response parameter
UD	Unidirektional
JARI	Japanese Automobile Research Institute



# 1. Einleitung

## 1.1. Motivation

Die Forderung aus Politik und Gesellschaft nach verstärktem Klimaschutz ist in den letzten Jahren im Bereich der Automobilindustrie deutlich spürbar geworden. Nach der Verabschiedung des Kyoto-Protokolls 1997 [79] wurde im Jahr 2009 die „Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des europäischen Parlaments und des Rates zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen“ [34] unterzeichnet. Hierin wird die Reduktion des Treibhausgasausstoßes bis 2020 um 20 % im Vergleich zum Jahr 1990 gefordert. Für die Automobilindustrie bedeutet dies, dass ab 2020 eine Neuwagenflotte nicht mehr als 95 g CO<sub>2</sub> pro Kilometer ausstoßen darf [34]. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen neben der Optimierung der herkömmlichen Verbrennungsmotoren innovative Antriebskonzepte mit Null-Emission entwickelt werden.

Ein Ansatz zur Zielerreichung ist die Substitution des Verbrennungsmotors durch den Elektromotor. Für die Bereitstellung der im Elektromotor benötigten Primärenergie gibt es heutzutage zwei etablierte Methoden: die Verwendung eines Akkumulators oder der Einsatz einer Brennstoffzelle.

Der Akkumulator wird in batterieelektrischen Fahrzeugen (BEV) eingesetzt, speichert die benötigte Primärenergie in chemischer Form und kann diese quasi ohne weitere Umwandlungsschritte und Komponenten für den Elektromotor bereitstellen. Batterien bauen auf einer etablierten und bereits in Massenproduktion befindlichen Technologie auf und haben deshalb im Vergleich zu Fahrzeugen mit Brennstoffzellen einen Vorteil hinsichtlich der Kosten, der Produktion und der Kundenakzeptanz [46].

Im Gegensatz zur Batterietechnologie steht hinter der Brennstoffzellentechnologie keine Entwicklungshistorie mit Erfahrung hinsichtlich Massenproduktion. Die Funktion der Brennstoffzelle besteht in der Gewinnung von elektrischer Energie aus Wasserstoff und

Sauerstoff [80]. Brennstoffzellenfahrzeuge (Fuel Cell Electrical Vehicle = FCEV) sind ebenfalls Null-Emissions-Fahrzeuge und zeichnen sich durch hohe Reichweiten und eine schnelle und einfache Betankung, vergleichbar mit der Betankung von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren, aus [46].

Im Unterschied zu BEVs bestehen FCEVs aus mehreren Komponenten, die für die Bereitstellung der Energie zum Antrieb des Elektromotors zuständig sind. Hierzu zählen in der Regel die folgenden fünf Hauptkomponenten: ein System zur Wasserstoffbetankung, ein Wasserstoffspeicher, Wasserstoffleitungen, eine Brennstoffzelle, ein elektrischer Antrieb und ein Leistungsüberwachungssystem. Während des Betankungsprozesses wird Wasserstoff von der Tankstelle in das Speichersystem gepumpt und dort unter hohem Druck, in der Regel 700 bar, im gasförmigen Zustand gespeichert. Bei der Fahrt wird die Brennstoffzelle mit Wasserstoff aus dem Tank gespeist, der zuvor über verschiedene Regeleinheiten auf einen definierten Druck entspannt wird. Die in der Brennstoffzelle produzierte elektrische Energie wird anschließend im Elektromotor in mechanische Energie umgewandelt und führt zur Fortbewegung des Fahrzeugs [80].

Neben Themen wie Umweltfreundlichkeit, Reichweite, Fahrvergnügen und Kosten von Wasserstofffahrzeugen ist das Thema Sicherheit für die Behauptung dieser Technologie im Automobilmarkt entscheidend. Die öffentliche Wahrnehmung hinsichtlich des Themas Sicherheit von Wasserstoff ist heute noch durch die Explosion der Hindenburg 1937 geprägt, auch wenn hierbei nicht die Verwendung von Wasserstoff ursächlich für die Explosion war. Um die von Wasserstofffahrzeugen ausgehenden Gefahren und Risiken richtig einschätzen und begegnen zu können, müssen diese Gefährdungspotentiale umfassend untersucht sowie minimiert werden, um so unter Umständen noch bestehende Vorbehalte des Kunden abbauen zu können [55].

Ein Gefahrenpotential von Wasserstoffhochdrucktanks besteht im schlagartigen Versagen der Tankstruktur, das auch als Tankbersten bezeichnet wird (Kapitel 1.2). Hierbei kommt es zur Bildung einer Druckwelle sowie Tankfragmenten, die als Projektile wirken können. Bei Anwesenheit einer Zündquelle, kann sich der entweichende Wasserstoff bei Kontakt mit dem Sauerstoff aus der Luft entzünden, so dass ein Wasserstofffeuerball entsteht [86]. Die Entwicklung einer Wasserstoffsicherheitstechnik, definiert als Anwendung von wissenschaftlichen und ingenieurtechnischen Prinzipien zur Sicherung von Leben, Eigentum und Umwelt bei Un- und Vorfällen mit Wasserstoff ist deshalb notwendig [55].

Mögliche sicherheitsrelevante Ursachen für ein Tankbersten sind mechanische, chemische oder thermische Ereignisse. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Analyse der Abläufe bei thermischen Ereignissen, etwa bei einem Fahrzeugbrand.

## 1.2. Problemstellung

Fahrzeugbrände sind täglich auftretende Ereignisse im Straßenverkehr, die einer umfangreichen Absicherung im Vorfeld bedürfen. Das U.S. Fire Administration's National Fire Incident Reporting System (NFIRS) und die National Fire Protection Association (NFPA) berichten für das Jahr 2014 167.500 Fahrzeugbrände, das heißt 19 Brände pro Stunde. Die Feuerwehr benötigt dort abhängig vom Standort in 85 % der Fälle weniger als zehn Minuten, um zum Brandgeschehen zu gelangen [15]. Um die Gefährdung von Personen und Umwelt zu vermeiden, sollte sich in diesem Zeitraum der Brand möglichst nicht weiter ausbreiten, keine gesundheitsgefährdenden Verbrennungsgase entstehen und sich das Fahrzeug in einem sicheren Zustand befindet, so dass die Rettung von Fahrzeuginsassen nach Ankunft der Feuerwehr möglich ist.

In Wasserstofffahrzeugen kann der carbonfaserverstärkte (CFK-verstärkte) Hochdrucktank, betankt mit bis zu 700 bar, ein gewisses Gefährdungspotential darstellen. Da CFK brennbar ist, nimmt die strukturelle Integrität und somit die Festigkeit des Tanks bei einem thermischen Ereignis ab. Ein Bersten des Tanks ist in diesem Zustand nicht auszuschließen [47], [64]. Als Vorkehrung gegen dieses Risiko wird der Tank grundsätzlich auf einen Berstdruck ausgelegt, der dem 2,25-fachen Nennbetriebsdruck entspricht. Zudem werden Thermosicherungen installiert, die im Brandfall Feuer detektieren und den Tank entlasten [80].

Auch wenn dadurch die Sicherheit der Nutzer im Regelfall gewährleistet ist, muss es im Interesse der Wissenschaft und der Industrie liegen, die Sicherheit weiter zu optimieren. Dies gilt insbesondere angesichts der Auswirkungen, die bei Versagen der Entlastungsvorkehrungen am Tank, beispielsweise durch das Southwest Research Institute und das Motor Vehicle Fire Research Institute, beschrieben wurden: Ohne thermisch aktivierte Druckentlastungseinrichtungen (TPRD = engl. thermal pressure relief device) versagt rund 12 Minuten nach Entzünden einer Brandlast unter dem Versuchs-SUV der Hochdrucktank katastrophal (Abbildung 1.1). Es entstehen ein Feuerball und eine Druckwelle, Trümmer vom Tank und Fahrzeug werden bis zu 100 m weit geschleudert [86], [84].



**Abbildung 1.1.:** Brandversuch eines SUVs mit integriertem Wasserstofftank [84], [86].

### 1.3. Ziel und Vorgehensweise

Derartige Worst-Case-Szenarien gefährden Menschenleben und beeinträchtigen die Akzeptanz von Politik und Bevölkerung gegenüber der Wasserstofftechnologie. Sie bilden die Motivation der Industrie sowie dieser Arbeit höchste Anstrengungen zur Erforschung der Prozesse bei Bränden von Wasserstofftanks und zur weiteren Verbesserung der Feuerwiderstandsfähigkeit zu unternehmen.

Deshalb werden in dieser Dissertation die Phänomene, die bei der Unterfeuerung eines Wasserstoffdrucktanks auftreten, auf Material- und Systemebene analysiert, wobei vor allem die intrinsische Feuerwiderstandsfähigkeit des Tanks im Fokus steht. Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen werden Optimierungspotentiale identifiziert und validiert.

Im Gegensatz zu ansonsten in der Regel auf Einzelaspekte spezialisierten wissenschaftlichen Beiträgen wird in dieser Arbeit ein umfassender Einblick in die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Untersuchungsansätzen gegeben. Hierzu wird eine breitgefächerte Analyse der Phänomene durchgeführt, die sowohl experimentelle als auch numerische Methoden umfasst.

Um Anforderungen an den Wasserstofftank definieren zu können, werden zunächst in der Fachliteratur dokumentierte Fahrzeugbrände analysiert. Die für diese Dissertation relevanten Anforderungen an einen Wasserstofftank hinsichtlich seiner Feuerwiderstandsfähigkeit werden anschließend aufgestellt (Kapitel 3) und der Stand der Technik in Bezug auf deren Erfüllung untersucht und bewertet.

Da es für die experimentelle Untersuchung keine definierten Versuchsvorschriften gibt, müssen diese im Vorfeld entwickelt und konstruiert werden (Kapitel 4). Eine neue Versuchsanordnung, die die simultane mechanische und thermische Belastung von Probekörpern erlaubt, wird für diese Dissertation aufgebaut. Zudem werden zahlreiche Materialanalysen sowie Brandversuche an Tankprototypen durchgeführt.



Für die umfassende Analyse des Brandverhaltens von CFK-verstärkten Wasserstoffdrucktanks werden zunächst Versuche an Probekörpern durchgeführt und durch numerische Methoden validiert (Kapitel 5.1). Hierdurch sollen die Phänomene bei der thermischen Belastung von CFK auf Materialebene geklärt werden.

Zudem werden Brandversuche an Wasserstofftankprototypen für die Analyse von Einflussfaktoren auf den Versagenszeitpunkt und -mechanismus verwendet (Kapitel 5.2). Die bestehenden Theorien zum Versagensmechanismus von Wasserstofftanks sollen in diesem Rahmen konkretisiert werden (Kapitel 5.3).

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen sollen abschließend Optimierungspotentiale identifiziert und validiert werden (Kapitel 6). Neben der Analyse des Einflusses von unterschiedlichen Tankwanddicken (Kapitel 6.1) liegt der Schwerpunkt auf der Modifikation des Harzsystems (Kapitel 6.2) beziehungsweise die Applikation von zusätzlichen Brandschutzmaterialien (Kapitel 6.3).



## 2. Stand der Technik zur Brandsicherheit von CFK-verstärkten Wasserstofftanks

Die Darstellung des Stands der Technik zur Brandsicherheit von CFK-verstärkten Wasserstofftanks widmet sich zunächst dem Aufbau von Druckbehältern (Kapitel 2.1). Angesichts der entscheidenden Bedeutung des Materials für die Feuerwiderstandsfähigkeit und zum besseren Verständnis des Materialverhaltens bei einer thermischen Belastung werden im Anschluss die wesentlichen Modelle in der Literatur für das Brandverhalten von CFK zusammengefasst (Kapitel 2.2). Als Konsequenz aus dem Brandverhalten von CFK wurden in der Vergangenheit bereits eine Reihe von Brandschutzstrategien (Kapitel 2.3) sowie Normen und Regelungen (Kapitel 2.4) entwickelt.

### 2.1. Aufbau von CFK-verstärkten Druckbehältern

Für die Speicherung von Wasserstoff im Fahrzeug haben sich zylindrische, faserverstärkte Tanks des Typs III oder IV aufgrund ihrer hohen gravimetrischen und volumetrischen Effizienz etabliert. Diese Hochdruckbehälter bestehen aus einem Liner, der von einer Wandung, meist aus CFK und optional zusätzlichen Glasfaserschichten, verstärkt wird (Abbildung 2.1) [60].

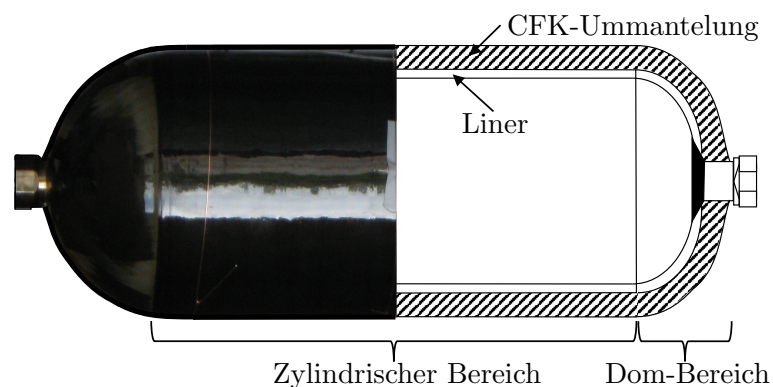


Abbildung 2.1.: Aufbau eines CFK-verstärkten Drucktanks zur Speicherung von Wasserstoff.

Der Liner ist für die Gasdichtigkeit des Tanks verantwortlich. Da Wasserstoff das geringste Molekulargewicht aller Molekülverbindungen besitzt, ist der Einsatz von speziellen Materialien mit einer geringen Permeationsrate für Wasserstoff unerlässlich [60]. Im Fall eines Typ-III-Tanks besteht der Liner aus Metall, z.B. Aluminium oder Stahl, für Typ-IV-Behälter aus hochmolekularem, polymerem Material, z.B. hochmolekularem Polyethylen (HDPE = engl. high-density polyethylene) oder Polyamid (PA). Typ-III-Behälter besitzen eine begrenzte Zyklierfestigkeit, weshalb für einen Nennbetriebsdruck von 700 bar meist polymere Liner eingesetzt werden [82]. Zudem sind Liner aus polymeren Werkstoffen leichter als ihre metallischen Pendanten [53]. Der Typ-IV-Behälter ist aufgrund der in der automobilen Anwendung präferierten Bauweise das ausschließliche Untersuchungsobjekt in dieser Arbeit.

Die CFK-Struktur, in der Regel gefertigt durch die Bewicklung des Liners mit harzgetränkten oder -imprägnierten Fasern, garantiert die Steifigkeit und Festigkeit des Tanks [27]. Hierbei dominieren im zylindrischen Teil des Tanks die Umfangslagen, in denen die Fasern hauptsächlich auf Zug beansprucht werden. Der Dom-Bereich (Abbildung 2.1) wird durch zusätzliche Helixlagen, eingebunden [82]. Die Verstärkungsfasern sind in einer polymeren Matrix eingebettet, die eine kohäsive Bindung zu den Fasern aufbaut, diese schützt und die entstehenden Bauteilspannungen in die Fasern einleitet [21]. Die auftretenden Spannungen  $\sigma_p$  in der Tankwandung, die durch den Tankinnendruck  $p$  induziert werden, können mit der von Gummert und Reckling aufgestellten Kesselformel in Tangentialrichtung

$$\sigma_{\varphi p} = \frac{p \cdot r_m}{t_w} \quad (2.1)$$

und in Axialrichtung

$$\sigma_{xp} = \frac{p \cdot r_m}{2 \cdot t_w} \quad (2.2)$$

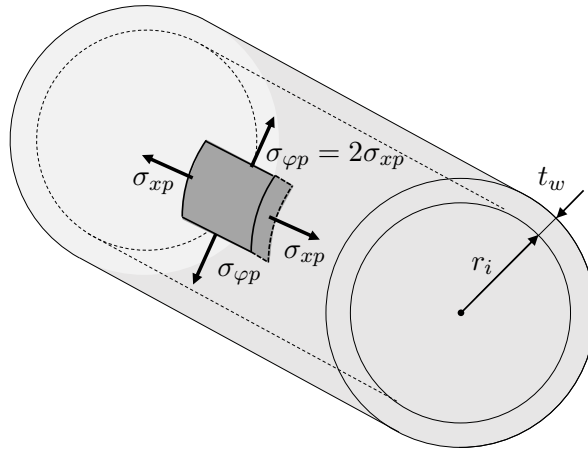
berechnet werden [38]. Hierfür wird der Tank als dünnwandiger Zylinder mit mittlerem Radius  $r_m$  und einer Wandstärke  $t_w$  abstrahiert (Abbildung 2.2). Der mittlere Radius  $r_m$  ergibt sich hierbei aus dem Mittelwert des Außenradius  $r_a$  und des Innenradius  $r_i$ :

$$r_m = \frac{r_i + r_a}{2} = r_i + \frac{t_w}{2}. \quad (2.3)$$

Die Annahme eines dünnwandigen Zylinders ist gültig, wenn die Bedingung

$$\frac{r_a}{r_i} = 1 + \frac{t_w}{r_i} < 1,2 \quad (2.4)$$

erfüllt ist [44].



**Abbildung 2.2.:** Abstraktion eines Hochdrucktanks als Zylinderschale [38].

Treten neben den durch Innendruck verursachten Spannungen zudem thermische Spannungen aufgrund eines Temperaturunterschieds  $\Delta T = T_a - T_i$  zwischen der Temperatur auf der Tankaußenseite  $T_a$  und -innenseite  $T_i$  auf, muss die thermische Spannung in Tangentialspannung  $\sigma_{\varphi T}$  und Axialspannung  $\sigma_{xT}$

$$\max \sigma_{\varphi T} = \max \sigma_{xT} = \frac{E\alpha}{1-\nu} \frac{\Delta T}{2} \left[ 1 - \frac{1}{3} \frac{t_w}{r_m} \right] \quad (2.5)$$

berücksichtigt werden [72]. Hierin steht  $E$  für das E-Modul,  $\alpha$  für den Wärmeausdehnungskoeffizienten und  $\nu$  für die Querkontraktionszahl.

Um die Festigkeitsanforderungen zu erfüllen, werden für Wasserstoffdrucktanks in automobilen Anwendungen in der Regel Verbundwerkstoffe aus Kohlefaser und Harzmatrix eingesetzt. Die Wahl des Fasertyps und Harzsystems kann die mechanischen Tankeigenschaften beeinflussen [60]. Neben der Möglichkeit den Materialmix passend zur Anwendung zu wählen, zeichnet sich CFK durch überdurchschnittliche mechanische Eigenschaften, geringes Gewicht, eine hohe chemische Beständigkeit, geringen Schrumpf während der Aushärtung sowie durch akzeptable Kosten aus [20], [82], [89].

Allerdings birgt das Materialsystem vor allem im Fall eines thermischen Ereignisses ein Gefährdungspotential: Das organische Matrixmaterial ist entzündlich und gut brennbar. Ab dem Erreichen der Glasübergangstemperatur  $T_g$  beginnt die Materialzersetzung, wodurch die mechanische Festigkeit des Tanks mit zunehmender Branddauer abnimmt. Dies kann zu einem katastrophalen, strukturellen Versagen des Tanks führen [27].

Um ein Tankbersten zu verhindern, wird nach heutigem Stand der Technik der Tank mit einem Sicherheitsfaktor von 2,25 auf den Nennbetriebsdruck ausgelegt [4]. Zudem muss der Tank mit einer thermisch aktivierten Druckentlastungseinrichtung (TPRD) ausgestattet

werden [81], [80], [35]. Diese Thermosicherung überführt den Tank im Fall eines thermischen Ereignisses in einen sicheren Zustand. Hierfür öffnet sich das Entlastungsventil bei direkter Temperatureinwirkung und der Tank wird vollständig entleert.

## 2.2. Brandverhalten von CFK

Ungeachtet von der Wirkungsweise von thermischen Entlastungseinrichtungen spielt für die Feuerwiderstandsfähigkeit des Tanks das Brandverhalten von CFK eine entscheidende Rolle. Wird CFK einer thermischen Belastung ausgesetzt, können zwei Phasen unterschieden werden: Zu Beginn der thermischen Belastung, bei Wärmeströmen unter  $20 \text{ kW/m}^2$ , werden die ablaufenden Phänomene durch Wärmeleitung geprägt. In dieser Phase findet eine kontinuierliche Erhöhung der Materialtemperatur statt. Nach Erreichen einer kritischen Zersetzungstemperatur treten Pyrolyse und Oxidation der im Werkstoff enthaltenen Komponenten auf [23]. Das Material zersetzt sich schrittweise und eine feste Verkohlungsschicht sowie Wärme, Rauch und Verbrennungsgase entstehen (Abbildung 2.3). Letztere können durch

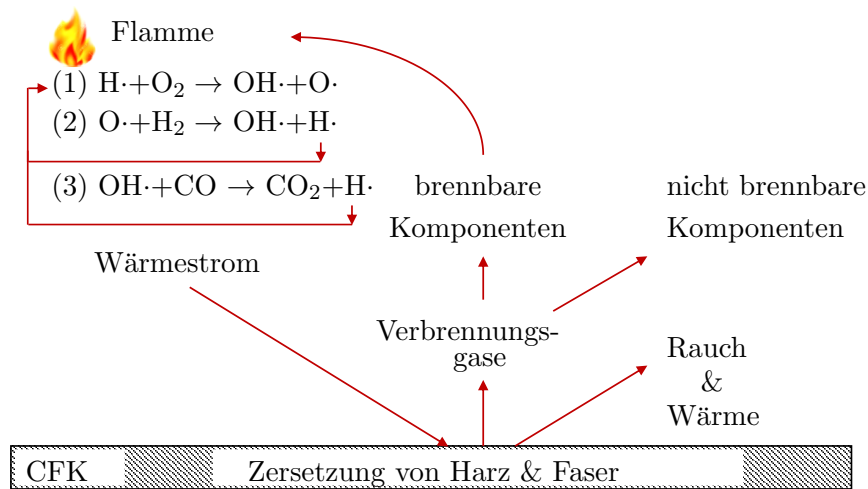


Abbildung 2.3.: Verbrennungskreislauf von CFK unter Feuerbelastung.

das Material zur Oberfläche diffundieren und in der Flamme mit dem Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre reagieren. Hierbei werden hoch reaktive  $\text{O}\cdot$  und  $\text{OH}\cdot$  Radikale gebildet, die durch eine Kettenreaktion maßgeblich zur Zersetzung des CFKs beitragen. Die Pyrolysereaktionen in der Flamme werden in Abbildung 2.3 in den Gleichungen (1), (2) und (3) dargestellt. Die entstandenen Wasserstoffradikale ( $\text{H}\cdot$ ) aus Reaktion (2) und (3) werden wiederum in Reaktion (1) zurückgeführt, wodurch bei ausreichendem Sauerstoffgehalt ein selbsterhaltender Kreislauf entsteht. Die Wärmemenge, maßgeblich durch die stark exotherme

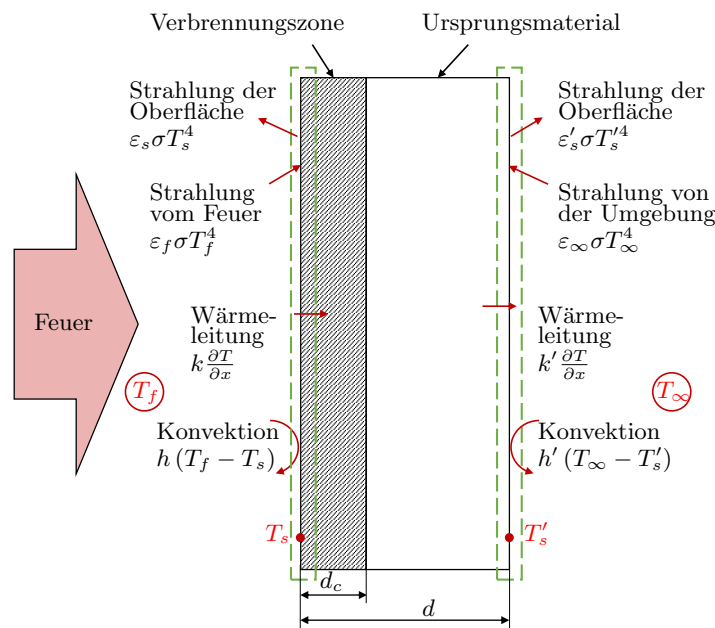
Reaktion (3) verursacht, trägt entscheidend zu einem Temperaturanstieg in der Flamme bei und beschleunigt den Zersetzungsprozess des CFKs. Dieser Verbrennungskreislauf wird so lange durchlaufen, bis keine Edukte für die Kettenreaktion mehr zur Verfügung stehen [58].

Zur Abbildung dieser komplexen Phänomene werden in der Literatur thermo-mechanische Modelle präsentiert, die die Berechnung des Temperaturprofils im Material mittels einer modifizierten Wärmeleitungsgleichung mit einer nachgeschalteten Berechnung der mechanischen Eigenschaften verknüpfen [42], [58], [37].

### 2.2.1. Thermisches Modell von Henderson et al.

Das gängigste Modell für die Vorhersage des Temperaturprofils in CFK-Strukturen bei Feuerbelastung liefern Henderson et al. [42]. Es handelt sich dabei um einen eindimensionalen, mathematischen Ansatz, der neben der Wärmeleitung im Material auch die Phänomene der Materialzersetzung berücksichtigt.

Henderson et al. gehen von einer einseitigen Temperaturbelastung des Probekörpers mit der Ausdehnung  $d$  aus, der in zwei Zonen aufgeteilt werden kann (Abbildung 2.4): Der Bereich an der befeuerten Probenoberfläche wird als Verbrennungszone bezeichnet, deren Stärke  $d_c$  mit fortschreitender Zeitdauer zunimmt und in die Probe hineinwächst. Als zweite Zone wird das Ursprungsmaterial definiert, dessen Temperaturbelastung noch zu keiner Materialveränderung geführt hat.



**Abbildung 2.4.:** Schematische Darstellung des zwei-Zonen-Modells zur Berechnung von thermo-mechanischen Eigenschaften von einseitig feuerbelastetem CFK [57].

An den Grenzen des Materials werden die Phänomene Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion als Wärmetransportmechanismen zur Oberfläche hin beziehungsweise von dieser weg betrachtet. Auf der linken Seite von Abbildung 2.4 geht man von einer Feuerbelastung mit einer Temperatur  $T_f$  aus, die das Material konstant und mit einem homogenen Wärmestrom belastet. Auf der feuerabgewandten Seite findet eine Kühlung durch die Umgebungsluft mit einer Temperatur  $T_\infty$  statt. Alle anderen Kanten des Probekörpers werden als isoliert angesehen.

Als Vereinfachung bei der Bestimmung des Temperaturverlaufs im Material werden die Annahmen getroffen, dass die Expansion der CFK-Probe während der thermischen Belastung zu vernachlässigen ist, dass keine Akkumulation der Verbrennungsgase stattfindet, dass der Gasstrom zur Materialoberfläche unidirektional und in Richtung der feuerbelasteten Oberfläche gerichtet ist und sich während dieses Vorgangs das Gas und der Feststoff im thermischen Gleichgewicht befinden [42], [71].

Ausgehend von diesen Vereinfachungen haben Henderson et al. [42] folgende eindimensionale Gleichung entwickelt:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial k}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} - \dot{m}_g c_{p,g} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \rho}{\partial t} (Q_i + h_{CFK} - h_g). \quad (2.6)$$

Hierin wird die zeitliche Temperaturänderung  $\frac{\partial T}{\partial t}$  des Materials mit spezifischer Wärmekapazität  $c_p$ , Dichte  $\rho$  und Wärmeleitfähigkeit  $k$  durch die drei Phänomene Wärmeleitung, Gasstrom und Materialzersetzung beschrieben. Die Wärmeleitung wird durch die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit der Verbrennungsschicht und des Ursprungsmaterials geprägt und in den ersten beiden Termen der rechten Seite von Gleichung 2.6 berücksichtigt. Der Gasstrom mit der Wärmekapazität  $c_{p,g}$  verläuft zur feuerbelasteten Materialoberfläche hin und führt zu einer Kühlung durch den Gasmassenstrom  $\dot{m}_g$ , was der dritte Term der Gleichung 2.6 wiedergibt. Für die Ermittlung des Beitrags der Materialzersetzung im vierten Term werden der Masseverlust  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ , die Zersetzungsenergie  $Q_i$  der Polymermatrix beziehungsweise der Kohlefasern und die Enthalpie des CFKs  $h_{CFK}$  sowie der entstehenden Verbrennungsgase  $h_g$  berücksichtigt.

Unter der Annahme, dass sich die Matrix sowie die Verstärkungsfasern durch eine Reaktion n-ter Ordnung zersetzen, kann für den Masseverlust  $\frac{\partial m}{\partial t}$  die Arrhenius-Gleichung [42]

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -A_i m_0 \left( \frac{m - m_e}{m_0} \right)^{n_i} \exp \left( \frac{-E_{A,i}}{RT_{(K)}} \right) \quad (2.7)$$

mit der Ausgangsmasse  $m_0$ , der Endmasse  $m_e$ , der Masse  $m$  zum Zeitpunkt  $t$  und der Materialtemperatur  $T_{(K)}$  in Kelvin angesetzt werden. Die reaktionskinetischen Parameter



Aktivierungsenergie  $E_{A,i}$ , präexponentieller Faktor  $A_i$  und Reaktionsordnung  $n_i$  müssen für jede Reaktion  $i$  experimentell bestimmt werden. Die Grundlagen hierzu sind in Kapitel 2.2.3 beschrieben.

Der bei dieser Zersetzungsreaktion gebildete Gasstrom lässt sich aus der Massenerhaltung

$$\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial x} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2.8)$$

zu

$$\dot{m}_g = -\int_d^x \frac{\partial \rho}{\partial t} dx \quad (2.9)$$

bestimmen.

Henderson et al. berücksichtigen für die Randbedingung auf der Feuerbelastungsseite die Phänomene Konvektion und Strahlung:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = h(T_\infty - T) + \sigma(\varepsilon_f \alpha_s T_f^4 - \varepsilon_s T_s^4) \quad (2.10)$$

mit  $T_\infty$  für die Umgebungstemperatur,  $T_f$  für die Temperatur der Strahlungsquelle,  $h$  für den Wärmeübergangskoeffizient,  $\varepsilon_f$  für die Emissivität der Strahlungsquelle,  $\alpha_s$  für den Absorptionsgrad des Materials,  $\varepsilon_s$  für die Emissivität des Materials und  $\sigma$  für die Stefan-Boltzmann Konstante ( $5,73 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ ). Für die feuerabgewandte Seite wird die Neumann-Bedingung

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (2.11)$$

für die Temperatur und

$$\dot{m}_g = 0 \quad (2.12)$$

für den Verbrennungsgasstrom angenommen. Die Anfangsbedingungen sind mit der Anfangstemperatur  $T_0$  und -dichte  $\rho_0$  definiert als:

$$T = T_0, \rho = \rho_0 \text{ und } \dot{m}_g = 0. \quad (2.13)$$

Ausgehend von dem sich ausbildenden Temperaturprofil im Material kann eine Verbrennungsschichtdicke  $d_c$  (Abbildung 2.4) ermittelt werden, die zur Berechnung von mechanischen Kennwerten dient (Kapitel 2.2.4). Eine Übersicht über die in Hendersons Modell einzusetzenden thermophysikalischen Materialgrößen liefert der folgende Abschnitt 2.2.2.

### 2.2.2. Berechnung der thermophysikalischen Kennwerte von CFK

Die temperaturabhängigen, thermophysikalischen Materialkennwerte lassen sich über die Mischungsregel aus den Kennwerten des Ausgangsmaterials und der Verkohlungs-schicht ermitteln [58], [42].

Für die Dichte des sich zersetzenden Materials kann die Arrheniusgleichung 2.7 herangezogen oder aus den gewichteten Dichten für das Ursprungsmaterial  $\rho_0$  und die Verbrennungsschicht  $\rho_e$  berechnet werden:

$$\rho = F \cdot \rho_0 + (1 - F) \cdot \rho_e \quad [58]. \quad (2.14)$$

Die Gewichtung der beiden Anteile erfolgt über den Restanteil  $F$  des Ursprungsmaterials

$$F = \frac{m - m_e}{m_0 - m_e} \quad (2.15)$$

mit der aktuellen Masse  $m$ , der Masse zu Beginn  $m_0$  und der Masse nach der Zersetzung  $m_e$  [58]. Die Dichte des Ursprungsmaterials  $\rho_0$  ergibt sich aus der Faserdichte  $\rho_F$  und Harzdichte  $\rho_H$ :

$$\rho_0 = \varphi_F \cdot \rho_F + (1 - \varphi_F) \cdot \rho_H. \quad (2.16)$$

Der Beitrag der beiden Komponenten zur Gesamtdichte wird über den Faservolumenanteil  $\varphi_F$  berücksichtigt [58]. Oftmals wird der Restanteil des Ursprungsmaterials  $F$  auch durch den Zersetzungsgrad  $\alpha_d$

$$\alpha_d = 1 - F = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_e} \quad (2.17)$$

substituiert [68]. Der Porenanteil  $V_0$  der Probe ergibt sich über die Gleichung

$$V_0 = 100 - \left[ W_F \frac{\rho_0}{\rho_F} + (100 - W_F) \frac{\rho_0}{\rho_H} \right] \quad (2.18)$$

mit  $W_F$  als Fasermassenanteil [7].

Für eindimensionale Berechnungen (Kapitel 2.2.1) wird ausschließlich die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Faser  $k_{\perp}$  benötigt, die über die Formel

$$k_{\perp} = \frac{k_{\perp,0} k_{\perp,e}}{k_{\perp,0} (1 - F) + k_{\perp,e} F} \quad (2.19)$$

aus der Wärmeleitfähigkeit des Ursprungsmaterials  $k_{\perp,0}$  und der Verkohlungs-schicht  $k_{\perp,e}$  für ein sich zersetzendes Material berechnet wird [58]. Die Gewichtung der jeweiligen Anteile erfolgt wiederum über den Restmassenanteil  $F$  (Gleichung 2.15). Die Wärmeleitfähigkeit des

Ursprungsmaterials ergibt sich wiederum aus den Anteilen der Faser-  $k_F$  und Harzwerte  $k_H$ , gewichtet mit dem Faservolumenanteil  $\varphi_F$  [58]:

$$k_{\perp,0} = k_H \frac{k_F(1 + \varphi_F) + k_H(1 - \varphi_F)}{k_F(1 - \varphi_F) + k_H(1 + \varphi_F)}. \quad (2.20)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Werte wird durch eine lineare Anpassung für das Ursprungsmaterial  $k_{\perp,0}$

$$k_{\perp,0} = k_{\perp,0,0} + k_{\perp,0,1} \cdot T \quad (2.21)$$

und eine polynomielle Anpassung für die Verbrennungsschicht  $k_{\perp,e}$

$$k_{\perp,e} = k_{\perp,e,0} + k_{\perp,e,1} \cdot T + k_{\perp,e,2} \cdot T^2 + k_{\perp,e,3} \cdot T^3 \quad (2.22)$$

ermittelt. Hierin sind  $k_{\perp,0,i}$  und  $k_{\perp,e,i}$  mit  $i = 0, 1, 2, 3$  die jeweiligen Anpassungskoeffizienten. Der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit der Verbrennungsschicht mit der dritten Potenz der Temperatur ist auf die Bildung von Poren, die eine Strahlung innerhalb des Materials erlauben, zurückzuführen [76].

Die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  lässt sich über die Werte des Ursprungsmaterials  $c_{p,0}$  und der Verbrennungsschicht  $c_{p,e}$

$$c_p = c_{p,0}F + c_{p,e}(1 - F) \quad (2.23)$$

bestimmen [58]. Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich für beide Materialzustände durch

$$c_{p,0} = c_{p,0,0} + c_{p,0,1} \cdot T \quad (2.24)$$

beziehungsweise

$$c_{p,e} = c_{p,e,0} + c_{p,e,1} \cdot T \quad (2.25)$$

mit den jeweiligen linearen Anpassungskoeffizienten  $c_{p,0,i}$  und  $c_{p,e,i}$  mit  $i = 0, 1$ .

### 2.2.3. Kinetik von Verbrennungsreaktionen

In die Henderson-Gleichung 2.6 fließen neben den thermophysikalischen Kennwerten die kinetischen Parameter der Materialzersetzung nach der Arrhenius-Gleichung 2.7 ein (Kapitel 2.2.1). Als gängige Methoden zur Berechnung der Kinetikparameter werden im Folgenden die von Kissinger [51] und die von Ozawa [61] vorgestellt.

Unter der Annahme einer Zersetzungsreaktion erster Ordnung kann die Zersetzungsrate  $d\alpha_d/dt$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  durch die Gleichung

$$\frac{d\alpha_d}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha_d) \quad (2.26)$$

ausgedrückt werden [18]. Hierin wird der Masseverlust  $\alpha_d$  durch die Anfangsmasse  $m_0$  und Endmasse  $m_e$ , sowie die Masse  $m$  zum Zeitpunkt  $t$  mittels

$$\alpha_d = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_e} \quad (2.27)$$

errechnet. Die Masseverlustrate  $d\alpha/dt$  wird durch die Funktionen  $k(T)$  und  $f(\alpha_d)$  ausgedrückt.  $k(T)$  beschreibt den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsrate und wird durch die Arrhenius-Gleichung

$$k(T) = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \quad (2.28)$$

mit dem präexponentiellen Faktor  $A_i$ , der Aktivierungsenergie  $E_{A,i}$  und der universellen Gaskonstante  $R$  (8,314 kJ/mol K) spezifiziert. Der Ausdruck  $f(\alpha_d)$  in Gleichung 2.26 gibt den Einfluss der Menge an Reaktanden auf die Reaktionsrate wieder.

$$f(\alpha_d) = (1 - \alpha_d)^{n_i} \quad (2.29)$$

mit  $n_i$  als Reaktionsordnung der Gleichung. Im Fall einer konstanten Heizrate  $\beta = dT/dt$  kann der Grad der Degradation als

$$\frac{d\alpha_d}{dT} = \frac{A_i}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \cdot (1 - \alpha_d)^{n_i} \quad (2.30)$$

definiert werden.

Für die Ermittlung der Reaktionsparameter einer Reaktion von einem Feststoff ( $E_f$ ) zu einem Feststoff ( $P_f$ ) und einem gasförmigen Produkt ( $P_g$ )



kann die Methode von Kissinger [51] verwendet werden. Für die maximale Reaktionsrate  $d^2\alpha_d/dT^2 = 0$  bei der Temperatur  $T_m$  ergibt sich für unterschiedliche Aufheizraten die lineare Abhängigkeit

$$\frac{d(\ln(\beta/T_m^2))}{d(1/T_m)} = -\frac{E_{A,i}}{R} \quad (2.32)$$

Durch die Auftragung von  $-\ln(\beta/T_m^2)$  über  $1/T_m$  kann die Aktivierungsenergie  $E_{A,i}$  aus der Steigung der Geraden bestimmt werden. Der präexponentielle Faktor  $A_i$  berechnet sich bei dieser Methode mittels der Gleichung

$$A_i = \frac{E_{A,i}}{RT_m^2 (1 - \alpha_{d,m})^{n_i-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{RT_m}\right)}. \quad (2.33)$$

Die Reaktionsordnung  $n_i$  ergibt sich numerisch durch die Lösung von Gleichung 2.30:

$$-n_i (1 - \alpha_{d,m})^{n_i-1} = 1 + (n_i - 1) \frac{2RT_m}{E_{A,i}}. \quad (2.34)$$

Die Ermittlung der kinetischen Parameter nach der Methode von Ozawa [61] geht ebenfalls von Gleichung 2.30 aus und generiert durch die partielle Integration nach  $\alpha_d$  und  $T$ , sowie eine numerische Näherung, den linearen Zusammenhang

$$E_{A,i} = -\frac{R}{0,4567} \cdot \frac{d(\log \beta)}{d(1/T)}. \quad (2.35)$$

Die Aktivierungsenergie  $E_{A,i}$  ergibt sich aus der Geradensteigung der Auftragung von  $\log \beta$  über  $1/T$ . Der durchschnittliche präexponentielle Faktor  $A_i$  berechnet sich für jede Heizrate  $\beta$  über die Gleichung

$$\log A = \log \frac{\beta E_{A,i}}{RT^2} + 0,434 \cdot \frac{E_{A,i}}{RT}. \quad (2.36)$$

Anschließend kann die Reaktionsordnung  $n_i$  über den Zusammenhang

$$\log \frac{1 - (1 - \alpha_d)^{1-n_i}}{1 - n_i} = \log \frac{A_i E_{A,i}}{R} - \log \beta^* - 2,315 \quad (2.37)$$

mit  $\beta^*$  für den Schnittpunkt der linearen Abhängigkeiten aus Gleichung 2.35 mit der y-Achse ermittelt werden.

Für CFK werden vor allem drei verschiedene Zersetzungskinetiken betrachtet [58]: die Pyrolyse des Harzsystems, die für Epoxidharze in der Regel bei Temperaturen zwischen 380 °C und 450 °C auftreten und zur Bildung einer Verkohlungs- und Verbrennungsschicht führt; bei Vorhandensein von Sauerstoff ab einer Temperatur von etwa 550 °C zusätzlich die Oxidation der Verkohlungs- und Verbrennungsschicht; bei weiterer Wärmezufuhr schließlich die Oxidation der Verstärkungsfasern.

Die Anwendung dieser Berechnungsmethoden ermöglicht die Vorhersage des eindimensionalen Temperaturprofils in CFK, abhängig von der Feuerbelastung, den Materialkennwerten und den kinetischen Parametern der Zersetzung.

### 2.2.4. Modell zur Vorhersage von mechanischen Kennwerten

Die Berechnung der mechanischen Eigenschaften von feuerbelastetem CFK erfolgt nach Mouritz et al. [57]. Dieser greift das Zwei-Zonen-Modell auf (Abbildung 2.4) und trifft für die Berechnung der mechanischen Eigenschaften eines feuerbelasteten Materials folgende Annahmen:

- 1.) Die mechanischen Eigenschaften der Probe, bestehend aus Verbrennungs- und Ursprungszone, können durch die Mischungsregel berechnet werden.
- 2.) Die Dicke der Verbrennungszone  $d_c$  ändert sich im Betrachtungsbereich für einen definierten Zeitpunkt  $t$  nicht.
- 3.) Die mechanischen Eigenschaften der Verbrennungszone zum Zeitpunkt  $t$  sind über die gesamte Dicke der Verbrennungszone konstant.
- 4.) Die mechanischen Eigenschaften der Verbrennungszone sind aufgrund der Materialzersetzung vernachlässigbar.
- 5.) Die mechanischen Eigenschaften des Ursprungsmaterials entsprechen denen bei Raumtemperatur und sind über die gesamte Zonenausdehnung konstant.

Für die Ermittlung der temperaturabhängigen Zugfestigkeit  $\sigma_t$  stellt Mouritz folgende Formel auf [58]:

$$\sigma_t = \left( \frac{d_0 - d_c}{d_0} \right) \cdot \sigma_{t,0} + \left( \frac{d_c}{d_0} \right) \cdot \sigma_{t,c} \quad (2.38)$$

mit  $\sigma_{t,0}$  als Zugfestigkeit des Ursprungsmaterials bei Raumtemperatur und  $\sigma_{t,c}$  als Zugfestigkeit der Verbrennungsschicht. Der jeweilige Anteil der beiden Terme zur gesamten Zugfestigkeit wird über das Verhältnis von Restwandstärke ( $d_0 - d_c$ ) zur Anfangsprobendicke  $d_0$  beziehungsweise Verbrennungsschichtdicke  $d_c$  zur Anfangsprobendicke  $d_0$  gewichtet. Sofern die Verkohlungs-schicht nicht mehr zur Zugfestigkeit beiträgt, kann der zweite Term von Gleichung 2.38 vernachlässigt werden.

Die Modelle von Henderson et al. (Kapitel 2.2.1) und Mouritz et al. dienen als theoretische Grundlage für die spätere Validierung der Versuchsergebnisse.

## 2.3. Etablierte Brandschutzstrategien für Wasserstofftanks

Der Industrie stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung das in Kapitel 2.2 beschriebene Brandverhalten von CFK positiv zu beeinflussen. Über diese Techniken wird zunächst in

2.3 ein grober Überblick gegeben, bevor in 2.3.1 bis 2.3.4 ihre Wirkmechanismen detaillierter beschrieben werden.

Eine mechanische Methode besteht in der Verwendung von thermisch aktivierten Druckentlastungsventilen (TPRD). Diese sind in den Normen und Regulatorien für die Zulassung von Wasserstofftanks in Fahrzeugen vorgeschrieben, müssen an jedem Wasserstofftank angebracht werden (Kapitel 2.1) und werden in dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Informationen über TPRD-Technologien sind der Literatur zu entnehmen [77], [39], [62], [67].

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der strukturellen Optimierung des Drucktanks. Hierzu zählt zunächst die Modifikation gängiger Harzsysteme für Druckbehälter durch Veränderung der chemischen Struktur. So können inerte (z.B. Kalziumkarbonat) oder thermisch aktive (z.B. Aluminium-Trihydroxid) Füllstoffe zugefügt werden. Darüber hinaus besteht die Alternative, die Molekülstruktur des Harzes durch Brom, Chlor oder Phosphor zu verändern [32]. Ziel ist in jedem Fall eine erhöhte Feuerfestigkeit.

Ein zweiter Ansatz besteht darin zusätzliche Brandschutzmaterialien auf das Grundsubstrat aufzubringen. Hierzu zählen flammgeschützte, polymere Filmbeschichtungen, Isolationsmaterialien und intumeszierende Brandschutzmaterialien [32]. Um ihre Wirksamkeit zu entfalten, müssen die Materialien die Merkmale schwerer Entflammbarkeit, geringer Wärmeleitfähigkeit, optimaler Adhäsion zur CFK-Oberfläche mit möglichst gleichen thermischen Expansionskoeffizienten und ausgeprägter chemischer Beständigkeit aufweisen [31].

Sowohl für die modifizierten Harzsysteme als auch für Brandschutzmaterialien sind technische und wirtschaftliche Forderungen, wie geringes Volumen und Gewicht, niedrige Kosten, einfache Integrierbarkeit in den Herstellungsprozess und Widerstandsfähigkeit in allen Betriebszuständen entscheidend für den Einsatz in einem Serienprodukt [58]. Beide Ansätze werden in dieser Arbeit intensiv untersucht und geeignete Lösungen für Wasserstofftanks in automobilen Anwendungen entwickelt.

### 2.3.1. Flammgeschützte Harzsysteme

Das Funktionsprinzip von flammgeschützten Harzsystemen besteht darin, den Verbrennungskreislauf (Abbildung 2.3) zu unterbrechen beziehungsweise zu hemmen. Hierbei werden zwei verschiedene Wirkmechanismen unterschieden [58].

Bei der Modifikation der Zersetzung des Polymers wird das Abbauverhalten durch die Zugabe von Füllstoffen verändert. Sie werden so gewählt, dass die Bildung der Verbrennungsgase gehemmt und die Wärmefreisetzung reduziert werden können. Zum Einsatz kommen

sowohl inerte als auch aktive Füllpartikel. Inerte Füllstoffe, z.B. Kalziumkarbonat oder Ruß, verringern den Anteil an polymerer Matrix und dadurch die Menge an Verbrennungsgasen. Zudem fungieren sie als Wärmesenke. Manche Stoffe bilden zudem eine isolierende Schicht, die sowohl die Diffusion der Verbrennungsgase an die Oberfläche als auch den Wärmestrom ins Material hemmen. Aktive Füllstoffe, meist Metalloxide und -hydroxide, haben neben den oben genannten Effekten den Vorteil, dass sie sich durch eine endotherme Reaktion zersetzen. Dadurch wird ein großer Teil der eingebrachten Wärmemenge verbraucht, was zu einer Kühlung des Materials führt. Als Produkt entstehen zudem inerte Gase wie Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid, die durch Verdünnungseffekte in der oberflächennahen Verbrennungszone die Flammentemperatur reduzieren.

Der zweite Wirkmechanismus beinhaltet die Beeinflussung der Verbrennungsvorgänge in der Flamme. Hierbei werden die Flammenausbreitung sowie die Wärmefreisetzung verringert. Dies wird meist durch die Zugabe von Brom, Chlor oder Phosphor erreicht, um die stark exotherme Reaktion (3) aus dem Verbrennungskreislauf (Abbildung 2.3) zu unterbrechen. Hierfür werden in einem ersten Schritt durch Wärmeeinwirkung aus den Organohalogenen  $MX$  Halogenradikale  $X\cdot$  und ein organischer Rest  $M\cdot$  gebildet:



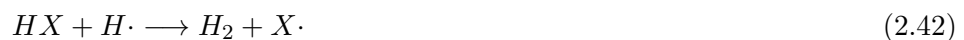
Die Halogenradikale diffundieren durch das Material in die Flamme und reagieren dort mit den Kohlenwasserstoffen  $RH$  zu Halogenwasserstoffen  $HX$ :



Dieser Mechanismus verhindert die Entstehung von freien Wasserstoffradikalen und unterbricht den Verbrennungskreislauf bereits in Reaktion (1) (Abbildung 2.3). Enthalten die halogenierten Polymere  $MX$  zudem Wasserstoff, unterscheidet sich der Reaktionsmechanismus zu dem aus den Gleichungen 2.39 und 2.40. Bereits im Material werden bei Wärmezufuhr Halogenwasserstoffe gebildet, die an die Oberfläche und in die Flamme diffundieren können:



Hier reagieren die Halogenwasserstoffe anschließend mit den  $H\cdot$  und  $OH\cdot$  Radikalen und es wird Wasserstoff, Wasser und Halogenradikale gebildet:





und



Dieser Mechanismus unterbricht wiederum den Verbrennungskreislauf.

Allerdings kann sich die Modifikation der Harzstruktur negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken [32]. Dadurch wird eine gesamtheitliche Charakterisierung der Drucktankeigenschaften mit hohem Zeit- und Kostenaufwand erforderlich. Zudem kann durch veränderte Harzeigenschaften, z.B. eine erhöhte Viskosität, die Tankfertigung erschwert werden.

### 2.3.2. Flammgeschützte Oberflächenbeschichtung

Flammgeschützte Beschichtungen bestehen in der Regel aus organischen Harzen, z.B. Phenolharzen und halogenierten Polymeren, oder aus anorganischen Polymeren mit einem hohen Anteil an Füllstoffen. Der Wirkmechanismus ist vergleichbar mit dem der flammgeschützten Harzsysteme (Kapitel 2.3.1). Bereits eine Auftragung von wenigen Millimetern reicht teilweise aus, um die maximale Wärmefreisetzungsrate bis zu 75 % zu reduzieren [32]. Dieses Ergebnis ist auf die geringere Menge an gebildeten Verbrennungsgasen, den dadurch verzögerten Entzündungszeitpunkt sowie die Bildung einer isolierenden Verkohlungs-schicht zurückzuführen [58].

Vorteile dieser Systeme sind in der Regel neben moderaten Kosten ein geringes Gewicht sowie eine hohe chemische Verträglichkeit mit dem Substrat, was eine starke Adhäsion zur Oberfläche einschließt. Ein entscheidender Nachteil ist, dass das Auftragen durch Sprühen oder Streichen nur eine Beschichtungsdicke von 2-3 mm erlaubt, was die Schutzdauer im Brandfall reduziert [58].

### 2.3.3. Materialien mit Isolierwirkung

Isolationsmaterialien bestehen in der Regel aus nicht-brennbaren Materialien mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit [32]. Hierfür eignen sich z.B. Matten mit Mineralfasern oder Keramikwolle, die gute Isolationseigenschaften besitzen und die Wärme zurück Richtung Feuer reflektieren [31]. Die Aufbringung kann zum einen durch die Verwendung eines Hochtemperaturklebstoffs erfolgen, zum anderen kann das Material während des Aushärtprozesses des Harzes direkt auf das Substrat appliziert werden.

Für die Verwendung dieser Materialien spricht, dass selbst bei hohen Wärmeströmen der Entzündungszeitpunkt erheblich verzögert wird. Die Bildung einer Verbrennungsschicht und

die Degradation der mechanischen Eigenschaften verlangsamt sich dadurch. Ein entscheidender Nachteil, vor allem bei Isolationsmaterialien mit Keramikfasern, ist, dass erst eine relativ dicke Schutzschicht eine andauernde Isolationswirkung erzielt. Dies erhöht die ohnehin hohen Beschaffungs- und Verarbeitungskosten. Reine Keramikbeschichtungen lassen sich aufspritzen und sind dadurch im Handling zwar deutlich einfacher, sie neigen jedoch zu Rissbildungen sowie Abplatzen und sind zudem teurer.

### 2.3.4. Intumeszierende Brandschutzmaterialien

Der Wirkmechanismus von intumeszierenden Brandschutzmaterialien liegt in der Bildung einer dicken, hochporösen und thermisch stabilen Verkohlungsschicht in Folge einer endothermen Reaktion der einzelnen Komponenten des Brandschutzmaterials [31]. Intumeszierende Materialien bestehen in der Regel aus einem Mehrkomponentensystem, das heißt einem Stoff zur Bildung einer Verkohlungsschicht (z.B. Pentaerythritol), einer sauren Komponente (z.B. Ammonium Polyphosphate) und einem Treibmittel (z.B. Melamin) [50].

Erreicht die Oberfläche eine kritische Temperatur, zersetzt sich die saure Komponente zu einer Mineralsäure, die mit der Verbindung zur Karbonisierung eine kohlenstoffhaltige Schicht ausbildet. Durch die zeitgleiche Zersetzung des Treibmittels bläht sich das Material auf und bildet eine isolierende Verkohlungsschicht, die den Wärmeeintrag in das Material reduziert [50]. Diese Reaktion ist endotherm und führt durch die Dissipation der Wärme aus der Feuerbelastung zu einer Verminderung der Temperatur an der Materialoberfläche.

Die Auftragung von intumeszierenden Brandschutzlacken erfolgt durch Streichen oder Sprühen mit maximalen Schichtdicken von 5 mm. Bereits diese dünnen Schichten sind sehr effektiv hinsichtlich einer verringerten Wärme- und Rauchfreisetzung, verzögerten Verbrennungsprozessen und einer gehemmten Flammenausbreitung.

Für die Wirksamkeit intumeszierender Lacksysteme ist entscheidend, dass das Material mit der CFK-Oberfläche eine feste Verbindung eingeht und während des Lebenszyklus keine Risse bildet oder abblättert [32]. Vor allem während des Aufblähens besteht die Gefahr, dass der Brandschutzlack abfällt und die Substratoberfläche direkt den Flammen ausgesetzt ist. Weitere Nachteile dieses Systems sind eine schnelle Alterung durch Witterung und eine geringe Abriebfestigkeit.

## 2.4. Normen und Regulatorien für Wasserstofftanks

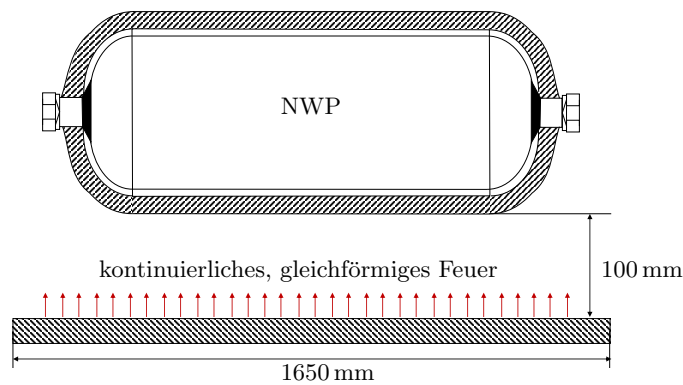
Unabhängig von der Ausgestaltung eines Wasserstofftanks müssen sie für automobiler Anwendungen eine Zertifizierung durchlaufen. Dabei sind unter anderem die Verordnung (EU) Nr. 79/2009 (EC79) [35], die Global Technical Regulation (GTR) für Wasserstofffahrzeuge [80] und das Addendum 133 - Regulation No. 134 (R134) [81] zu beachten. Sie werden daher auch für die Konzeption der Versuchsanordnung in dieser Arbeit zugrunde gelegt.

Die Absicherung hinsichtlich eines thermischen Ereignisses unterscheidet sich in den einzelnen Vorschriften durch die vorgegebenen Maximaltemperaturen und den vorgeschriebenen Belastungsbereich. Während in der EC79 ausschließlich ein globales Feuer betrachtet wird, beinhalten die später verfassten GTR und R134 zusätzlich die Absicherung eines lokalen Feuers.

Die Erweiterung des Brandversuchs um einen lokalen Brand geht auf die Ergebnisse des Japanese Automobile Research Institute (JARI) und Vertreter der US Automobilindustrie zurück [66], [80]. Sie zeigen die hohe Auftrittswahrscheinlichkeit und das Gefährdungspotential eines lokalen Feuers. Bei kleiner Flammeneinwirkung besteht das Risiko einer lokalen Strukturschwächung des Tanks, ohne dass das TPRD das Feuer detektieren und somit die Tankentlastung einleiten kann, was unter Umständen zu einem Berstereignis führt. Da die GTR und R134 deutlich höhere Anforderungen an die Feuersicherheit des Tanks stellen als die EC79, werden sie als Grundlage für die Versuchsanordnungen in dieser Arbeit gewählt und hier detaillierter dargestellt.

Für die Zulassung nach GTR und R134 kann zwischen einer generischen Typgenehmigung ohne genau spezifizierter Einbausituation oder einer Zulassung unter Einhaltung definierter Konstruktionsvorgaben gewählt werden. Letztere umfasst Schutzeinrichtungen oder Abschirmungen, die aufgrund der gewählten Fahrzeuggeometrie auftreten. Die Brandsicherheitsprüfung ist an mindestens einem Wasserstofftank mit allen zugehörigen Bauteilen wie Ventilen, Druckentlastungseinrichtungen und Isolationsschichten als repräsentativer Vertreter für den zu genehmigenden Typ vorgeschrieben.

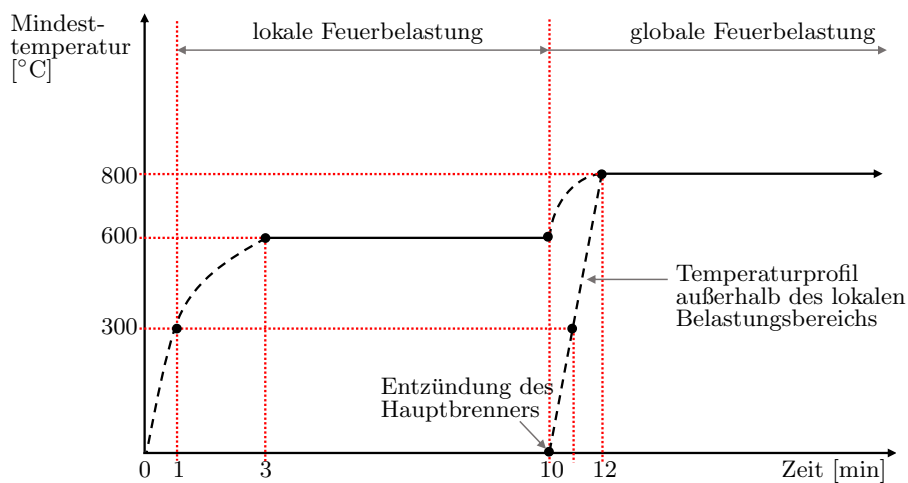
Der Druckbehälter befindet sich in horizontaler Lage 100 mm über der Feuerquelle und ist mit Wasserstoff oder einem Gas mit höherem thermischem Druckaufbau bis zum Nennbetriebsdruck befüllt (Abbildung 2.5). Die Feuerquelle hat eine Länge von 1650 mm, über die der Tank mittig positioniert wird. Beträgt die Tanklänge mehr als 1650 mm, ist der vom TPRD abgewandte Tankbereich der Feuerbelastung auszusetzen. Die Feuerquelle wird mit Gas, zum



**Abbildung 2.5.:** Versuchsaufbau zur Feuersicherheitsprüfung eines Wasserstofftanks.

Beispiel Propan, gespeist und garantiert eine kontinuierliche und gleichmäßige Beflammung des Tanks. Diese wird durch die Anbringung von mindestens fünf Thermoelementen entlang des Tanks überwacht.

Nach der Entzündung des Feuers muss ein definiertes Temperaturprofil, bestehend aus einer lokalen und einer globalen Feuerbelastung, nachgebildet werden (Abbildung 2.6). Die



**Abbildung 2.6.:** Vorgeschriebenes Temperaturprofil während der Feuersicherheitsprüfung eines Wasserstofftanks.

Fläche der lokalen Temperaturbelastung ist so zu wählen, dass diese möglichst weit vom TPRD entfernt ist. Die Längenausdehnung der Belastungsfläche beträgt  $250 \pm 50$  mm und soll den gesamten Tankdurchmesser umfassen. Die Temperatur für die lokale Befuerung wird durch eine kontinuierliche Temperaturerhöhung auf mindestens  $300$  °C innerhalb der ersten Minute und einen anschließenden Anstieg auf mindestens  $600$  °C bis zur dritten Minute eingestellt. Die Temperatur wird hierbei aus dem gleitenden Durchschnitt über eine Minute

ermittelt. Dieser Beflammungszustand wird für eine Zeitdauer von sieben Minuten gehalten, wobei die Temperatur nicht über  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  steigen darf.

Auf die lokale Befeuerng folgt eine globale Belastungsphase. Hierbei wird der gesamte Tank innerhalb von zwei Minuten auf eine Minimaltemperatur von  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebracht und anschließend bis zum Auslösen des TPRDs oder bis zum Versagen der Tankstruktur weiter unterfeuert. Die Temperatur darf hierbei  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht überschreiten.

Da ein Tankbersten während der Feuersicherheitsprüfung nicht ausgeschlossen werden kann, werden Brandversuche in der Regel auf freiem Feld durchgeführt. Um die Beeinflussung der Ergebnisse durch Witterungsbedingungen zu minimieren, wird ein Windschutz installiert.

Der Versuch gilt als bestanden, wenn der Tank mittels des TPRDs auf einen Innendruck unter  $1\text{ MPa}$  entlastet wird und kein strukturelles Versagen auftritt. Der Entlastungsvorgang muss kontinuierlich ablaufen. Beim Abblasen des Tankinhalts durch Leckagen darf die dabei erreichte Flammenlänge der externen Befeuerng nicht um mehr als  $0,5\text{ m}$  überschreiten.

Da die Brandversuche immer an einem mit TPRD ausgestatteten Tank durchgeführt werden, lassen sich, abgesehen von einer minimalen Feuerwiderstandszeit von rund 10 Minuten bei lokaler Temperaturbelastung, aus diesen Tests keine Rückschlüsse auf die intrinsische Feuerwiderstandsfähigkeit des Drucktanks ableiten. Um auch letztere zu messen, sind modifizierte Brandversuche ohne TPRD notwendig. Beispiele sind in der Literatur dokumentiert [27], [88], [64].



# 3. Fahrzeugbrände und Berstereignisse von Wasserstofftanks in der Literatur

Wie dargestellt, können Anforderungen an einen Wasserstofftank hinsichtlich Brandsicherheit für automobiler Anwendungen aus den Normen und Regulatorien R134 [81], GTR [80] und EC79 [35] entnommen werden (Kapitel 2.4). Die nun folgende Analyse von Brand-szenarien und -lasten aus der Literatur soll untersuchen, ob diese Anforderungen ausreichen. Die in der Literatur ermittelten Temperaturprofile dienen in dieser Arbeit als Grundlage für die Bestimmung von Temperaturschleppgeschwindigkeiten (Kapitel 3.1) und, hierauf aufbauend, der Formulierung von zusätzlichen Anforderungen an den Wasserstofftank. Sie bestimmen die Parameter für die Versuchsserien in dieser Arbeit.

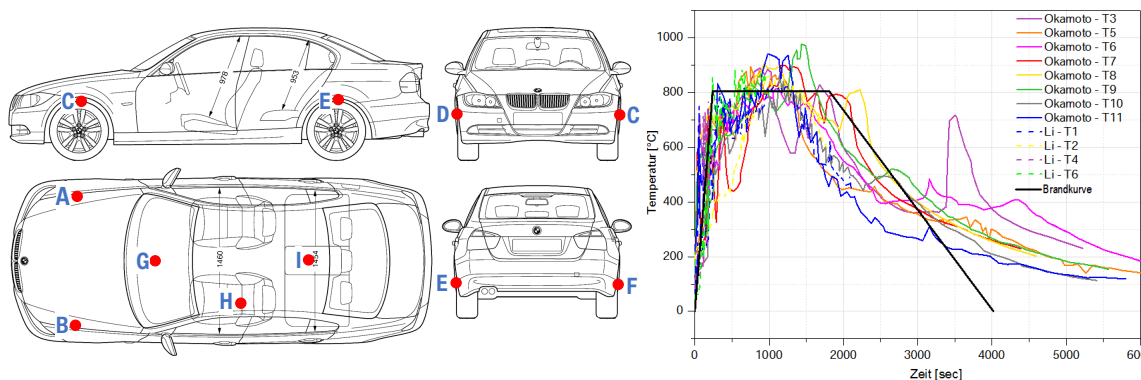
Zudem wird in Kapitel 3.2 durch die Recherche zu Berstereignissen aufgrund einer Feuerbelastung eine Literaturlage zum Datenabgleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen angelegt.

## 3.1. Brandlasten bei Fahrzeugbränden

Für die Ermittlung der Brandlasten bei Fahrzeugbränden werden Versuche von Li et al. [52] und Okamoto et al. [59] analysiert. Ausgehend von einer kritischen Temperatur von 300 °C, ab der das Harz der CFK-Tankwandung pyrolysiert und somit die Behälterfestigkeit abnimmt, wird in dieser Arbeit die Temperaturschleppgeschwindigkeit  $v$  ermittelt. Diese ist als Zeitdauer definiert, die eine Temperatur von 300 °C benötigt um eine definierte Distanz im Fahrzeug zurückzulegen. Es wird ausschließlich die Temperaturentwicklung im Fußbodenbereich der Fahrgastzelle, im Motorraum und im Unterbodenbereich des Fahrzeugs berücksichtigt, da die Anbringung des Wasserstofftanks in der Regel im unteren Bereich des Fahrzeugs erfolgt. Die maximale Temperatur  $T_{max}$ , die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v$  sowie die Branddauer  $t_{Brand}$  sind für verschiedene Brandszenarien in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die verglichenen Positionen im Fahrzeug sind Abbildung 3.1 links zu entnehmen.

**Tabelle 3.1.:** Auftretende Brandlasten während eines Fahrzeugbrands. Analyse der Fahrzeugbrände von Li et al. [52] und Okamoto et al. [59] hinsichtlich der auftretenden Temperaturprofile, Temperaturschleppgeschwindigkeiten und der Branddauer.

Bezeichnung	Entzündungsort	$T_{max}$ [°C]	$v$ [m/min]	$t_{Brand}$ [min]	Quelle
V1: A→B	Motorraum	860	0.18	35	[52]
V1: D→F	Motorraum	820	0.14	35	[52]
V1: G→H	Motorraum	890	0.43	35	[52]
V1: G→I	Motorraum	870	0.20	35	[52]
V2: F→E	Reifen hinten rechts	890	0.06	100	[59]
V2: F→D	Reifen hinten rechts	890	0.06	100	[59]
V2: F→C	Reifen hinten rechts	890 <td 0.06	100	[59]	
V3: C→D	Reifen vorne rechts	870	0.33	90	[59]
V3: C→F	Reifen vorne rechts	870	0.04	90	[59]
V3: C→E	Reifen vorne rechts	870	0.07	90	[59]
V4: F→E	Rücksitz	940	0.58	80	[59]
V4: F→D	Rücksitz	870	0.44	80	[59]
V4: F→C	Rücksitz	980	0.27	80	[59]



**Abbildung 3.1.:** Links: Messpunkte für die Bestimmung von Brandlasten im Fahrzeug. Rechts: Temperaturprofile und Brandkurve für einen Fahrzeugbrand.



Ermittelt man die Maximaltemperatur aus den von Li et al. [52] und Okamoto et al. [59] untersuchten Fahrzeugbränden, ergibt sich ein Durchschnittswert von  $895 \pm 40$  °C. Dieser wird jedoch nur für eine kurze Zeitspanne erreicht. Aus der Kurvenschar der Temperaturverläufe lässt sich eine allgemeine Temperaturkurve für einen Fahrzeugbrand ermitteln (Abbildung 3.1, rechts). Nach der Entzündung steigt die Temperatur in den ersten vier Minuten auf 800 °C, was einer Temperaturerhöhung von  $200$  °C/min entspricht. Das Temperaturplateau von 800 °C wird anschließend für 26 Minuten gehalten, bevor das Feuer langsam erlischt und die Abkühlphase beginnt. Dieses Temperaturprofil dient als Ausgangspunkt für die Bestimmung der Versuchsparameter in den Kapiteln 4.1 und 4.2: Die Feuertemperatur in den Versuchen dieser Dissertation wird, wie in den Fahrzeugbränden beobachtet, auf 800 °C festgelegt.

Die berechnete minimale Ausbreitungsgeschwindigkeit beträgt  $0,04$  m/min, im Mittel erhält man  $0,22 \pm 0,18$  m/min. Betrachtet man einen Wasserstofftank im Automobil, so ist von einer Tanklänge von bis zu zwei Metern auszugehen. Diese Tanks müssen nach Norm mit einem TPRD pro Tankende ausgestattet sein. Die maximale Strecke, die das Feuer bis zu einem TPRD zurücklegen muss, beträgt somit einen Meter. Bei einer minimalen Temperaturexbreitungsgeschwindigkeit von  $0,04$  m/min benötigt das Feuer somit 25 min, bis das TPRD den Brand detektieren und die Entlastung auslösen kann. Dies ist die Mindestfeuerwiderstandszeit, die jeder Tank ohne Sicherheitseinrichtung aushalten sollte.

Die maximale Branddauer kann beim Versuch von Li et al. [52] nicht bestimmt werden, da das Feuer nach 35 min gelöscht wurde. Bei Okamoto et al. [59] sind die Fahrzeuge innerhalb von 80 bis 100 Minuten komplett ausgebrannt.

Aufgrund der geringen Zahl an Wasserstofffahrzeugen auf der Straße gibt es noch kaum Berichte über deren Brandverhalten. Die Gefahren, die ein Fahrzeugbrand für Fahrzeuge mit CFK-verstärkten Drucktanks zur Speicherung des Treibstoffs birgt, werden deutlich anhand des in der Einleitung dieser Arbeit zitierten Experiments von Zahlosh et al. [88] sowie der folgenden zwei Dokumentationen über feuerbedingte Berstereignisse mit Erdgasfahrzeugen.

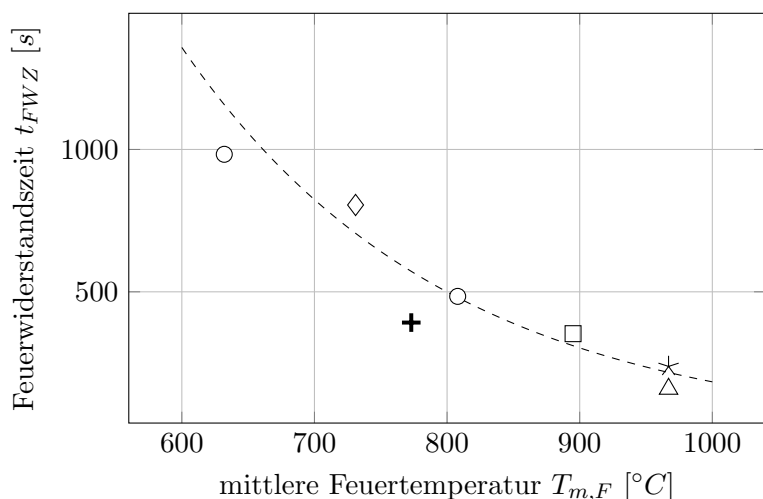
Bei einem Vorfall aus dem Jahr 2002 ist ein strukturelles Versagen eines CNG Tanks, verbaut in einem Ford Crown Victoria, während eines Fahrgastinnenraumbrands aufgetreten. Die Druckentlastungseinrichtung hat hierbei das Feuer nicht detektiert, wodurch die notwendige Tankentlastung ausblieb. Im Jahr 2007 kam es zu einem weiteren Berstereignis, nachdem ein Brandstifter mehrere Fahrzeuge auf einem Parkplatz angezündet hat. Der Typ IV CNG Tank im Honda Civic explodierte während der Löscharbeiten, Fragmente schleuderten bis zu 30 m weit [87].

Die Beobachtungen bei Fahrzeugbränden sollen in 3.2 durch in der Literatur beschriebene Versuchsserien mit Unterfeuerung von Wasserstoffdrucktanks ergänzt und die festgestellten Feuerwiderstandszeiten in einer Übersicht zusammengefasst werden.

### 3.2. Feuerwiderstandszeiten von Wasserstoffdrucktanks

Einzelne Forschungsprojekte, zum Beispiel FireComp [16], befassten sich mit der Brandsicherheit von Wasserstofftanks und liefern erste Anhaltspunkte für die zu erwartenden Feuerwiderstandszeiten bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten. Die Tabelle A.2 im Anhang A stellt Tankgröße  $V_{Tank}$ , Tankinnendruck zu Versuchsbeginn  $p_s$ , Feuerart, Feuerwiderstandszeit  $t_{FWZ}$ , mittlere Feuertemperatur  $T_{m,F}$ , sowie das Versagensverhalten zusammen. Da sich diese Arbeit auf die Untersuchung von Typ-4-Tanks beschränkt, enthält die Auflistung ausschließlich Ergebnisse aus Brandversuchen mit Behältern dieser Bauart.

Je nach Tankgeometrie, -innendruck und Versuchsbedingungen variieren die Feuerwiderstandszeiten zwischen 2,65 min und 16,38 min. Für Tanks mit einem Sicherheitsfaktor von 2,25, die bei einem Innendruck von 700 bar getestet wurden, sind die Ergebnisse in Abbildung 3.2 zusammengefasst. Hieraus ist ersichtlich, dass die Feuerwiderstandszeit mit steigender



○ Makarov [54] - 36 L ◇ Tamura [73] - 37 L □ Bustamante [27] - 100 L  
 ☆ Halm [40] - 36 L △ Blanc-Vennet [24] - 19 L + Ruban [64] - 36 L

**Abbildung 3.2.:** Feuerwiderstandszeiten von verschiedenen Wasserstofftanks mit Sicherheitsfaktor 2,25 und 700 bar Innendruck.

mittlerer Feuertemperatur abnimmt. Die Abhängigkeit von mittlerer Feuertemperatur  $T_{m,F}$  und Berstzeitpunkt  $t_{FWZ}$  lässt sich mit der Exponentialfunktion

$$t_{FWZ} = 27283 \cdot e^{-0,005 \cdot T_{m,F}} \quad (3.1)$$

beschreiben. Das Volumen des Tanks scheint hierbei keinen entscheidenden Einfluss auf die Feuerwiderstandszeit zu besitzen. Alle Versuche bei einem Innendruck von 700 bar enden mit einem strukturellen Versagen des Tanks und führen zu einer Druckwelle, Trümmerflug und einem Feuerball (Abbildung 3.3).



**Abbildung 3.3.:** Links: Tankfragment nach Behälterbersten. Rechts: Feuerball verursacht durch Behälterbersten [88].

Als Ursachen für das Behälterbersten werden in der Literatur folgende Phänomene diskutiert: Bei der Feuerbelastung des Tanks degradiert die CFK-Wandung ab einer materialspezifischen Zersetzungstemperatur. Für Carbonfaser-Epoxidharz-Verbunde liegt diese bei etwa  $350\text{ °C}$  [40]. Degradierete Bereiche tragen nicht mehr zur Festigkeit der Struktur bei und können deshalb im fortgeschrittenen Stadium zum Bersten des Tanks führen [27]. Da in der Literatur detaillierte Untersuchungen zu Einflussfaktoren auf die Degradationsmechanismen fehlen, widmet sich diese Arbeit deren Identifikation (Kapitel 5.1 und 5.2).

Wird der Tankinnendruck reduziert, verlängert sich die Feuerwiderstandszeit bis hin zu einem tankspezifischen Grenzwert, ab dem kein Tankbersten, sondern lediglich Leckagen auftreten. Diese ermöglichen die Entlastung des Tanks über die Wandung ohne das Gefahrenpotential eines katastrophalen Versagens. Der Tank bleibt hierbei erhalten, weist jedoch über die gesamte CFK-Wandung verteilte Undichtigkeiten auf (Abbildung 3.4).

Bustamante-Valencia et al. [27] stellen folgende Hypothese zur Leckagenbildung auf: Bei der Unterfeuerung von Tanks mit polymerem Liner wird bei geringem Fülldruck die



**Abbildung 3.4.:** Tankzustand nach Entlastung des Tanks durch Leckagebildung [64].

Linerschmelztemperatur in Folge der Wärmeleitung durch die CFK-Wandung erreicht, bevor das CFK und somit die Festigkeit so weit degradiert ist, dass ein Tankbersten auftritt. Diese Hypothese von Bustamante-Valencia et al. [27] wird in dieser Arbeit aufgegriffen und der Tankzustand, der ein Linerschmelzen ermöglicht, wird in Kapitel 5.3 analysiert.

Die Integration von Brandschutzmaßnahmen, zum Beispiel die Verwendung eines Brandschutzlacks, kann zu einer erheblichen Verlängerung der Feuerwiderstandszeit führen. Makarov et al. [54] haben hierzu eine globale Unterfeuerung von 36 L-Tanks, mit jeweils 700 bar Innendruck, untersucht (Tabelle 3.2). Durch Aufbringen von 7 mm Brandschutzlack kann der

**Tabelle 3.2.:** Feuerwiderstandszeiten von Typ 4 Wasserstofftanks mit Brandschutz aufgrund einer Feuerbelastung, ermittelt in Versuchen von Makarov et al. [54].

Brandschutz	$T_{m,F}$ [°C]	$t_{FWZ}$ [s]	Versagensart	Quelle
Intumeszierender Lack (7 mm)	808	3605	Bersten	[54]
Intumeszierender Lack (20 mm)	808	6695	Versuch gestoppt	[54]
Metallhülle	808	3611	Bersten	[54]

Berstzeitpunkt von 8 min auf über eine Stunde verzögert werden. Werden 20 mm Lack auf den Tank appliziert, verlängert sich die Feuerwiderstandszeit auf über zwei Stunden, der Versuch

wurde von Makarov et al. [54] zu diesem Zeitpunkt gestoppt. Die Verbesserung der Feuerwiderstandszeit durch die Anbringung einer Metallhülle liegt in der gleichen Größenordnung wie der 7 mm Brandschutzlack.

Zusammenfassend lässt sich aus der Literaturrecherche festhalten, dass die thermische Schädigung und somit die Festigkeitsabnahme bei einem mit 700 bar gefüllten Wasserstofftank je nach Brandbelastung innerhalb von drei bis durchschnittlich acht Minuten so stark fortgeschritten ist, dass ein Behälterbersten eintritt. Durch Aufbringen von Brandschutzmaterialien kann dieses Ereignis erheblich verzögert werden. Die Mechanismen, die hierbei zum Tragen kommen, werden in Kapitel 4.1 und 4.2 untersucht.

### 3.3. Anforderungen an einen Wasserstoffdrucktank

Aus der Analyse von Literaturbeispielen ergeben sich nach heutigem Stand tatsächlich entscheidende zusätzliche, verschärfende Brandanforderungen an Wasserstofftanks in automobilen Anwendungen: Aufgrund der minimalen Temperatúrausbreitungsgeschwindigkeit von  $0,04 \text{ m/min}$  ergibt sich für die Mindestfeuerwiderstandszeit 25 min. Diese muss ohne Einsatz von TPRDs gewährleistet sein.

In der Literatur untersuchte Tanksysteme ohne zusätzlichen Brandschutz können diese Anforderung derzeit nicht erfüllen (Tabelle A.2). Um Verbesserungen der Systeme zu erzielen, ist in einem ersten Schritt eine detaillierte Analyse der Prozesse bei der Feuerbelastung von CFK-verstärkten Drucktanks notwendig.

Für die Experimente in dieser Dissertation ergeben sich aus der Literaturlauswertung folgende Versuchsbedingungen: Die Temperaturbelastungskurve setzt sich aus den drei Abschnitten Aufheiz-, Halte- und Abkühlphase zusammen. Die Feuertemperatur während der Haltephase muss  $800 \text{ °C}$  erreichen. Für Versuche an Probekörpern wird die maximale Belastungsdauer auf zwölf Minuten festgelegt, da in der Regel die Tanks vor diesem Zeitpunkt versagen. Die Analyse der auftretenden Phänomene bei der Feuerbelastung von CFK, die zu einer Festigkeitsreduktion führen, können dadurch umfassend analysiert werden.



# 4. Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von CFK-verstärkten Hochdrucktanks

In Normen und in der Literatur sind zahlreiche Versuche zum einen zur Untersuchung der Festigkeit von CFK-Proben und zum anderen zur Charakterisierung des Brandverhaltens beschrieben [6],[28],[3],[13]. Allerdings fehlen in der Literatur Analysemethoden, mit denen das Materialverhalten von Proben unter simultaner mechanischer und thermischer Belastung untersucht werden können. Dies ist für die Charakterisierung des Brand- und Versagensverhaltens von CFK-verstärkten Drucktanks unter hohem Innendruck unerlässlich. Daher werden in Kapitel 4 sowohl experimentelle (Kapitel 4.1 bis 4.3) als auch numerische (Kapitel 4.5) Methoden zur vollumfänglichen Untersuchung des Tankverhaltens entwickelt und validiert. Bei den Experimenten wird zwischen Versuchen an Probekörpern (Kapitel 4.1) und an Wasserstofftanks (Kapitel 4.2 und 4.3) unterschieden. Zudem wird ein Versuchsaufbau zur qualitativen Einordnung von Brandschutzmaterialien vorgestellt (Kapitel 4.4).

## 4.1. Experimentelle Analysen an CFK-Probekörpern

Zunächst ist es notwendig die CFK-Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur zu bestimmen (Kapiteln 4.1.1), um das Materialverhalten während einer Temperaturbelastung beschreiben zu können. Auf die Brandparameter des CFK-Materials mittels Cone-Kalorimetrie wird in Kapitel 4.1.2 separat eingegangen. Beide Kapitel enthalten Versuchsanordnungen, die nach Norm durchgeführt werden. Um die simultane thermische und mechanische Belastung an Probekörpern abzubilden, wird eine neue Methode bestehend aus einer Temperaturbelastung, kombiniert mit Zug- beziehungsweise Biegeversuchen entwickelt (Kapitel 4.1.3).

### 4.1.1. Bestimmung von temperaturabhängigen CFK-Eigenschaften

Für die Interpretation der Versuchsergebnisse sowie für die späteren numerischen Analysen (Kapitel 4.5.1) werden die temperaturabhängigen CFK-Eigenschaften bestimmt. Wichtige Parameter sind dabei Dichte, Faservolumengehalt (FVG), Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität, Glasübergangstemperatur und Reaktionskinetik.

Da sich diese Eigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur und Verkohlungsgrad ändern, gilt es, diese Parameter nicht nur für das Ursprungsmaterial, sondern auch für den verkohlten Zustand zu bestimmen. Mittels der Mischungsregel werden dann die entsprechenden Materialeigenschaften in den verschiedenen Verbrennungszuständen berechnet (Kapitel 2.2.2).

Durch die thermogravimetrische Analyse (TGA) lassen sich die Parameter der Zersetzungsreaktion, nämlich Aktivierungsenergie  $E_{A,i}$ , präexponentieller Faktor  $A_i$  und Reaktionsordnung  $n_i$  bestimmen (Tabelle 4.1). Die TGA wird nach Norm DIN EN ISO 11358 [2]

**Tabelle 4.1.:** Übersicht über die Verfahren zur Materialcharakterisierung und den daraus erhaltenen Eigenschaften.

Analyseverfahren	Materialeigenschaft	Formelzeichen
Thermogravimetrische Analyse (TGA)	Reaktionskinetik	$E_{A,i}; A_i; n_i$
Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	Wärmekapazität;	$c_p$
	Zersetzungsenergie	$Q_i$
Laser Flash Analyse (LFA)	Wärmeleitfähigkeit	$k$

mit der Thermowaage TG 209 F1 Libra<sup>®</sup> der Firma Netzsch durchgeführt. Für die Heizraten werden für CFK-Proben 5; 10; 20 und 50 °C/min, für die Analyse von Reinharzproben 2,5; 5; 10 und 15 °C/min zur Erlangung einer genaueren Auflösung verwendet. Als Prüfatmosfera wird Stickstoff zur Analyse der Zersetzung unter inerten Bedingungen beziehungsweise Luft zur Untersuchung der oxidativen Vorgänge verwendet.

Die Analyse der Wärmekapazität  $c_p$  und der Zersetzungsenergie  $Q_i$  erfolgen über eine dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) nach Norm DIN EN ISO 11357 [1]. Hierfür wird das Gerät DSC 204 F1 Phoenix<sup>®</sup> der Firma Netzsch eingesetzt.



#### 4. Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von CFK-verstärkten Hochdrucktanks

Als weiterer Parameter wird die Wärmeleitfähigkeit  $k$  benötigt, die mit Hilfe der Laser Flash Analyse (LFA) nach Norm DIN EN ISO 22007-4 [5] mittels der LFA 467 Hyperflash<sup>®</sup> der Firma Netzsch ermittelt werden kann.

Für genauere Informationen zu den jeweiligen Testverfahren und der Vorgehensweise wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [2], [1], [5].

##### 4.1.2. Cone-Kalorimetrie zur Bestimmung von Brandparametern

Zur Bestimmung des Brandverhaltens eines Materials bei einer definierten Strahlungsbelastung, wird eine Cone-Kalorimetrie durchgeführt. Mit Hilfe dieses Analyseverfahrens können Materialien qualitativ und quantitativ hinsichtlich ihrer Brandeigenschaften verglichen werden.

Der Test ist in der Norm ISO 5660-1:2015 [13] definiert und basiert auf dem Prinzip des Sauerstoffverbrauchs. Bei der vollständigen Oxidation wird pro aufgenommenem Luftäquivalent eine definierte Wärmemenge von etwa 13100 kJ pro Kilogramm Sauerstoff freigesetzt [13]. Aufgrund dieses Zusammenhangs ist die Bestimmung der bei der Verbrennung eines Materials benötigten Energie möglich.

Bei diesem Experiment wird in eine  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  große Probe (Abbildung 4.1, links) mittels eines konusförmigen Heizstrahlers eine konstante Energiemenge eingebracht, woraufhin sich Zersetzungsgase an der Probenoberfläche ansammeln. Bei Entzündung durch

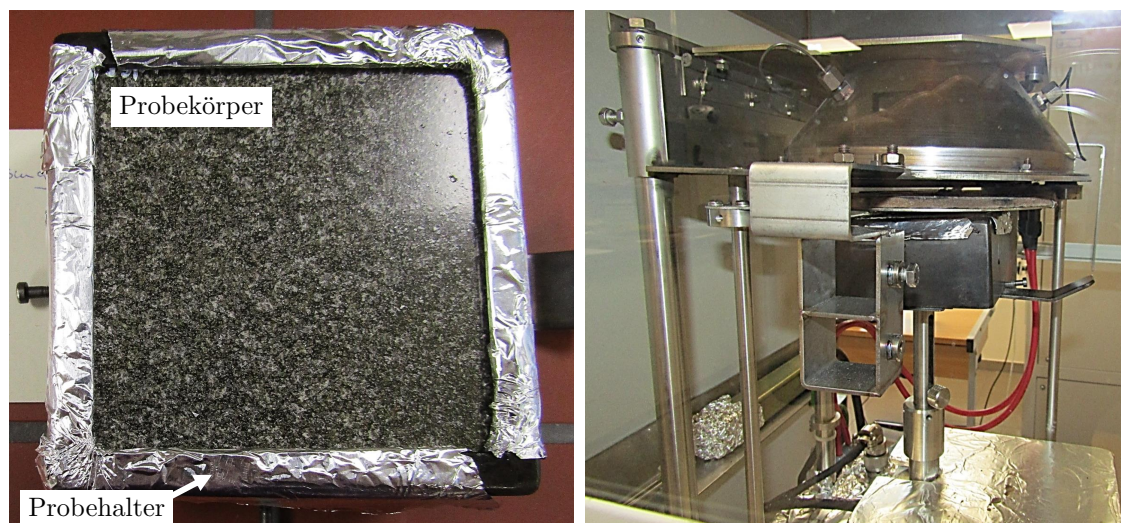


Abbildung 4.1.: Probengeometrie und Aufbau der Cone-Kalorimetrie.

einen elektrischen Funken brennt die Probe, bis die Flamme auf natürliche Weise erlischt. Die Sauerstoffkonzentration sowie die Menge an entstandenen Verbrennungsgasen werden in

der nachgeschalteten Analyseeinheit bestimmt [29]. Der Aufbau ist in Abbildung 4.1, rechts dargestellt.

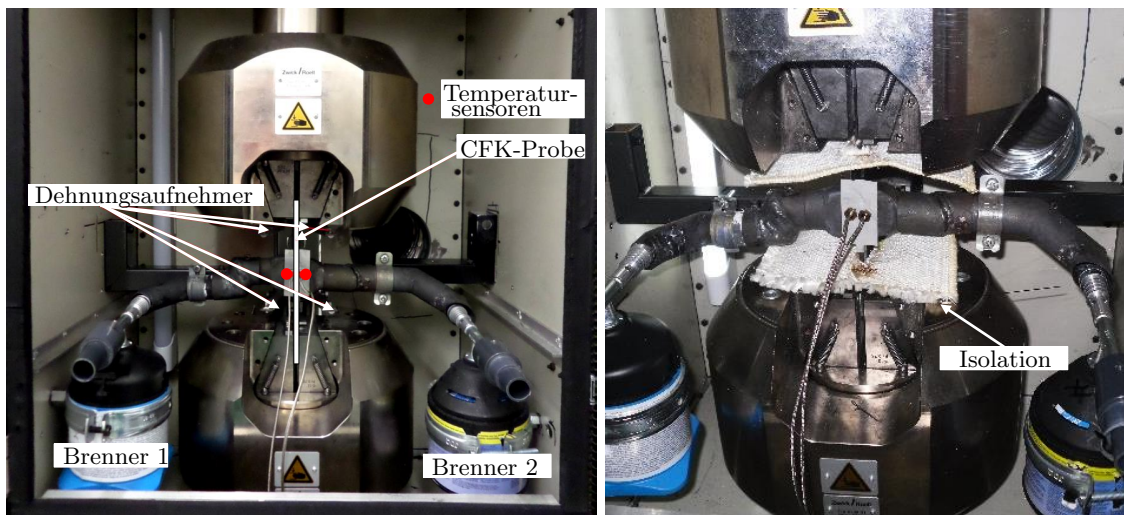
Aus den gewonnenen Messdaten können unter anderem die maximale und durchschnittliche Wärmefreisetzungsrate (HRR), der maximale Durchschnittswert der Wärmeemission (MARHE), der Entzündungszeitpunkt, die flächenbezogene Masseverlustrate, die mittlere effektive Verbrennungswärme sowie die Rauchentwicklung ermittelt werden [13].

Für die Cone-Kalorimetrie werden Probekörper der Größe  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times \text{Probenstärke}$  horizontal gelagert und mit einem konstanten Wärmestrom von  $25\text{ kW/m}^2$ ,  $50\text{ kW/m}^2$  beziehungsweise  $75\text{ kW/m}^2$  zur Simulation von kleinen, mittleren und großen Bränden belastet. Bevor die Messungen mit dem Cone-Kalorimeter der Firma Fire Testing Technology durchgeführt werden, findet eine Lagerung der Proben für 24 Stunden statt, um diese auf einen vergleichbaren Anfangszustand zu bringen.

#### 4.1.3. Zug- und Biegeversuche an temperaturbelasteten Probekörpern

Die Versuche in den vorherigen Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 zielen darauf ab die thermophysikalischen Eigenschaften der Materialien vor, während und nach einer thermischen Belastung zu erfassen. Die Analyse der mechanischen Kennwerte erfolgt über Zug- und Biegeversuche an temperaturbelasteten CFK-Probekörpern. Die Zugversuche werden in Anlehnung an die Europäische Norm EN ISO 527-4:1997 [6] für die Bestimmung der Zugeigenschaften parallel zur Faserrichtung von unidirektionalen Laminaten durchgeführt. Die Biegeversuche orientieren sich an der Norm DIN EN ISO 14125:2011 [3]. Sowohl für die Zug- als auch Biegeversuche wird die Materialprüfmaschine Z250 der Firma Zwick/Roell verwendet.

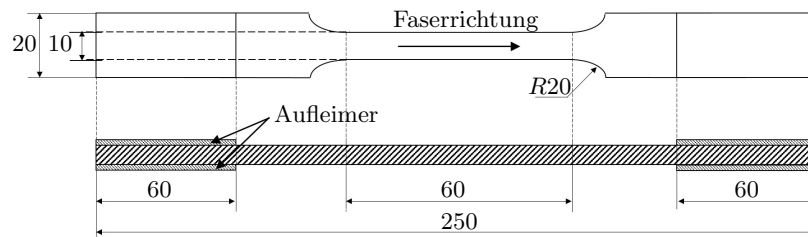
Um der Tatsache gerecht zu werden, dass bei der Unterfeuerung eines Drucktanks sowohl die Feuerbelastung als auch der Innendruck auf das Material wirken, wird für diese Arbeit ein spezieller Versuchsaufbau entwickelt, der eine simultane mechanische und thermische Belastung der CFK-Proben ermöglicht. Die Temperaturbelastung wird über einen Propanbrenner realisiert (Abbildung 4.2). Hierbei kann eine ein- oder zweiseitige thermische Belastung der Probe erfolgen. Das heiße Gas wird durch Rohrleitungen an die Probe herangeführt. Durch die begrenzte Öffnung der Rohrleitung wird die Beflammung einer definierten Fläche, mittig von der Zugprobe, garantiert. Der Einspannbereich wird dadurch vor einer thermischen Schädigung geschützt, was die Durchführung der Zugprüfung gewährleistet. Bei der Befuerung wird der direkte Kontakt der Probe mit der Flamme vermieden, um die Selbstentzündung des CFK und einen unkontrollierbaren Wärmeeintrag zu verhindern. Stattdessen wird ausschließlich



**Abbildung 4.2.:** Versuchsaufbau für eine gekoppelte mechanische und thermische Belastung von CFK-Probekörpern.

das heiße Verbrennungsgas auf die Probe gelenkt. Zwei Temperatursensoren auf jeder Probenseite überwachen die Temperaturentwicklung. Zusätzlich ermitteln Dehnungsaufnehmer die Probendehnung während der mechanischen Belastung. Isolationsmaterial schützt sie vor einem direkten Wärmeeintrag durch den Propanbrenner. Aus Sicherheitsgründen befindet sich der gesamte Versuchsaufbau in einer geschlossenen Versuchskammer mit Absaugung, die Verbrennungsgase und eventuell entstehende Faserfragmente aus der Umgebungsluft entfernt.

Als Probekörper werden Platten- und Ringproben verwendet. Da, wie in Kapitel 2.1 erläutert, die Fasern der Umfangslagen im zylindrischen Teil des Tanks hauptsächlich auf Zug beansprucht werden, soll dieser Belastungszustand mittels unidirektional (UD) gewickelter Proben nachgebildet werden. Hierfür werden Plattenproben aus einer  $300 \times 300 \times 4 \text{ mm}^3$  UD-Platte in  $0^\circ$ -Richtung entnommen (Abbildung 4.3).

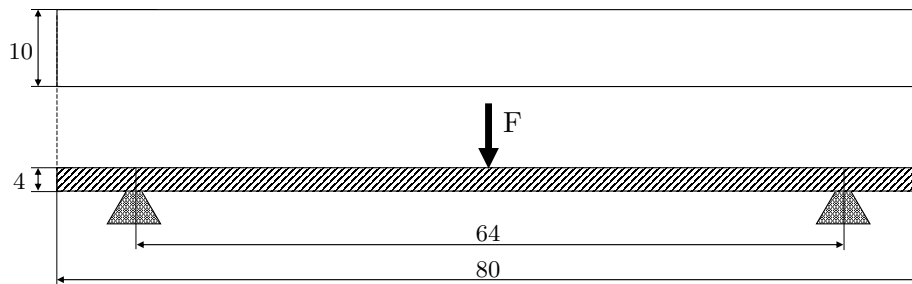


**Abbildung 4.3.:** Probengeometrie für Zugprüfungen an CFK-Plattenproben. Alle Größenangaben sind in Millimetern angegeben.

Da der Tank neben Umfangs- auch Helixlagen enthält, treten neben Zug- auch Scherkräfte auf. Deren Einfluss wird durch zusätzliche Plattenproben mit einem Wickelwinkel von  $\pm 45^\circ$  ermittelt.

#### 4. Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von CFK-verstärkten Hochdrucktanks

Für die Biegeversuche wird der in Abbildung 4.4 gezeigte Aufbau verwendet. Hierbei erfolgt die thermische und mechanische Belastung sequenziell. Die mechanische Beanspru-



**Abbildung 4.4.:** Probengeometrie für Biegeprüfungen an CFK-Plattenproben. Alle Größenangaben sind in Millimetern angegeben.

chung des Laminats erfolgt auf der Probenunterseite auf Zug, auf der -oberseite auf Druck. Zusätzlich werden Scherspannungen längs zur Laminatenebene in die Probe eingebracht.

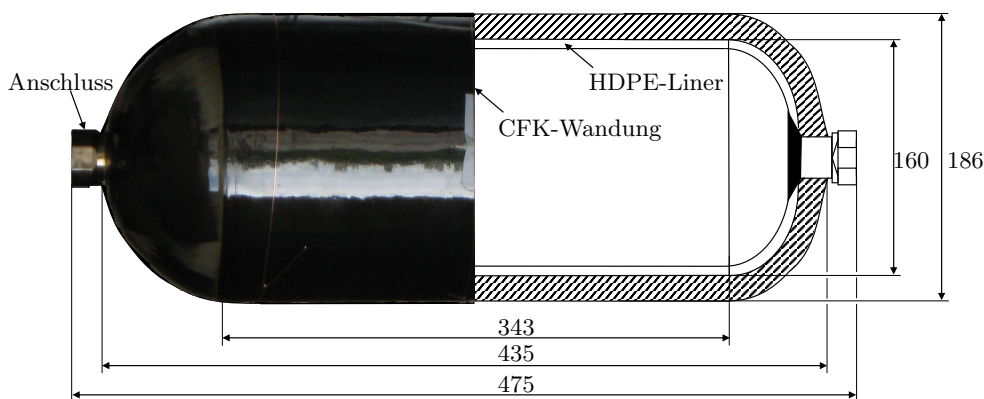
Durch die verschiedenen Versuchskonfigurationen werden in dieser Dissertation Daten zur mechanischen Restfestigkeit von CFK-Proben unter Feuerbelastung erfasst und der Einfluss mechanischer Belastungszustände analysiert.

## 4.2. Experimentelle Analysen an Tankprototypen

Um die Übertragbarkeit der Versuche an CFK-Probekörpern auf Tanksysteme zu analysieren, werden im Anschluss Tankprototypen getestet. Deren Geometrie sowie die eingesetzten Materialien werden in Kapitel 4.2.1 vorgestellt. Da für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse eine gleichbleibende Tankqualität notwendig ist, präsentiert Kapitel 4.2.2 Methoden zur Qualitätskontrolle. Abschließend werden der Versuchsaufbau, die Durchführung sowie die Reproduzierbarkeit der Brandversuche (Kapitel 4.2.3 und Kapitel 4.2.4) aufgezeigt.

### 4.2.1. Geometrie und Materialien von CFK-verstärkten Wasserstofftankprototypen

Als Untersuchungsobjekt wird der in Abbildung 4.5 dargestellte 7,5 L-Wasserstofftank mit einem HDPE-Liner eingesetzt. Der für die Tests eingesetzte Prototyp weist die in Abbildung 4.5 verzeichneten Abmessungen auf.



**Abbildung 4.5.:** Abmessungen des 7,5 L-Wasserstofftankprototypen. Alle Größenangaben sind in Millimetern angegeben.

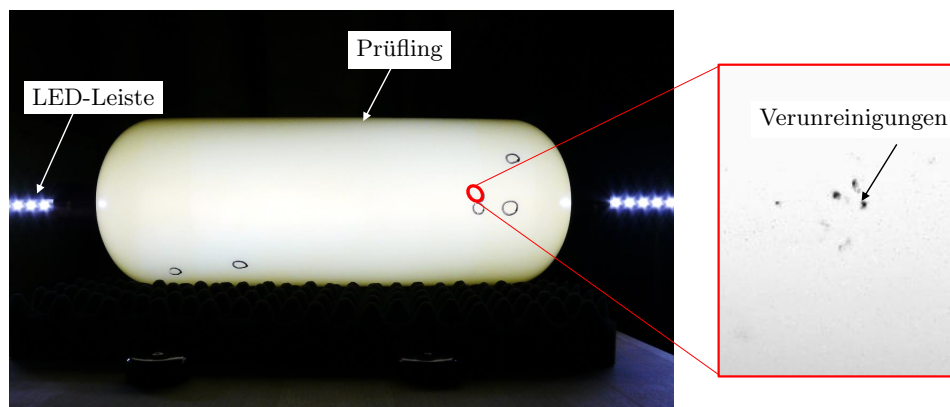
Der Prototyp besitzt an jedem Tankende einen Anschluss für die Befüllung sowie die Einbringung von Sensorik. Die Anschlüsse sind aus dem Stahl SAE4140 J404 gefertigt und nicht für den dauerhaften Kontakt mit Wasserstoff ausgelegt. Der Liner wird mittels des „roto-molding“-Verfahrens hergestellt. Die umgebende CFK-Wandung ist mit einem Sicherheitsfaktor von 2,25 auf den Nennbetriebsdruck ausgelegt und wird durch das Nasswickelverfahren mit der Kohlenstofffaser Toray T700SC-24k-50C und dem Epoxidharz *EPIKOTE Resin 828LVEL*, dem Härter *EPIKURE curing Agent 866* und dem Beschleuniger *EPIKURE Catalyst 201* gefertigt. Das System wird im folgenden als T700/Epikote bezeichnet. Das

Bisphenol-A-Harz wird anhydridisch gehärtet, wobei zunächst ein Temperaturanstieg von ca. 60 °C auf 125 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min erfolgt. Die 125 °C werden anschließend für vier Stunden gehalten, bevor die Abkühlphase auf Raumtemperatur beginnt.

##### 4.2.2. Analysemethoden zur Bestimmung der Tankqualität

Um eine gleichbleibende Qualität der Tanks und damit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wird den Versuchen durchwegs eine Qualitätskontrolle vorgeschaltet. Hierbei kommen zerstörungsfreie Analysen, wie eine Lichtprüfung des Liners, eine Ultraschallanalyse der CFK-Wand sowie eine computertomographische (CT) Analyse des gesamten Tanks, zum Einsatz. Als zerstörende Prüfung zur Testung der Produktionschargen werden zudem Berstversuche durchgeführt.

Die Lichtprüfung dient ausschließlich der Analyse des Liners. In dem lichtdurchlässigen Material manifestieren sich Verunreinigungen und Lufteinschlüsse durch dunkle Stellen im Bauteil (Abbildung 4.6). Für die Lichtprüfung wird eine LED-Leiste durch die Tankanschlüsse



**Abbildung 4.6.:** Aufbau zur Lichtprüfung von Linern (links) und die Darstellung von Verunreinigung im Linermaterial (rechts).

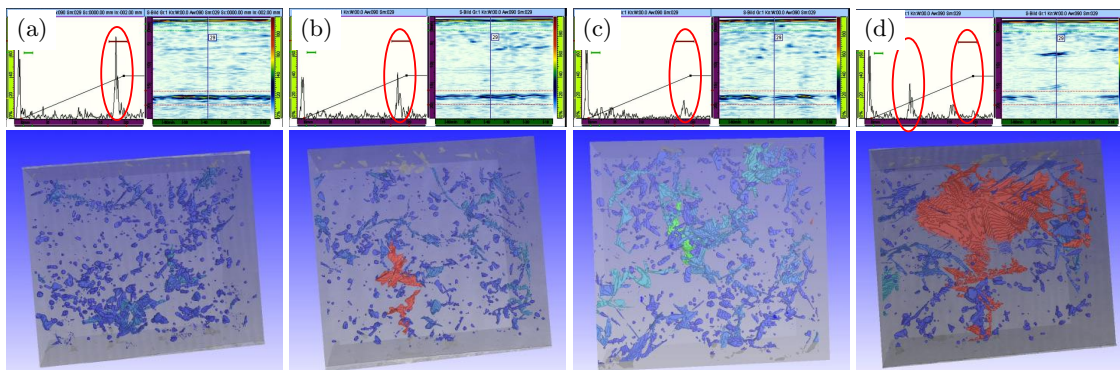
in das Innere eingebracht. Fehlstellen können dadurch detektiert und fotografisch dokumentiert werden. Diese Analysemethode ist kosten- und zeitgünstig und ist für eine Vorsortierung der Liner zu empfehlen.

Mittels der Ultraschallanalyse kann ausschließlich die CFK-Wandung geprüft werden, da sich zwischen Liner und CFK bei einem unbedrückten Tank ein Luftspalt befindet. Als Prüfgerät wird ein Omniscan MX mit dem Prüfkopf Olympus 5L64NW1 5Mhz verwendet. Um Fehlstellen im CFK detektieren und identifizieren zu können, sind Referenzproben ohne und mit definierten Fehlstellen notwendig. Die jeweiligen Referenzsignale, die mittels Ultraschall



#### 4. Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von CFK-verstärkten Hochdrucktanks

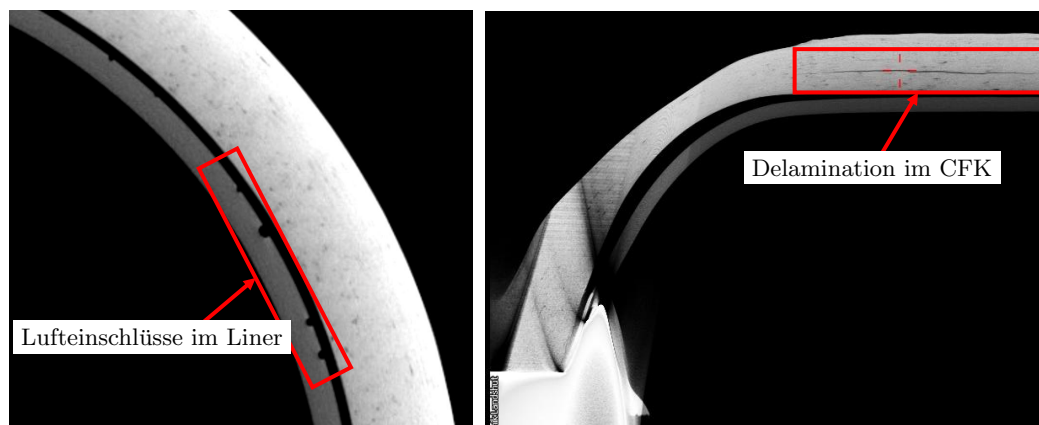
detektiert werden, sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Diese Methode ist zeit- und kostenspa-



**Abbildung 4.7.:** Referenzproben und Ultraschallsignale für die Identifikation von Fehlstellen im CFK. (a): Referenzprobe ohne Fehlstelle, (b): Rückwandschwächung um 50% (-6dB), (c): Rückwandschwächung um 75% (-12dB) und (d): Delamination im CFK.

rend, beschränkt sich jedoch auf eine rein qualitative Aussage, da eine Quantifizierung der Poren und Fehlstellen aufwendig wäre. Die Methode empfiehlt sich für eine Vorsortierung der Tanks nach CFK-Qualität.

Als dritte zerstörungsfreie Prüfung wird eine CT-Analyse an den Tanks durchgeführt. Diese ermöglicht die ganzheitliche Untersuchung des Tanks, ist allerdings mit einem erheblichen Kosten- und Zeitaufwand verbunden. Durch die Anwendung eines „Fastscans“ im Gegensatz zu einem „Flächenscan“ kann die Prüfdauer ohne Vorbereitung von etwa neun Stunden auf circa zehn Minuten verkürzt werden. Fehlstellen im Liner, wie Lufteinschlüsse, und im CFK, wie Delaminationen, können mit dieser Analyse detektiert werden (Abbildung 4.8). Dieses

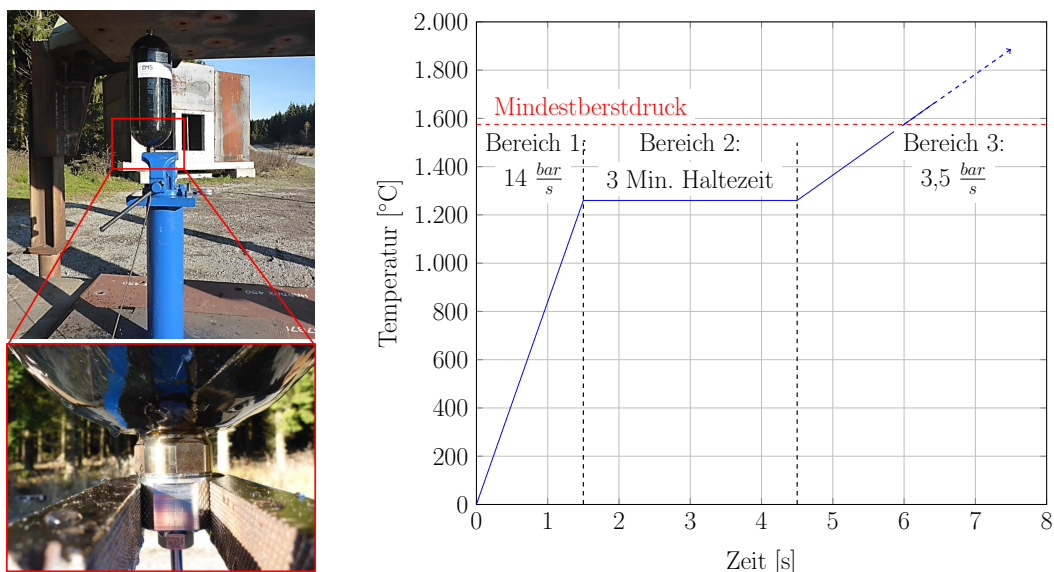


**Abbildung 4.8.:** Fehlstellen im Liner und CFK, ermittelt durch CT-Analyse.

Analyseverfahren ist nur bei geringer Stückzahl ausgewählter Tanks geeignet.

#### 4. Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von CFK-verstärkten Hochdrucktanks

Eine weitere Qualitätsprüfung für Drucktanks ist die hydraulische Berstprüfung nach R134 [81]. Hierbei wird der Innendruck ermittelt, den der Tank maximal aushält. Da es sich um eine zerstörende Prüfung handelt, wird diese nur stichprobenweise durchgeführt. Wie in Abbildung 4.9 dokumentiert, wird der horizontal oder vertikal positionierte Prüfling in einem ersten Schritt mit  $14 \text{ bar/s}$  bis zu einem Druck von 1260 bar mit Wasser gefüllt (Abbildung 4.9, Bereich 1). Dieser Zustand wird anschließend für drei Minuten gehalten (Abbildung 4.9,



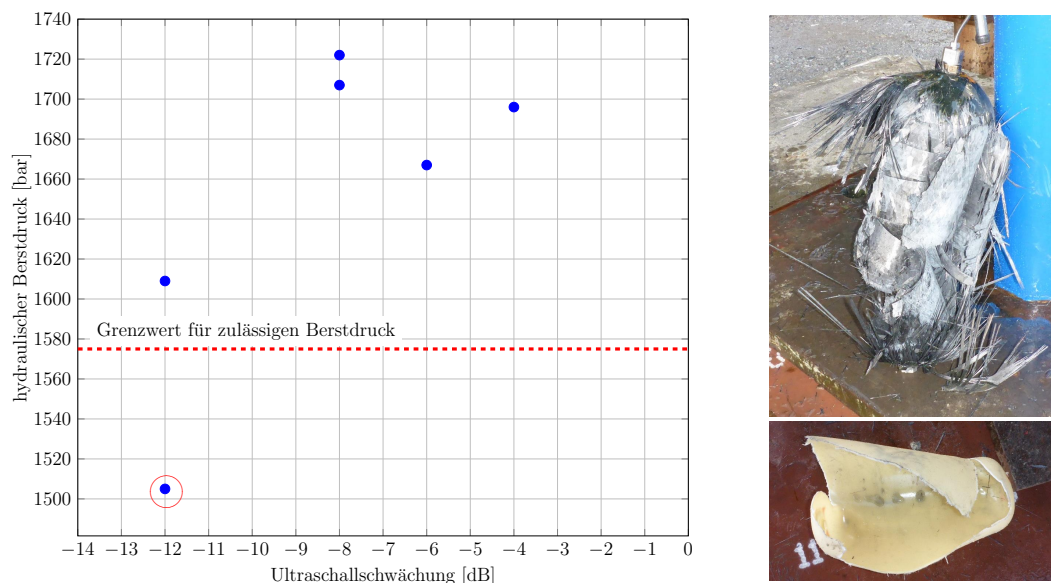
**Abbildung 4.9.:** Versuchsaufbau (links) und Druckverlaufskurve (rechts) zur Durchführung einer Berstprüfung.

Bereich 2), bevor die Bedrückung mit  $3,5 \text{ bar/s}$  bis zum Erreichen des Berstdrucks fortgesetzt wird (Abbildung 4.9, Bereich 3). Diese Prüfung ist bestanden, wenn der Berstdruck über dem Produkt aus Sicherheitsfaktor, hier 2,25, und dem Nennbetriebsdruck liegt. Die Tanks in dieser Arbeit müssen somit einem Grenzwert von 1575 bar standhalten.

Der Einfluss von Delaminationen und Lufteinschlüssen in der CFK-Wandung zeigt sich im erreichten Berstdruck. Abbildung 4.10 links zeigt dessen Abnahme mit zunehmenden Fehlstellen im CFK. Hierin wird die Anzahl der Fehlstellen mittels Ultraschall qualitativ durch die Intensitätsschwächung bewertet und über dem Berstdruck aufgetragen. Das bei allen Berstversuchen gefundene Versagensbild ist in Abbildung 4.10 rechts dargestellt. Der Tank versagt entlang der Längsachse.

Werden Qualitätsmängel im Liner oder CFK-Material identifiziert, werden diese Tanks aussortiert. Dadurch wird die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus den Versuchen gewährleistet.





**Abbildung 4.10.:** Links: Einfluss einer verminderten Qualität auf den erreichbaren Berstdruck.  
Rechts: Versagensbild eines Tanks nach der Berstprüfung.

#### 4.2.3. Brandversuche an CFK-verstärkten Tankprototypen

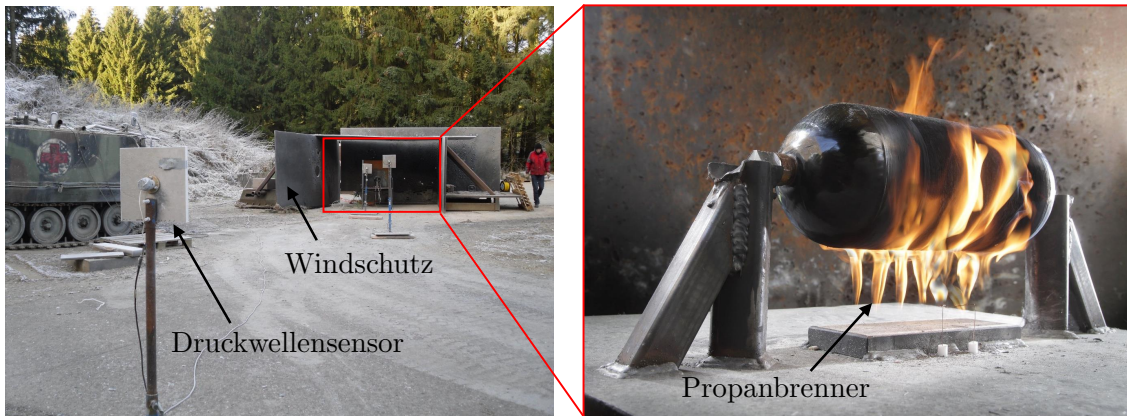
Ziel der Brandversuche an Tankprototypen ist die Bestimmung des Versagensmechanismus, der auftritt, wenn keine Sicherheitseinrichtungen am Tank installiert sind. Aus diesen Erkenntnissen sollen Sicherheitsmaßnahmen abgeleitet und validiert werden. Zielgrößen zur Bewertung der Versuche sind der Tankinnenzustand während des Versuchs, die Feuerwiderstandszeit, die Druckwelle beim Tankversagen, der Feuerballdurchmesser und der durch das Tankversagen entstandene Trümmerflug.

Die Versuche werden in Anlehnung an die R134 (Kapitel 2.4) durchgeführt. Der Aufbau befindet sich am Freifeld, wobei Umwelteinflüsse durch die Anbringung eines Windschutzes minimiert werden (Abbildung 4.11).

Für die Untersuchung wird der Tank in horizontaler Lage 100 mm über einer Feuerquelle positioniert. In dieser Arbeit wird als Feuerquelle ein Propanbrenner mit zehn Auslässen mit einem Durchmesser von 2 mm verwendet, der eine gleichförmige Temperaturbelastung garantiert. Zur Einstellung definierter Temperaturen an der Tankoberfläche kann die ausströmende Propanmenge durch Zuschalten beziehungsweise Abriegeln von Ventilen geregelt werden.

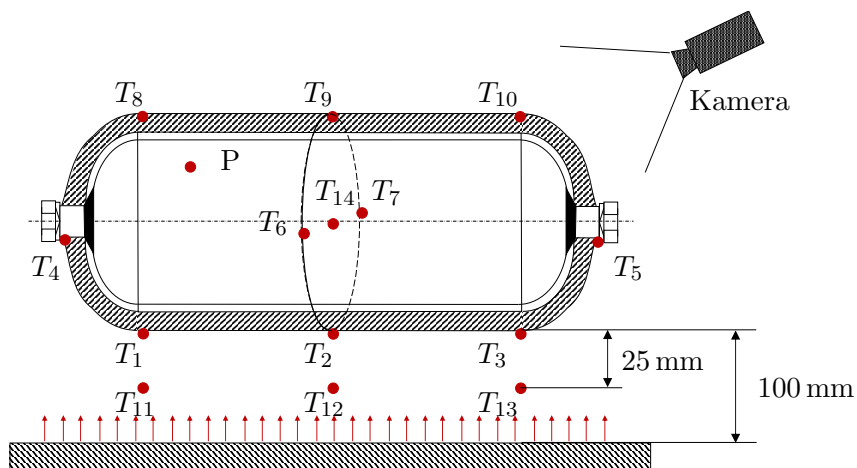
Thermoelemente am Tank, im Feuer sowie im Tankinneren überwachen die Temperaturentwicklung während des Versuchs (Abbildung 4.12). Zudem wird der Druck im Tankinneren erfasst, um eine dichtegesteuerte Bedrückung der Tanks zu ermöglichen. Druckwellensensoren in der Umgebung zeichnen die entstehende Druckwelle beim Tankversagen auf. Kameras mit

#### 4. Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von CFK-verstärkten Hochdrucktanks



**Abbildung 4.11.:** Versuchsaufbau zur Durchführung eines Brandversuchs an bedrückten Wasserstofftanks.

verschiedenen Aufnahmegeschwindigkeiten garantieren eine lückenlose Dokumentation der Durchführung.



**Abbildung 4.12.:** Positionen der Temperatursensoren zur Überwachung der Brandversuche.

Als Untersuchungsobjekt wird der in Kapitel 4.2.1 vorgestellte Wasserstofftankprototyp verwendet. Die CFK-Wanddicke beträgt hier beim Standardtank 13 mm, kann aber je nach Versuchsserie variieren oder durch Brandschutzmaterialien ergänzt werden. Auf diese Modifikationen wird in den entsprechenden Kapiteln gesondert eingegangen.

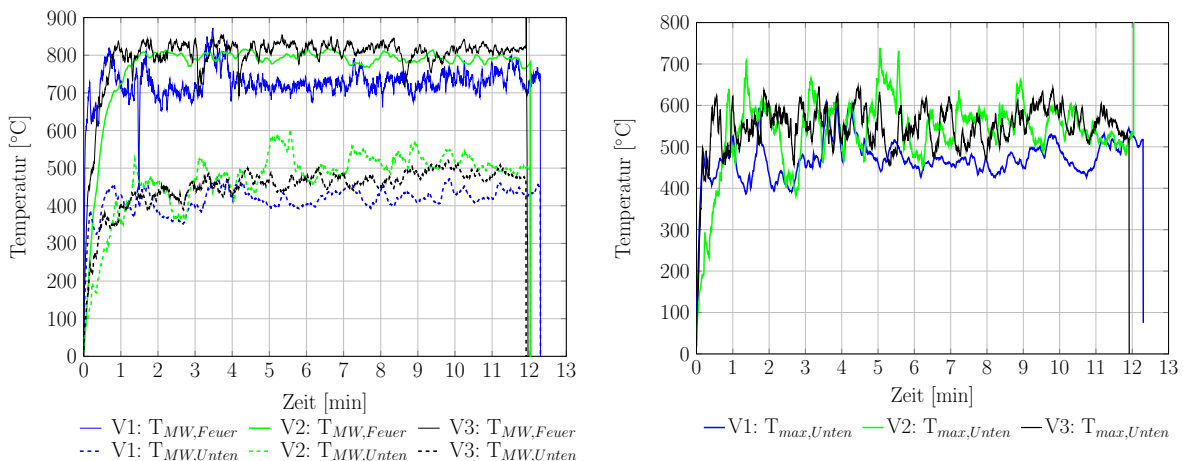
Die Versuchsdurchführung ist für alle Brandversuche identisch, um die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu gewährleisten. In einem ersten Schritt wird der mit Messtechnik ausgestattete Tank mit Wasserstoff bedrückt. Der zu erreichende Druck wird hierbei dichtesteuert über den Tankinnendruck und die Tanktemperatur eingestellt. Für den Nennbetriebsdruck von 700 bar ergibt sich eine Dichte von 40,2 g/L. Eine ausführliche Dichtetabelle

befindet sich im Anhang A.3 bis A.7. Nach Abschluss der Bedrückung wird die Messtechnik und Videodokumentation eingeschaltet und die Unterfeuerung des Tanks gestartet.

#### 4.2.4. Reproduzierbarkeit der Brandversuche

Um verlässliche Informationen und Theorien aus den Ergebnissen ableiten zu können, muss neben der gleichbleibenden Tankqualität (Kapitel 4.2.2) die Reproduzierbarkeit der Durchführung der Brandversuche gewährleistet sein. Hierfür werden an drei Tanks Brandversuche mit einer Anfangsdichte von 40,2 g/L, was einem Druck von 700 bar bei 15 °C entspricht, durchgeführt und die Ergebnisse einander gegenübergestellt. Dabei werden die Temperaturverläufe im Feuer und auf der Tankoberfläche, die Feuerwiderstandszeit sowie der Temperatur- und Druckverlauf im Tank als Vergleichskriterien herangezogen.

Die gemessenen Temperaturen der drei Sensoren  $T_{11}$ ,  $T_{12}$  und  $T_{13}$  (Abbildung 4.12) bei den drei Versuchen weisen einen ähnlichen Verlauf auf (Abbildung 4.13, links). Sie liegen mit durchschnittlich 780 °C in der von der R134 geforderten Temperaturspanne von 600 °C bis 900 °C (Abbildung 4.13, links). An der Tankunterseite werden im Mittel 460 °C



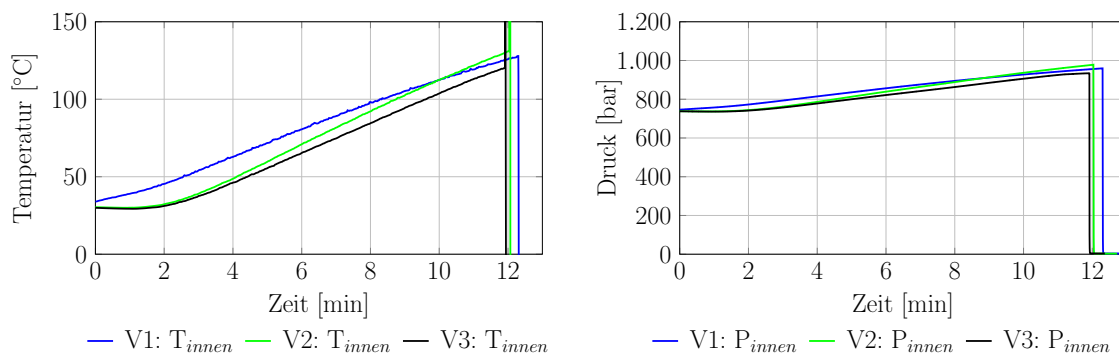
**Abbildung 4.13.:** Links: Profile der gemittelten Feuer- und Oberflächentemperatur auf der Tankunterseite. Rechts: Profile der maximalen Tankoberflächentemperatur.

erreicht. Die Abweichung zwischen den Temperaturen beträgt maximal 150 °C, was auf Umwelteinflüsse, wie Wind und Niederschlag, zurückzuführen ist. Temperaturschwankungen während des Versuchs sowie Abweichungen zwischen den einzelnen Versuchen lassen sich nicht völlig vermeiden. In den drei Fällen hat dies jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Reproduzierbarkeit.

#### 4. Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von CFK-verstärkten Hochdrucktanks

Die Feuerwiderstandszeit lässt sich in den drei Versuchen auf einen Mittelwert von 12,08 Minuten mit einer maximalen Abweichung von 23 Sekunden bestimmen, was eine gute Reproduzierbarkeit darstellt. Zur Erklärung der geringen Differenz zwischen den Feuerwiderstandszeiten werden nun die maximalen Temperaturen auf der Oberfläche der Tankunterseite ( $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$ ) im Detail betrachtet (Abbildung 4.13, rechts). Der Durchschnittswert für die Maximaltemperatur auf der Tankunterseite liegt im ersten Versuch bei 475 °C und somit unter den Werten der Versuche drei und vier mit 553 °C und 555 °C. Der Tank von Versuch eins weist auch die längste Feuerwiderstandszeit mit 12,30 Minuten im Vergleich zu 12,04 Minuten und 11,92 Minuten auf. Die maximalen Temperaturen an der Tankunterseite scheinen somit im direkten Zusammenhang mit der Feuerwiderstandszeit zu stehen: Je höher die maximale Temperatur an der Oberfläche der Tankunterseite, desto geringer die Feuerwiderstandszeit. Die geringen Abweichungen der Feuerwiderstandszeiten lassen sich somit erklären, sind aber vernachlässigbar.

Abschließend sollen die Temperatur- und Druckverläufe im Tank miteinander verglichen werden (Abbildung 4.14), um auch bei diesen Parametern die Reproduzierbarkeit sicherzustellen. Die Temperatur- und Druckverläufe der drei Brandversuche gleichen einander. Vom



**Abbildung 4.14.:** Temperatur- und Druckprofile im Tank zur Analyse der Reproduzierbarkeit.

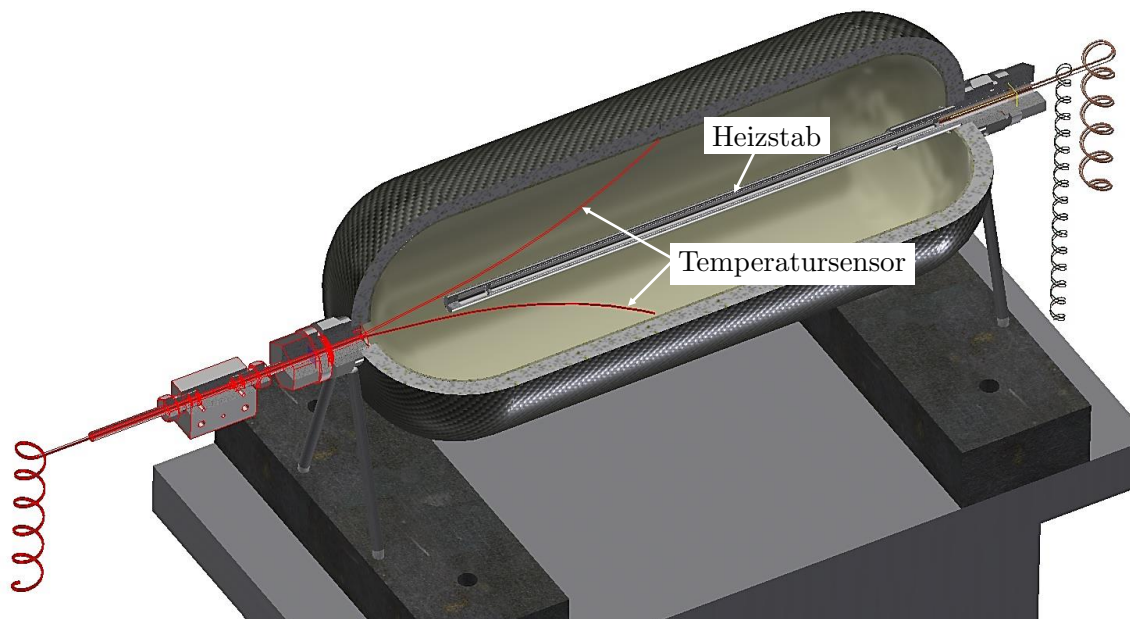
Ausgangszustand der Tanks erhöhen sich die Temperatur und der Druck kontinuierlich, bis eine maximale Temperatur von 131 °C und ein maximaler Druck von 978 bar im Versuch zwei erreicht werden und der Tank birst. Die Maximalwerte der Versuche eins und drei bleiben mit einer maximale Abweichung von 11 °C und 44 bar unter denen von Versuch zwei. Als Durchschnittswert aus den drei Versuchen ergeben sich für den Berstdruck 957 bar und eine korrespondierende Innentemperatur von 127 °C. Der Druckanstieg beträgt etwa 28 % im Vergleich zum Initialwert. Die vergleichbaren Ergebnisse belegen die Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung.

#### 4. Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von CFK-verstärkten Hochdrucktanks

Abschließend lässt sich aus den Versuchen zur Reproduzierbarkeit festhalten, dass die sehr ähnlichen Temperaturprofile am Tank, die übereinstimmenden Feuerwiderstandszeiten sowie die vergleichbaren Zustandsentwicklungen im Tank die Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen bestätigen. Abweichungen sind plausibel erklärbar. Auf Wiederholung der Versuchsanordnungen in dieser Arbeit kann aufgrund der gesicherten Reproduzierbarkeit deshalb verzichtet werden.

### 4.3. Analyse der Schmelzeigenschaften des Liners unter hohem Wasserstoffdruck

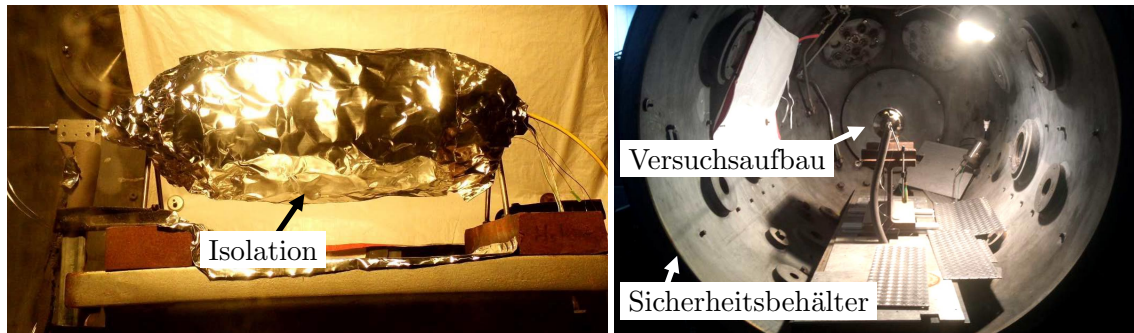
Zur Analyse der Schmelzeigenschaften des Liners unter hohem Wasserstoffdruck wird als Untersuchungsobjekt wiederum der 7,5-L-Tank verwendet. Dieser wird mit einem Heizstab sowie Temperatursensoren, die die innere Linneroberfläche berühren, versehen (Abbildung 4.15). Durch diese Anordnung ist es möglich, den Tankinhalt kontinuierlich zu erwärmen ohne



**Abbildung 4.15.:** Versuchsaufbau zur Analyse der Schmelzeigenschaften des Liners unter hohem Wasserstoffdruck.

die CFK-Wandung und die Restfestigkeit zu schwächen und somit ohne ein Tankbersten zu verursachen. Um eine Wärmeabfuhr über die CFK-Wandung an die Umgebung zu vermeiden, wird der Behälter mit vier Lagen 0,02 mm-dicker Aluminiumfolie umhüllt (Abbildung 4.16, links). Temperatursensoren auf der CFK-Oberfläche messen die Temperatur über die gesamte Versuchsdauer.





**Abbildung 4.16.:** Links: Tank mit Aluminiumfolie zur Isolierung gegen Wärmeverluste.  
Rechts: Positionierung des Versuchsaufbaus im Sicherheitsbehälter.

Der Tank wird mit Wasserstoff mit einer definierten Dichte gefüllt, die über eine Druck- und Temperaturmessung im Tank überwacht werden kann. Da das Risiko besteht, dass der Tank während der Aufheizphase birst, befindet er sich in einem Sicherheitsbehälter (Abbildung 4.16, rechts). Dieser ist evakuiert, wodurch der Austritt von Wasserstoff nicht ausschließlich über den Drucksensor im Tank, sondern auch über den Druckanstieg im Sicherheitsbehälter detektiert werden kann.

Für die Versuchsdurchführung müssen zunächst mögliche Sauerstoffreste im Tankinneren entfernt werden. Dies wird durch eine dreimalige Bedrückung mit Helium auf 2 bar Überdruck und anschließender Druckentlastung, sowie einer mehrmaligen Druckwechselspülung mit Wasserstoff garantiert. Für den Versuchsbeginn wird der Tank dichtesteuert mit Wasserstoff bedrückt. Danach wird die Erwärmung des Tankinhalts durch den Heizstab gestartet und bis zum Auftreten von Leckagen fortgesetzt.

#### 4.4. Analyse der Isolationswirkung von Brandschutzmaterialien

Für die Validierung von Brandschutzmaterialien soll deren Isolationswirkung untersucht werden. Hierfür wird für die Experimente ein einfacher Aufbau, bestehend aus den Hauptkomponenten Propanbrenner, Brandschutzmaterial, Metallplatte und Temperatursensoren verwendet (Abbildung 4.17). Der Propanbrenner mit Nadelventil, der unter einem Diffusor angebracht ist, sorgt für eine gleichmäßige Temperaturbelastung des Brandschutzmaterials, das 100 mm über dem Brenner auf einer Metallplatte mit einem Spannrahmen fixiert ist. Im Rahmen ist ein Temperatursensor integriert, der die Temperaturentwicklung während des gesamten Versuchs dokumentiert. Über der Metallplatte, die als Temperaturbarriere dient,

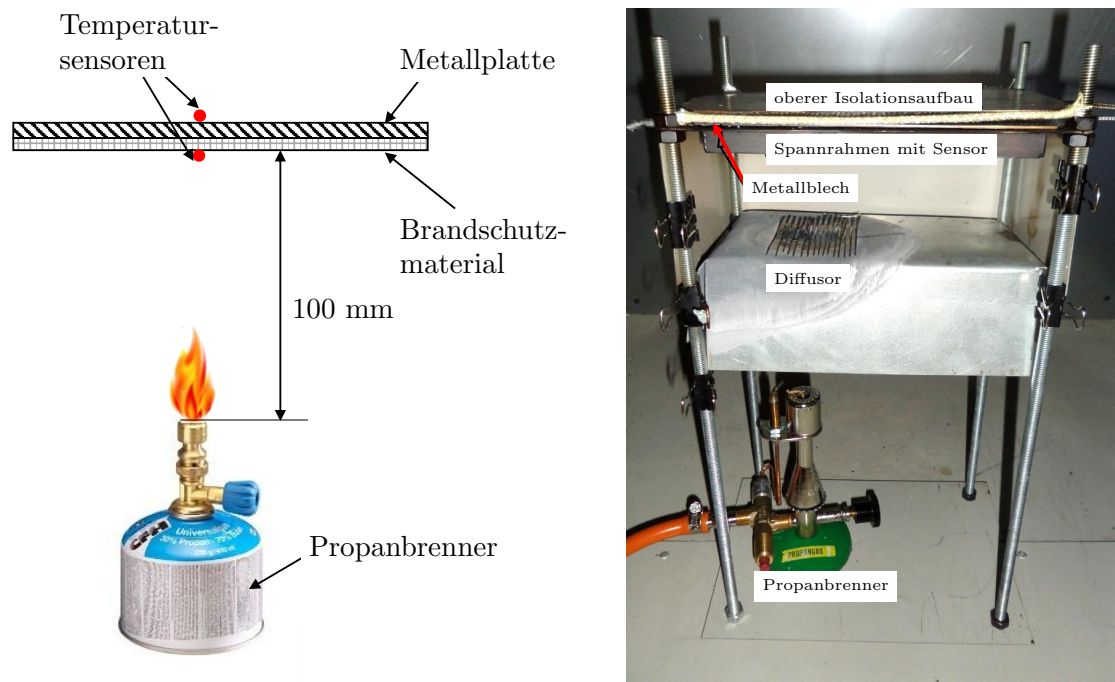


Abbildung 4.17.: Aufbau zur Analyse der Isolationswirkung von Brandschutzmaterialien.

befindet sich ein zweiter Temperatursensor zur Detektion der durch den Aufbau geleiteten Temperatur. Um Verfälschungen der Messungen durch Luftverwirbelungen auf der feuerabgewandten Seite zu vermeiden, wird der obere Sensor durch eine Hitzeschutzmatte aus Glasfaser sowie ein weiteres Blech geschützt.

Für die Versuchsdurchführung wird das zu testende Brandschutzmaterial eingespannt und der Propanbrenner gestartet. Die Temperaturbelastung beträgt hierbei  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 20 Minuten. Durch die Aufzeichnung der Temperaturverläufe sowie eine Videodokumentation können die Wärmeisolationseigenschaften und das Nachlassen dieser Eigenschaft durch die fortschreitende Hitzeeinwirkung bestimmt werden.

### 4.5. Numerische Analyse des Brandverhaltens eines CFK-verstärkten Wasserstofftanks

Experimentelle Untersuchungen, vor allem wenn bedrückte Wasserstofftanks getestet werden, sind zeit- und kostenintensiv. Deshalb wird die Vorhersage des Tankverhaltens bei Unterfeuerung mittels numerischer Verfahren angestrebt.

In der Literatur werden im Wesentlichen zwei numerische Methode für die Bestimmung der Temperaturentwicklung in der CFK-Wandung des Drucktanks bei einer Unterfeuerung

angewandt. Bei der Computational Fluid Dynamics Simulation werden die Verbrennungsreaktion von Propan, der Wärmeübergang auf den Tank und die Wärmeleitung im Tank mittels einer CFD-Software berechnet [91], [90], [65]. Diese Herangehensweise wird aufgrund des hohen Rechen-, Zeit- und Kostenaufwands in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

Die 1D-Wärmeleitungsgleichung nach Henderson (Kapitel 2.2.1) berechnet das Temperaturprofil in der Tankwandung. Der Berechnungsansatz kann in Matlab implementiert werden und reduziert den Rechen-, Zeit- und Kostenaufwand aufgrund der 1D-Vereinfachung erheblich.

Für die Analyse der Festigkeit während der Temperaturbelastung werden in der Literatur in der Regel Finite Elemente Methoden angewendet. Da die Feuerbelastung und Materialzersetzung hoch komplexe Phänomene sind und deren detaillierte Nachbildung aufgrund der Vielzahl von Einflussfaktoren nicht möglich ist, wird in dieser Arbeit auf eine aufwendige Festigkeitsanalyse verzichtet. Die Eignung der in Kapitel 2.1 vorgestellten Kesselformel 2.1 soll jedoch für diesen Anwendungsfall geprüft werden. Der Modellaufbau und die Validierung der Methode nach Henderson werden in den folgenden Kapiteln 4.5.1 bis 4.5.2 vorgestellt.

##### **4.5.1. Gekoppelte 1D-Wärmeleitungsgleichung mit Festigkeitsanalyse für CFK-Probekörper**

Die Berechnung des Temperaturprofils mittels 1D-Simulation nach Henderson (Kapitel 2.2.1) und der Restfestigkeit nach dem Modell von Mouritz (Kapitel 2.2.4) erlaubt eine schnelle Vorhersage des Verhaltens von CFK-Plattenproben unter Feuerbelastung. Der für diese Dissertation in Matlab implementierte Lösungsalgorithmus teilt sich in die Berechnung des Temperaturprofils mittels der Gleichung von Henderson 2.6, in Abbildung 4.18 blau, und die nachgeschaltete Festigkeitsanalyse auf Grundlage der Gleichung von Mouritz 2.38, in Abbildung 4.18 grün.

Das Ergebnis aus Teil 1, das Temperaturprofil und die daraus abgeleitete Verbrennungsschichtdicke  $d_c$ , fließt in die Berechnung der Restfestigkeit in Teil 2 ein. Das Resultat der gesamten numerischen Analyse der Teile 1 und 2 ergibt die Restfestigkeit für ein spezifisches Material unter definierten Randbedingungen.

Im Algorithmus Teil 1 werden zunächst Stoffwerte, Konstanten und Anfangsbedingungen definiert (Abbildung 4.18, 1.1 und 1.2) und anschließend die temperaturabhängigen Stoffwerte für jeden Zeitschritt  $j = 1, 2, \dots, N - 1, N$  aktualisiert sowie die zeitlich sich ändernden Randbedingungen berechnet. Für die implizite Lösung der angepassten Wärmeleitungsgleichung



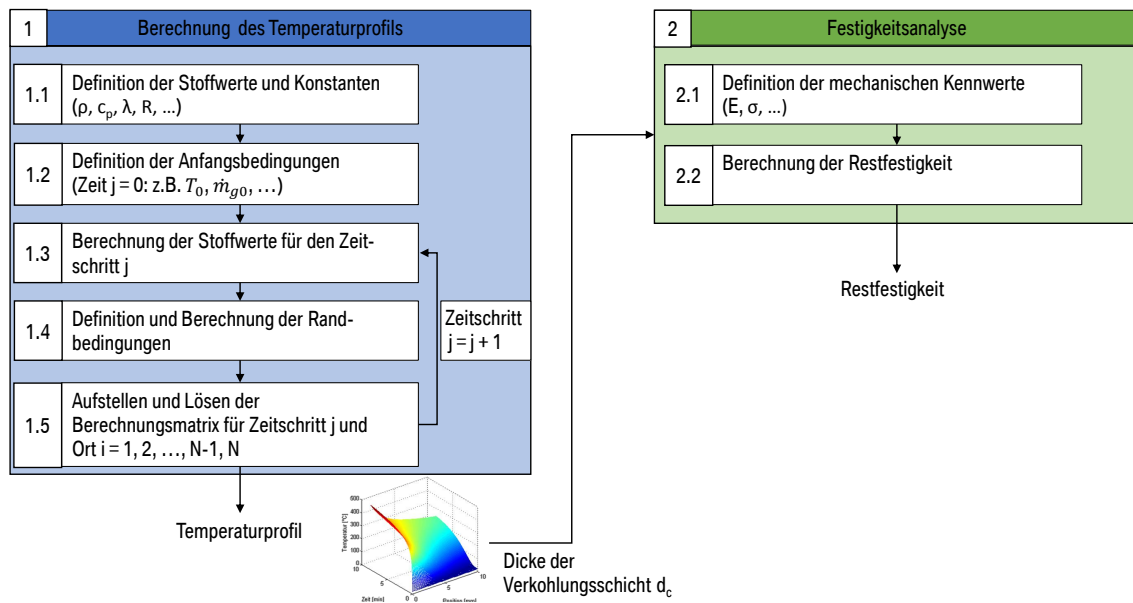


Abbildung 4.18.: Algorithmus zur 1D-Berechnung des Temperaturprofils in CFK-Wandungen.

von Henderson 2.6 mittels Zentralfdifferenzmethode für die Ortsableitungen und mittels Rückwärtsdifferenzmethode für die Zeitableitungen werden in 1.5 eine entsprechende Berechnungsmatrix aufgestellt und die Temperaturen zum Zeitpunkt  $j$  an jedem Diskretisierungspunkt  $i = 1, 2, \dots, M - 1, M$  bestimmt.

Für die Festigkeitsberechnung in Teil 2 wird die Annahme getroffen, dass die Verkohlungsschicht nicht mehr zur Festigkeit beiträgt. Nach Bestimmung der Anfangsbedingungen kann die Festigkeit zu jedem Zeitschritt  $j$  berechnet werden (Abbildung 4.18 grün).

Dieser Algorithmus kann durch die Ergebnisse der Zug- und Biegeexperimente an temperaturbelasteten CFK-Plattenproben (Kapitel 4.1.3) validiert werden. Da die Berechnung der Restfestigkeit in Teil 2 entscheidend vom Temperaturprofil im CFK abhängt, können die Ergebnisse von Henderson et al. [42] der Validierung von Teil 1 des Berechnungsalgorithmus dienen.

#### 4.5.2. Validierung des Algorithmus zur Temperaturberechnung im CFK

Henderson [42] untersucht ein Materialsystem bestehend aus einem Talk- und Glasgefüllten Phenol-Formaldehyd-Harz, bezeichnet als H41N. Die Materialparameter sind in Tabelle A.1 im Anhang zusammengefasst. Dieses System durchläuft bei der Zersetzung drei aufeinanderfolgende Schritte: zwei Pyrolysereaktionen sowie die Carbon-Silica-Reaktion, für die die Kenntnis der Kinetikparameter notwendig ist (Tabelle A.1).

Beim Vergleich der Ergebnisse des in dieser Dissertation implementierten Algorithmus mit den experimentell und numerisch ermittelten Werten von Henderson müssen die Randbedingungen angepasst werden, um seine Ergebnisse reproduzieren zu können. Auf der Feuerseite wird die Temperaturbelastung durch

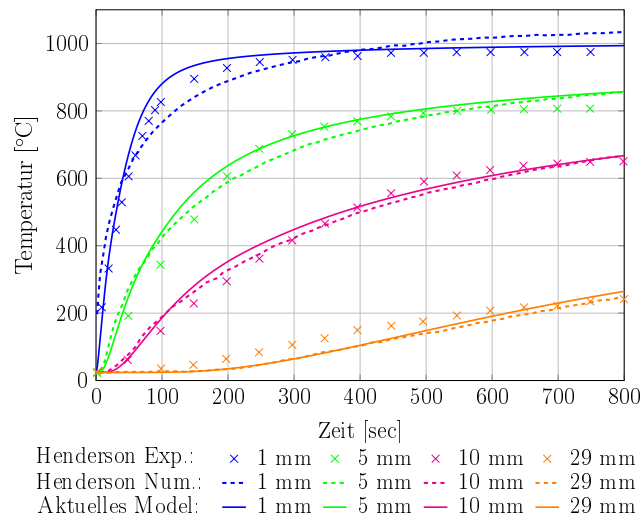
$$T = 1000 \cdot \left[ 1 - 0,325 \cdot \exp(-1,67 \cdot t) - 0,675 \cdot \exp(-2,5 \cdot t) \right] + T_{\infty} \quad (4.1)$$

mit  $t$  für die Zeit in Minuten und  $T_{\infty}$  für die Umgebungstemperatur angenähert. Diese Gleichung entspricht der erhöhten Hydrocarbon-Brandkurve [25], wobei die Maximaltemperatur auf 1024 °C angepasst wird, um den Randbedingungen von Henderson zu entsprechen. Auf der feuerabgewandten Seite wird eine Kühlung durch die Umgebungsluft angenommen und die Randbedingung wird analog zu Gleichung 2.10 definiert. Der Wärmeübergangskoeffizient wird hierbei nach Bai et al. [19]

$$h = 0,14 \cdot k_g \left( Pr \frac{g\beta}{\nu} (T - T_{\infty}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.2)$$

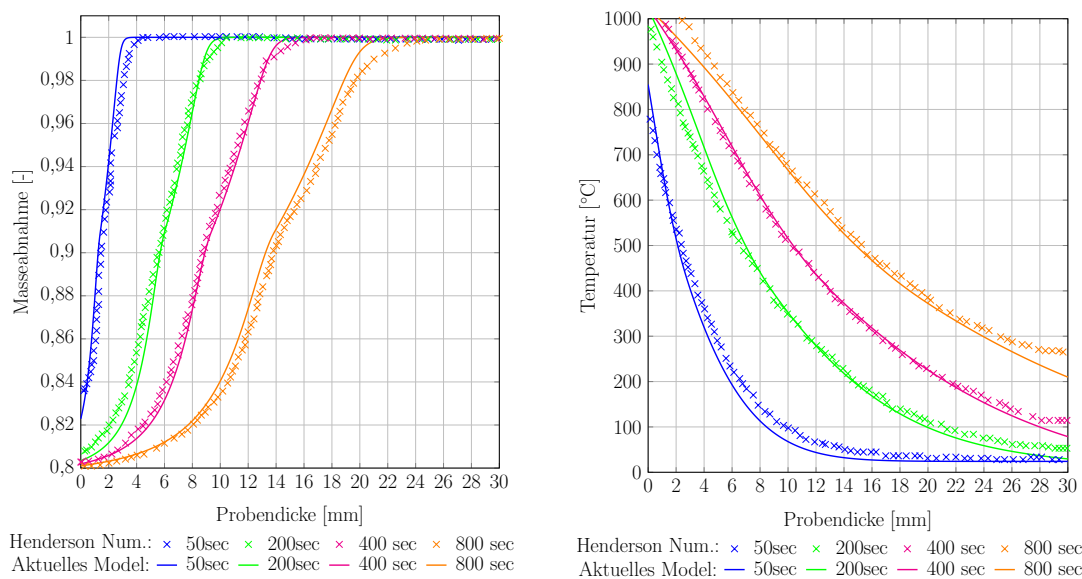
mit  $k_g$  für die Wärmeleitfähigkeit von Luft (0,03 W/m·K),  $g$  für die Erdbeschleunigung (9,81 m/s<sup>2</sup>),  $\beta$  für den volumetrischen Koeffizienten für die thermische Expansion von Luft ( $3,34 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ),  $\nu$  für die kinematische Viskosität von Luft (1,57 m<sup>2</sup>/s),  $T$  für die Temperatur an der Materialoberfläche und  $T_{\infty}$  für die Umgebungstemperatur formuliert. In einer persönlichen Korrespondenz bestätigt Biasi, der ebenfalls mit der Gleichung von Henderson arbeitet [23], die Notwendigkeit dieser Anpassungen [22].

Das berechnete Temperaturprofil (Abbildung 4.19) zeigt eine hohe Übereinstimmung mit den Werten von Henderson [42]. In 1 mm Tiefe des CFK-Materials nähert sich die Temperatur über den Berechnungszeitraum von 800 s an 1000 °C an. Die Temperatur nimmt mit zunehmender CFK-Tiefe ab und erreicht auf der Probenrückseite lediglich 255 °C bei Berechnungsende. Geringfügige Abweichungen sind vor allem auf den Oberflächen der Proben zu erkennen. Dies ist auf die Anpassung der Randbedingungen zurückzuführen, die über physikalische Phänomene wie die Kühlung durch einen Luftstrom auf der feuerabgewandten Probenseite oder eine angepasste Kohlenwasserstoff-Brandkurve auf der Feuerseite gelöst werden. Vor allem auf der Feuerseite ist eine Diskrepanz zwischen den numerisch ermittelten Werten von Henderson und denen des aktuellen Modells zu erkennen, die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist jedoch durch die Anpassung deutlich verbessert.



**Abbildung 4.19.:** Vergleich des Temperaturprofils von Henderson [41] mit dem implementierten Algorithmus.

Für eine weitere Validierung des Berechnungsalgorithmus, werden die Masseabnahme sowie das Temperaturprofil zu definierten Zeitschritten über die Probendicke betrachtet (Abbildung 4.20). Der Verlauf der Massenabnahme des implementierten Berechnungsalgorithmus



**Abbildung 4.20.:** Vergleich der Massenabnahme (links) und des Temperaturverlaufs (rechts) über die Probendicke von Henderson [42] mit dem implementierten Berechnungsalgorithmus.

stimmt mit den numerischen Daten von Henderson [42] überein. Geringfügige Abweichungen sind beim Temperaturprofil wieder an den Probenoberflächen zu erkennen, was auf die oben erwähnte Anpassung der Randbedingungen zurückzuführen ist.

#### 4. Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von CFK-verstärkten Hochdrucktanks

Abschließend lässt sich festhalten, dass das Temperatur- und das Zersetzungsprofil von Henderson durch die Implementierung in dieser Dissertation reproduziert werden können. Die Validierung des Berechnungsalgorithmus ist somit gelungen, so dass die Geometrie sowie Materialparameter auf das in dieser Arbeit verwendete Material angepasst werden kann. Dadurch ist die Validierung der Versuche mit CFK-Plattenproben über den Algorithmus gewährleistet.

# 5. Verhalten eines Wasserstofftanks bei thermischer Belastung

Ziel dieses Kapitels ist es, das Versagensverhalten eines Wasserstoffdrucktanks bei einer Feuerbelastung zu beschreiben. Hierfür werden zur vollständigen Charakterisierung des Materialverhaltens bei thermischer Belastung zunächst Versuche auf Probenebene durchgeführt (Kapitel 5.1). Anschließend werden die Übertragbarkeit auf das Verhalten von Wasserstoffdrucktanks geprüft (Kapitel 5.2) und die Prozesse bei der Unterfeuerung eines Druckbehälters untersucht. Als Grundlage für das Verständnis von Tankversagensmechanismen wird der Identifikation von Einflussfaktoren auf die Feuerwiderstandszeit besonderes Gewicht beigemessen. Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen werden in Kapitel 5.3 Hypothesen zum Versagensmechanismus aufgestellt und validiert.

## 5.1. Verhalten von T700/Epikote bei thermischer Belastung

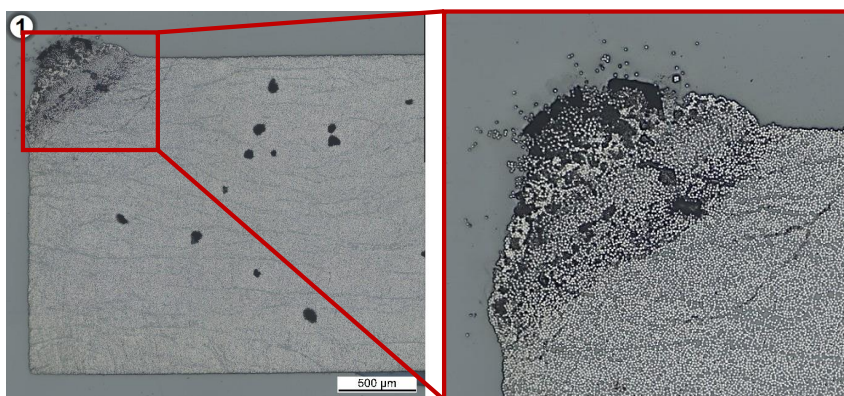
Bei Fahrzeugbränden treten Temperaturen von bis zu 900 °C auf (Kapitel 3), die zu einer signifikanten Veränderung der Materialeigenschaften führen (Kapitel 2.2). Zur qualitativen und quantitativen Beschreibung dieser Eigenschaftsänderungen wird das CFK-System T700/Epikote, das für die Herstellung der Tankprototypen verwendet wird, einer detaillierten Charakterisierung unterzogen. Hierfür werden zunächst die temperaturabhängigen Materialeigenschaften analysiert (Kapitel 5.1.1), um die Anwendung des numerischen Modells aus Kapitel 4.5 zu ermöglichen.

Für die Einordnung des Materials hinsichtlich des Brandverhaltens werden anschließend Brandparameter mittels Cone-Kalorimetrie analysiert (Kapitel 5.1.2). In Kapitel 5.1.3 werden die Verbrennungskinetik sowie die zur Beschreibung benötigten Parameter bestimmt. Eine Gegenüberstellung mit CFK-Systemen aus der Literatur soll die Vergleichbarkeit der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse mit denen aus der Literatur untersuchen und sie plausibilisieren. Als zusätzliche Validierung dienen numerische Berechnungen. Nach der Evaluation

der Ergebnisse werden die Auswirkungen der Zersetzung auf die mechanischen Eigenschaften dargestellt (Kapitel 5.1.4). Die aus den Ergebnissen abgeleiteten Theorien zum Verhalten von T700/Epikote bei einer thermischen Belastung werden in Kapitel 5.1.5 präsentiert.

### 5.1.1. Thermophysikalische Eigenschaften

Wird das Material T700/Epikote einer Feuerbelastung ausgesetzt, bildet sich eine poröse Verkohlungsschicht (Abbildung 5.1, roter Kasten). Zur Beschreibung der Materialeigen-



**Abbildung 5.1.:** Bildung einer porösen Verkohlungsschicht bei Feuerbelastung von T700/Epikote.

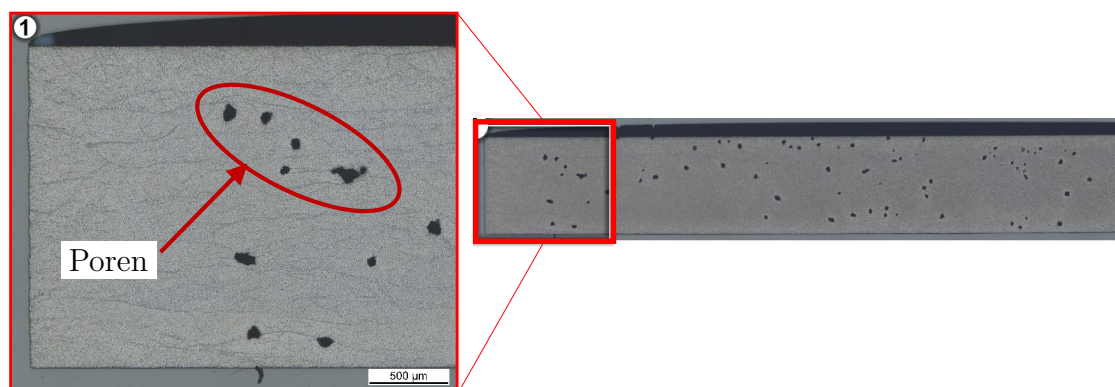
schaften muss der Zustand vor und nach der Feuerbelastung untersucht und mathematisch beschrieben werden.

Die thermophysikalischen Eigenschaften des CFK-Systems T700/Epikote werden in Tabelle 5.1 für Raumtemperatur bei 25 °C aufgelistet und mit Werten von Biasi et al. [23] sowie Tranchard et al. [76] für das System T700/M21 verglichen. Aufgrund der Verwendung der gleichen Carbonfasern (T700) sowie eines Epoxidharzes sind die Dichte der drei Materialien vergleichbar. Die Dichte von T700/Epikote lässt sich experimentell zu  $1568 \pm 8 \text{ kg/m}^3$  bestimmen, der nach Gleichung 2.16 errechnete Wert liegt bei  $1567 \text{ kg/m}^3$ . Hieraus lässt sich der Porenvolumenanteil über die Formel 2.18 zu 0,02 % bestimmen. Die Porosität der getesteten Proben ist in mikroskopischen Aufnahmen deutlich zu erkennen (Abbildung 5.2), wird jedoch wegen des großen Aufwands nicht zusätzlich experimentell quantifiziert. Biasi et al. gibt für das System T700/M21 eine Porosität von 0,003 % an.

Der Faservolumengehalt liegt beim Material T700/Epikote mit 63,6 % über dem System T700/M21 von Biasi. Unterschiede bei den Materialeigenschaften lassen sich dadurch erklären, dass sich diese als Mischung der Faser- und Harzeigenschaften sowie der Porosität ergeben und von dem Anteil der jeweiligen Komponenten abhängen.

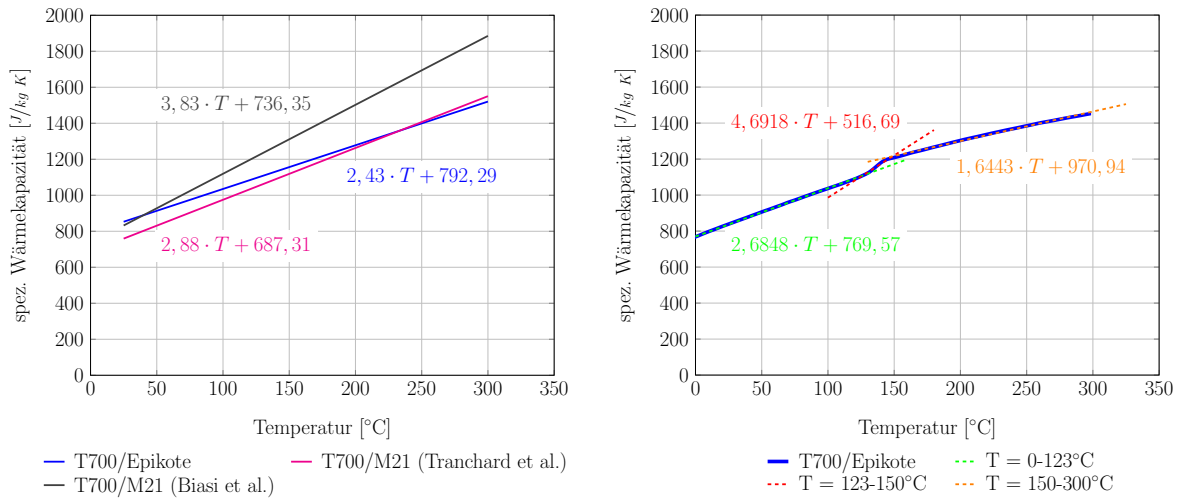
**Tabelle 5.1.:** Thermophysikalische Eigenschaften bei Raumtemperatur von T700/Epikote im Vergleich mit T700/M21.

Eigenschaft	T700/Epikote	T700/M21 [23]	T700/M21 [76]
Dichte Faser $\rho_F$	1800 kg/m <sup>3</sup>	1800 kg/m <sup>3</sup>	—
Dichte Harz $\rho_H$	1160 kg/m <sup>3</sup>	1251,8 kg/m <sup>3</sup>	—
Dichte CFK $\rho_{CFK}$	1568 kg/m <sup>3</sup>	1560 kg/m <sup>3</sup>	1575 kg/m <sup>3</sup>
Volumenanteil Faser $\varphi_F$	63,6 %	56,9 %	—
Massenanteil Faser $W_F$	73,1 %	—	—
Glasübergangstemperatur $T_g$	145 °C	—	—
spez. Wärmekapazität $c_p$	853 J/(kg K)	827 J/(kg K)	759 J/(kg K)
Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Faser $k_{\perp}$	0,431 W/(m K)	0,585 W/(m K)	0,642 W/(m K)



**Abbildung 5.2.:** Mikroskopische Darstellung der Porosität von T700/Epikote-Plattenproben.

Was die ermittelte spezifische Wärmekapazität bei Raumtemperatur anbetrifft, so stimmt der Wert mit dem von Biasi [23] überein, der von Tranchard et al. [76] liegt etwas niedriger (Tabelle 5.1). Bei steigender Temperatur nähert sich die spezifische Wärmekapazität von T700/Epikote an die von Tranchard et al. [76] an (Abbildung 5.3, links). Hierbei wird ausschließlich der Temperaturbereich vor Beginn der Materialzersetzung, das heißt bei Temperaturen unter 300 °C, betrachtet. Biasi et al. [23] hat eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit gemessen, was an der höheren Steigung der Anpassungsgerade zu erkennen ist.



**Abbildung 5.3.:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität des unverkohlten Materials. Links: lineare Anpassungen für T700/Epikote, T700/M21 von Tranchard et al. [76] bzw. von Biasi et al. [23]; Rechts: detaillierter Verlauf für T700/Epikote.

Betrachtet man den Verlauf der spezifischen Wärmekapazität im Detail (Abbildung 5.3, rechts), so ist ein S-förmiger Verlauf zu erkennen. Im Bereich der Glasübergangstemperatur ist der Anstieg steiler als in den Bereichen davor beziehungsweise danach. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Kalogiannakis et al. [49]. Es können somit drei Bereiche unterschieden werden (Tabelle 5.2): der vor Erreichen der Glasübergangstemperatur, der während des Glasübergangs und der nach der Umwandlung bis zum Beginn der Materialdegradation.

Die spezifische Wärmekapazität des verkohlten Materials  $c_{p,e}$  kann mit den für die Versuchsreihen zur Verfügung stehenden Apparaturen nicht bestimmt werden. Deshalb werden die Werte von Tranchard et al. [76] aufgrund von deren Übereinstimmungen bezüglich des Ursprungsmaterials verwendet:

$$c_{p,e} = 5,1327 \times 10^{-7} T^3 - 2,0761 \times 10^3 T^2 + 2,599 T + 662,53 \quad (5.1)$$

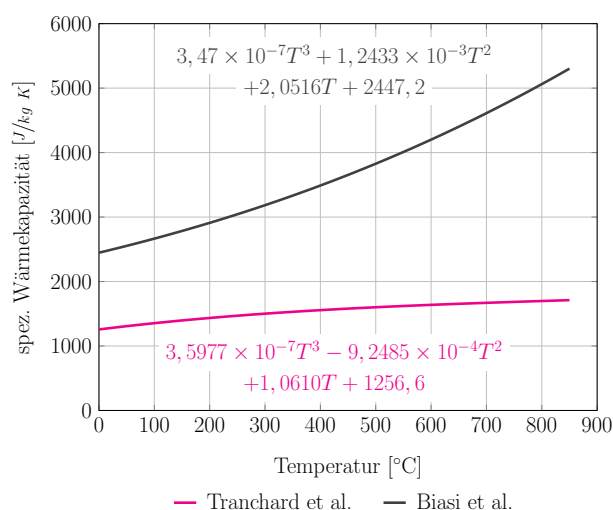
mit  $T$  für die Temperatur in °C.



**Tabelle 5.2.:** Temperaturabhängigkeit (Temperatur in °C) der spezifischen Wärmekapazität von T700/Epikote.

Temperaturbereich	spez. Wärmekapazität [J/(kg K)]
-20 °C bis 123 °C	$769,57 + 2,43 \cdot T[^\circ\text{C}]$
123 °C bis 150 °C	$516,69 + 4,69 \cdot T[^\circ\text{C}]$
150 °C bis 300 °C	$970,94 + 1.64 \cdot T[^\circ\text{C}]$

In Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität der Verbrennungsgase  $c_{p,g}$  wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls auf die Literatur zurückgegriffen. Tranchard et al. [76] und Biasi et al. [23] stellen zwei verschiedene Abhängigkeiten mit sehr divergenten Werten auf (Abbildung 5.4). Der Wert bei Raumtemperatur liegt bei Biasi et al.



**Abbildung 5.4.:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von Verbrennungsgasen nach Tranchard et al. [76] beziehungsweise Biasi et al. [23].

mit  $2447 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$  fast doppelt so hoch wie von Tranchard et al. mit  $1257 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ . Die Abweichung nimmt mit steigender Temperatur noch weiter zu. Tranchard et al. definieren aufgrund von Messdaten den Zusammenhang

$$c_{p,g} = 3,5977 \times 10^{-7} T^3 - 9,2485 \times 10^{-4} T^2 + 1,0610 T + 1256,6 \quad (5.2)$$

mit  $T$  für die Temperatur in °C, Biasi et al. geben als Gleichung

$$c_{p,g} = 1972,5 + 1,45 T_K + 9,59 \times 10^{-4} T_K^2 + 3,47 \times 10^{-7} T_K^3 \quad (5.3)$$

mit  $T_K$  für die Temperatur in K an. Der Stringenz und Durchgängigkeit halber greift diese Dissertation auf die Formel von Tranchard et al. [76] zurück.

Die Zersetzung von T700/Epikote findet durch eine exotherme Reaktion statt, wobei ein Energiebetrag von  $362 \text{ kJ/kg}$  freigesetzt wird (Abbildung 5.5). Die von Tranchard et al. [76]

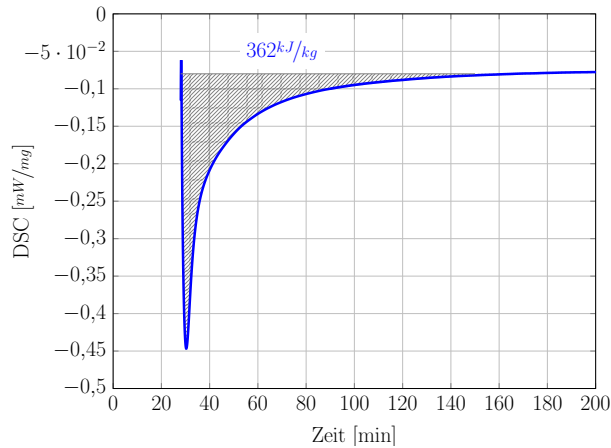


Abbildung 5.5.: Zersetzungsenergie von T700/Epikote.

und Biasi et al. [23] berechneten Werte liegen mit  $259,54 \text{ kJ/kg}$  unter dem in dieser Arbeit bestimmten Wert.

Die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Faserrichtung wird mit  $0,431 \text{ W/mK}$  für das System T700/Epikote gemessen und liegt in der Größenordnung von Literaturdaten [30], aber etwas niedriger als für das System T700/M21 (Abbildung 5.6). Für T700/Epikote im nicht-

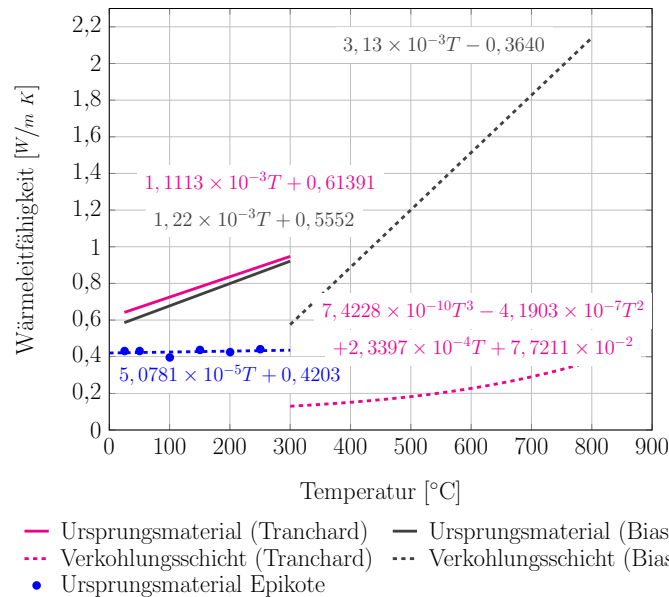


Abbildung 5.6.: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit nach Tranchard et al. [76] beziehungsweise Biasi et al. [23].

verkohlten Zustand steigt der Wert für den Temperaturbereich bis 300 °C nicht signifikant an und kann über die lineare Gleichung

$$k_{\perp} = 0,4203 + 5,0781 \times 10^{-5}T \quad (5.4)$$

angenähert werden. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von T700/M21 ist deutlich ausgeprägter und die Korrelationen gleichen sich in beiden Literaturquellen. Tranchard et al. [76] geben als Zusammenhang

$$k_{\perp} = 1,1113 \times 10^{-3}T + 0,61391 \quad (5.5)$$

mit  $T$  für die Temperatur in °C an.

Für die Wärmeleitfähigkeit der Verkohlungs-schicht wird wiederum auf die Literaturwerte zurückgegriffen. Diese unterscheiden sich bei Tranchard et al. [76] und Biasi et al. [23] erheblich. Tranchard et al. [76] definieren die Gleichung

$$\begin{aligned} k_{\perp,e} = & 7,4228 \times 10^{-10}T^3 - 4,1903 \times 10^{-7}T^2 \\ & + 2,3397 \times 10^{-4}T + 7,7211 \times 10^{-2} \end{aligned} \quad (5.6)$$

mit einer Temperaturabhängigkeit der dritten Potenz, die mit den Beobachtungen in der Literatur [42], [43] übereinstimmen.

Dieser Verlauf kann durch drei Phänomene erklärt werden, die bei der Verkohlung des Materials auftreten. Der stetige Anstieg der Wärmeleitfähigkeit kann durch die Phasenänderung erklärt werden, wodurch die Wahrscheinlichkeit steigt, dass sich die Teilchen im Material berühren und miteinander interagieren [18]. Zudem entstehen durch die Zersetzung des Matrixmaterials Berührungspunkte zwischen den Fasern, die aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit der Fasern im Vergleich zum Harz Pfade mit besonders geringem Wärmeleitungswiderstand darstellen. Dieses Phänomen führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit [18]. Gegenläufig zu diesen zwei Phänomenen wirkt sich die Bildung von Hohlräumen und Delaminationen negativ auf die Wärmeleitfähigkeit aus. Diese Luftbarrieren behindern die Wärmeleitung [18]. Jedoch kann in diesen Poren Strahlung auftreten, was wiederum zum Anstieg der Wärmeleitfähigkeit führt [42], [43], [76]. Welche Phänomene dominieren, kann nicht im Detail bestimmt werden. Im Gegensatz zu Tranchard et al. [76] geben Biasi et al. [23] nur eine lineare Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit an:

$$k_{\perp,e} = 3,13 \times 10^{-3}T - 0,36404 . \quad (5.7)$$

Wie dieses Kapitel zeigt, sind die Stoffeigenschaften entscheidend von der Temperatur und dem Materialzustand, das heißt verkohlt oder noch im Ursprungszustand, abhängig. Die Bestimmung dieser Temperaturabhängigkeit weist deutliche Schwankungen auf, wie der Vergleich von Tranchard et al. [76] und Biasi et al. [23] für das gleiche Materialsystem T700/M21 zeigt. Für die Berechnungen mittels des numerischen Modells aus Kapitel 4.5.1 wird der Einheitlichkeit halber für die fehlenden Werte für das System T700/Epikote auf die Literaturdaten von Tranchard et al. zurückgegriffen (Tabelle 5.3).

**Tabelle 5.3.:** Temperaturabhängigkeit (Temperatur in °C) der thermophysikalischen Materialgrößen von Carbonfaser/Epoxy.

	Temperaturabhängigkeit	Quelle
spez. Wärmekapazität des Ursprungsmaterials	$792,29 + 2,43 \cdot T$	Messung
spez. Wärmekapazität der Verkohlungs-schicht	$662,53 + 2,599 \cdot T - 2,4967 \times 10^{-3} \cdot T^2 + 5,1327 \times 10^{-7} \cdot T^3$	[76]
spez. Wärmekapazität des Gases	$1256,6 + 1,0610 \cdot T - 9,2485 \times 10^{-4} \cdot T^2 + 3,5977 \times 10^{-7} \cdot T^3$	[76]
Wärmeleitfähigkeit des Ursprungsmaterials	$0,4203 + 5,0781 \times 10^{-5} \cdot T$	Messung
Wärmeleitfähigkeit der Verkohlungs-schicht	$7,7211 \times 10^{-2} + 2,3397 \times 10^{-4} \cdot T - 4,1903 \times 10^{-7} \cdot T^2 + 7,4228 \times 10^{-10} \cdot T^3$	[76]

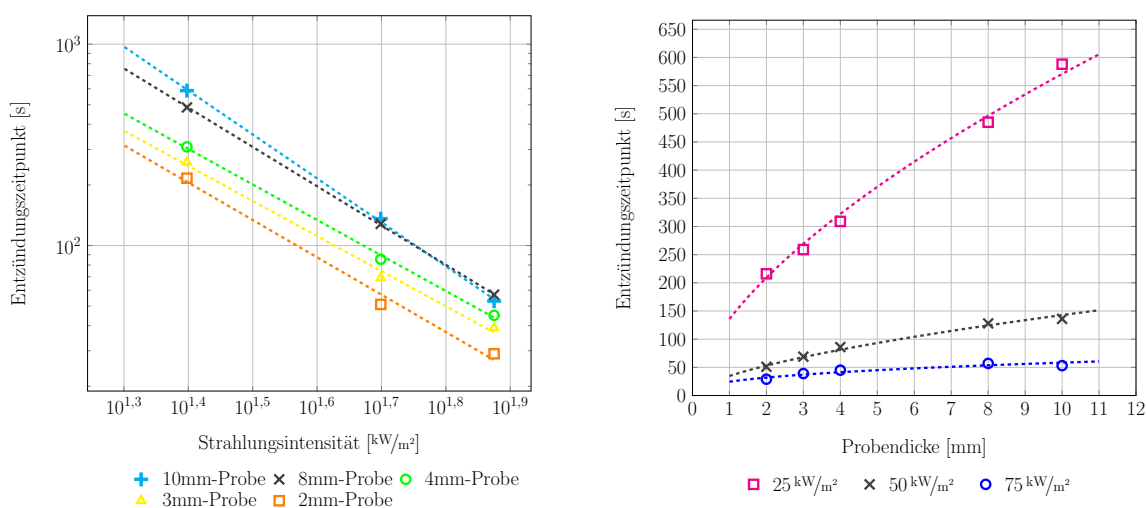
Das Matrixmaterial ist leicht entflammbar (Kapitel 2.2) und der Hersteller gibt für das Harzsystem Epikote einen Flammpunkt von über 150 °C an. Da bei einem Brand Temperaturen von über 800 °C auftreten, kann es zu einer Selbstentzündung des Materials kommen. Dieses Phänomen sowie die Auswirkungen werden durch die Bestimmung der Brandparameter mittels Cone-Kalorimetrie im folgenden Kapitel 5.1.2 untersucht.

### 5.1.2. Brandparameter

Für die Quantifizierung des Brandverhaltens des verwendeten Materials T700/Epikote, werden Versuche mit dem Cone-Kalorimeter (Kapitel 4.1.2) durchgeführt. Als entscheidende

Parameter stehen die Bestimmung des Entzündungszeitpunkts, der Wärmefreisetzungsrate, des MARHE-Werts und der Rauchentwicklung hierbei im Mittelpunkt. Diese Parameter werden jeweils für verschiedene Belastungsintensitäten von  $25 \text{ kW/m}^2$ ,  $50 \text{ kW/m}^2$  beziehungsweise  $75 \text{ kW/m}^2$  und Probendicken von 2 mm, 3 mm, 4 mm, 8 mm und 10 mm ermittelt und deren Einfluss auf die Brandparameter untersucht. Die Ergebnisse werden mit denen von Dao et al. [30] verglichen. Dao untersucht eine 10,1 mm dicke UD-Probe aus Carbonfaser und Epoxidharz von EADS Composites Aquitaine. Der FVG beträgt 59 %, die Dichte  $1472 \pm 20 \text{ kg/m}^3$ , die Wärmeleitfähigkeit  $0,48 \pm 0,05 \text{ W/m K}$  und die spezifische Wärmekapazität  $0,9 \text{ kJ/kg K}$  [30].

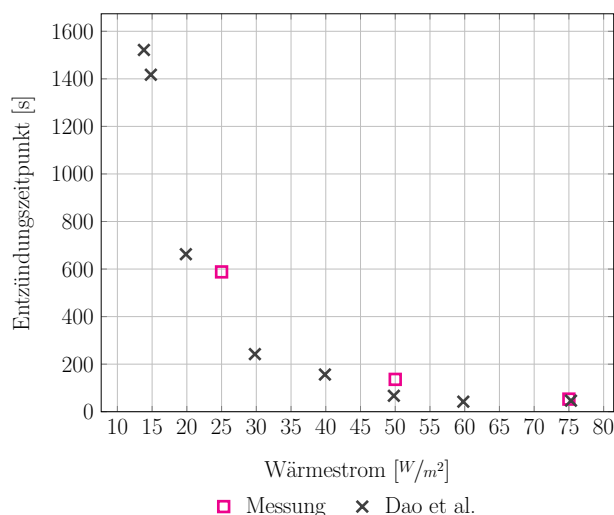
Die Versuche ergeben, dass der Entzündungszeitpunkt  $t_{ig}$  sowohl von der Belastungsintensität als auch von der Probengeometrie abhängt. Er verschiebt sich bei der 10 mm-Probe von 588 s bei einer Strahlungsintensität von  $25 \text{ kW/m}^2$  auf 53 s bei  $75 \text{ kW/m}^2$  (Abbildung 5.7, links). Hier greift die Erklärung von Mouritz et al. [58], dass eine höhere Belastungsinten-



**Abbildung 5.7.:** Entzündungszeitpunkt in Abhängigkeit der Belastungsintensität (links) und Probendicke (rechts).

sität zu einem Anstieg der Pyrolysegeschwindigkeit und somit der Bildung von brennbaren Zersetzungsgasen führt, die einen früheren Entzündungszeitpunkt bedingen. Die Werte der Versuchsreihe stimmen mit denen von Dao et al. [30] überein (Abbildung 5.8).

Es zeigt sich, dass neben der Belastungsintensität auch die Probendicke einen erheblichen Einfluss auf den Entzündungszeitpunkt hat: Je dicker die Probe, desto später liegt der Entzündungszeitpunkt (Abbildung 5.7, rechts). Bei einer Strahlungsintensität von  $50 \text{ kW/m}^2$  verlängert sich die Zeitdauer bis zur Entzündung von 51 s für eine 2 mm-Probe auf 136 s für eine 10 mm-Probe. Dies lässt sich dadurch erklären, dass parallel zur Probendicke die Masse



**Abbildung 5.8.:** Vergleich der gemessenen Entzündungszeitpunkte für eine 10 mm-Platte mit Literaturwerten von Dao et al. [30].

und somit die Wärmekapazität ansteigt, wodurch sich der Aufheizungsprozess des Materials verlängert und brennbare Gase später an der Oberfläche gebildet werden.

Der Einfluss der Probendicke auf den Entzündungszeitpunkt nimmt mit zunehmender Strahlungsintensität ab (Abbildung 5.7). Ist bei einer Strahlungsintensität von  $25 \text{ kW/m}^2$  ein signifikanter Anstieg von 216 Sekunden bei einer Probendicke von 2 mm auf 485 Sekunden bei 10 mm zu verzeichnen, so flacht sich die Kurve bei einer Strahlungsintensität von  $50 \text{ kW/m}^2$  deutlich ab. Bei  $75 \text{ kW/m}^2$  ist kein nennenswerter Einfluss der Probendicke mehr festzustellen. Dieses Verhalten deckt sich mit den Beobachtungen von Hume [48].

Bei der Extrapolation der Daten auf die CFK-Wanddicke von 13 mm der Versuchstanks ergibt sich für eine Strahlungsintensität von  $25 \text{ kW/m}^2$  ein Entzündungszeitpunkt von 672 s, für  $50 \text{ kW/m}^2$  152 s und für  $75 \text{ kW/m}^2$  61 s. Die Entzündung des CFK führt zu einem zusätzlichen Wärmeeintrag und dadurch zu einer beschleunigten Degradation. Daher eignen sich Materialien mit spätem Entzündungszeitpunkt vorrangig für Anwendungen mit Brandgefahr.

Für die Berechnung des Entzündungszeitpunkts  $t_{ig}$  unterscheidet man zwischen „thermisch dicken“ und „thermisch dünnen“ Proben. Erstere zeichnen sich durch die Ausbildung eines Temperaturgradienten in Probendickenrichtung während der Temperaturbelastung aus. Diese Unterscheidung ist wesentlich, um das sich bei Drucktanks ausbildende Temperaturprofil auch über Probenversuchen abbilden zu können.

Der Entzündungszeitpunkt errechnet sich für „thermisch dicke“ Proben aus der Wärmeleitfähigkeit  $k$ , der Materialdichte  $\rho$ , der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$ , der Entzündungs-

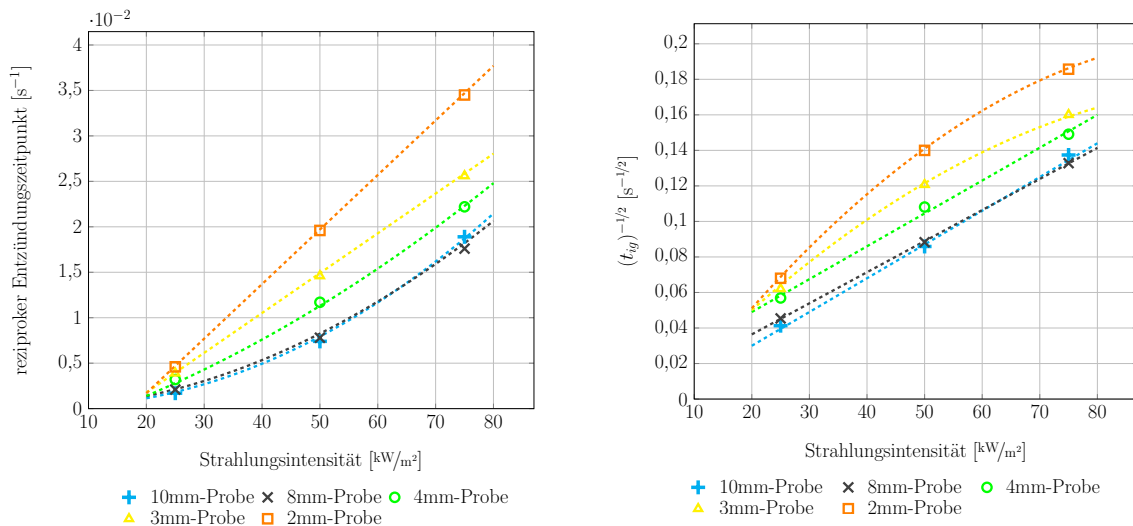
$T_{ig}$  und der Umgebungstemperatur  $T_\infty$  sowie dem Wärmestrom  $\dot{q}_{net}''$  (inklusive der Wärmeverluste) über den Zusammenhang

$$t_{ig} = \frac{\pi}{4} (k\rho c_p) \left( \frac{T_{ig} - T_\infty}{\dot{q}_{net}''} \right)^2 \quad [58]. \quad (5.8)$$

Für „thermisch dünne“ Proben ist zusätzlich die Probendicke  $d_0$  für den Entzündungszeitpunkt entscheidend, woraus sich die Gleichung

$$t_{ig} = \rho c_p d_0 \frac{T_{ig} - T_\infty}{\dot{q}_{net}''} \quad (5.9)$$

ergibt [58]. In beide Gleichungen werden jeweils die für den Entzündungszeitpunkt geltenden Stoffgrößen eingesetzt. Ob die Gleichung 5.8 oder 5.9 angewendet wird, kann aus den experimentellen Daten der Cone-Kalorimetrie bestimmt werden. Hierfür wird die Auftragung von  $t_{ig}^{-1}$  und  $t_{ig}^{-1/2}$  über der Strahlungsintensität betrachtet (Abbildung 5.9). Aus Abbildung



**Abbildung 5.9.:** Reziproker Entzündungszeitpunkt (links) und Wurzel des reziproken Entzündungszeitpunkts (rechts) in Abhängigkeit der Belastungsintensität und Probendicke.

5.9, links geht hervor, dass der Zusammenhang für die 2 mm- und 3 mm-Proben linear, für größere Probendicken nicht-linear ist. Zudem zeigt die Auftragung der Wurzel des reziproken Entzündungszeitpunkts für Probendicken größer als 4 mm einen linearen Zusammenhang. Daraus lässt sich aufgrund der Untersuchungen von Dao et al. [30] schlussfolgern, dass im vorliegenden Fall ab 4 mm Probendicke die Geometrie als „thermisch dick“ zu bewerten ist und somit Gleichung 5.8 angewendet werden kann. Dies ist deshalb auch die in dieser Arbeit präferierte Probendicke.

Für die Berechnung der Entzündungstemperatur  $T_{ig}$  kann auf Gleichung 5.8 zurückgegriffen werden. Da der Nettowärmestrom jedoch nur schwer zu bestimmen ist, kann die Entzündungstemperatur alternativ auch über den Thermal Response Parameter (TRP) berechnet werden. Je höher dieser Wert ausfällt, desto länger dauert es, bis das Material sich erwärmt, brennbare Gase bildet und sich entzündet [30]. Diese Widerstandsgröße lässt sich aus den experimentell ermittelten Entzündungszeitpunkten über den Zusammenhang

$$TRP = (T_{ig} - T_{\infty}) \sqrt{k\rho c_p \frac{\pi}{4}} = \frac{1}{t_{ig}^{-1/2}} \dot{q}_e'' = \frac{1}{m} \quad (5.10)$$

mit  $m$  für die Geradensteigung der Auftragung 5.9, rechts ermitteln [30]. Für die 10 mm- und 8 mm-Probe lässt sich der TRP zu  $526 \text{ kW/s}^{0.5} \text{ m}^2$  und  $588 \text{ kW/s}^{0.5} \text{ m}^2$  bestimmen.

Verglichen mit dem CFK-System von Dao et al. [30], für das sich der TRP zu  $370 \text{ kW/s}^{0.5} \text{ m}^2$  ergibt, fällt der TRP für das in dieser Arbeit untersuchte CFK-System deutlich höher aus. T700/Epikote weist somit einen höheren Widerstand bei Bildung von Verbrennungsgasen und Entzündung auf. Auf diesen Parameter bezogen, eignet sich T700/Epikote somit besser für Anwendungen mit Brandgefahr.

Die Berechnung der Entzündungstemperatur  $T_{ig}$  über Gleichung 5.10 mit den temperaturabhängigen Materialkennwerten aus Kapitel 5.1.1 für die 10 mm-Probe ergibt  $405 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der Entzündungszeitpunkt befindet sich somit in der Temperaturspanne von  $375\text{-}425 \text{ }^\circ\text{C}$ , die für Epoxidharze in der Literatur dokumentiert ist [26]. In der Arbeit von Dao et al. [30] ist die Entzündungstemperatur experimentell zu  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  für einen FVG von  $59 \%$  und zu  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  für einen FVG von  $56 \%$  ermittelt worden. Vergleicht man den in dieser Dissertation berechneten Wert von  $405 \text{ }^\circ\text{C}$  für einen FVG von  $63 \%$  mit den Werten von Dao et al. [30] zeigt sich, dass anscheinend ein linearer Zusammenhang zwischen dem FVG und der Entzündungstemperatur besteht: Die Entzündungstemperatur steigt mit zunehmendem FVG an (Abbildung 5.10).

Als weitere Bewertungsgröße für das Brandverhalten von Materialien wird die Wärmefreisetzungsrates (HRR = engl. Heat Release Rate) herangezogen. Der für brennbare Materialien typische Verlauf der HRR-Kurve ist in Abbildung 5.11, links, für die 10 mm-Probe und eine Strahlungsintensität von  $75 \text{ kW/m}^2$  dargestellt. Zu Beginn der Strahlungsbelastung heizt sich das Material auf, bis sich genügend Verbrennungsgase gebildet haben und es zur Entzündung kommt (Abbildung 5.11, links 1.). Anschließend tritt eine Oberflächenverbrennung auf, was mit einem starken Anstieg der Wärmefreisetzung einhergeht (Abbildung 5.11, links 2.). Diese Phase dauert an, bis die maximale Wärmefreisetzung erreicht ist und sich eine Verbrennungsschicht ausbildet (Abbildung 5.11, links 3. und 4.). Das entstehende verkohlte Material schirmt



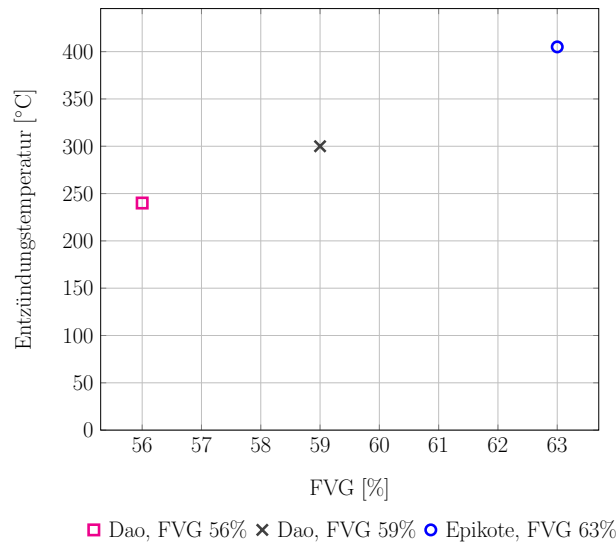


Abbildung 5.10.: Abhängigkeit der Entzündungstemperatur vom Faservolumengehalt [30].

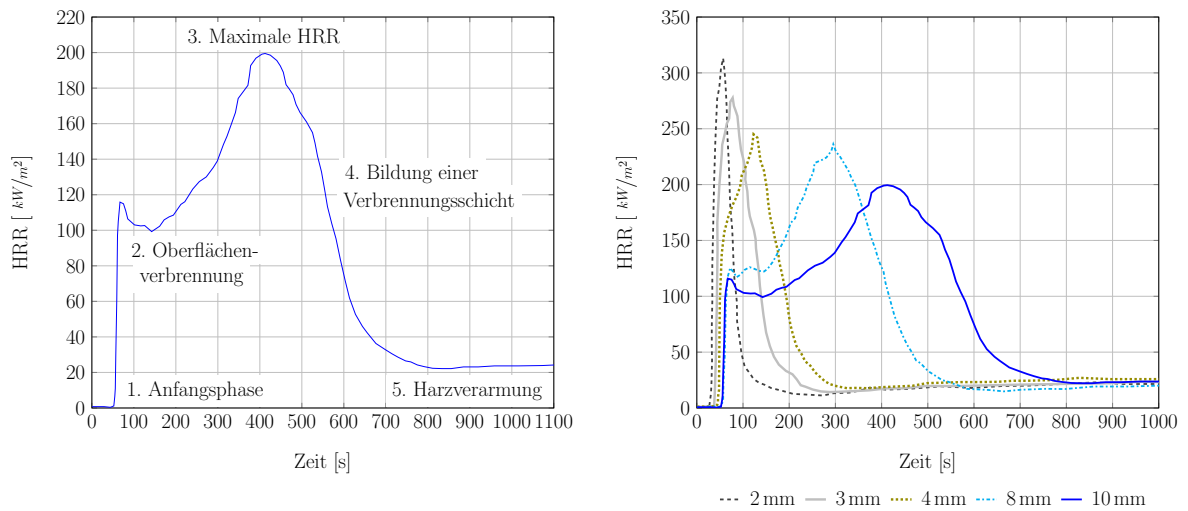
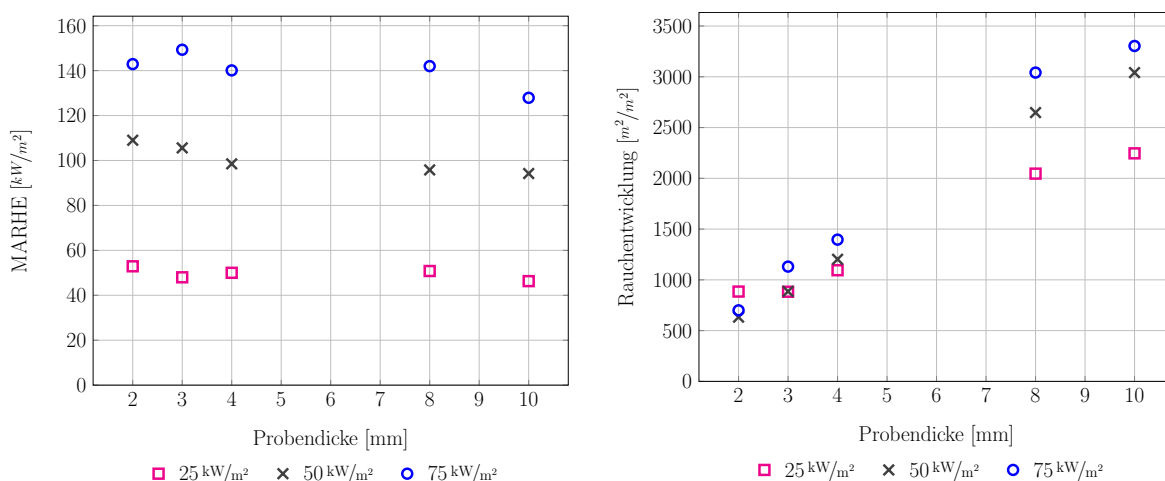


Abbildung 5.11.: Charakteristische Wärmefreisetzungskurve einer 10 mm dicken T700/Epikote-Plattenprobe bei einer Strahlungsintensität von  $75 \text{ kW/m}^2$  (links) sowie deren Formänderung in Abhängigkeit der Probendicke (rechts).

die darunterliegenden Schichten ab und die Wärmefreisetzungsrate sinkt, bis die Phase der Harzverarmung erreicht ist (Abbildung 5.11, links 5.).

Wie die Kurvenverläufe zeigen (Abbildung 5.11, rechts), ist die Wärmefreisetzungsrate abhängig von der Probengeometrie. Dünne Proben erzeugen spitzere Profile als dickere. Eine ausgeprägte Oberflächenverbrennung findet ausschließlich bei Proben ab 8 mm Stärke statt. Neben der Kurvenform, wird als Vergleichsgröße die maximale HRR und die durchschnittliche HRR herangezogen. Die maximale HRR nimmt mit zunehmender Probendicke ab, die durchschnittliche HRR hingegen zu (Abbildung 5.11, rechts).

Zudem soll noch der Maximalwert der über die Zeit gemittelten Wärmefreisetzungsrate (MARHE = engl. maximum average rate of heat emission) betrachtet werden. Mit steigender Belastungsintensität nimmt der MARHE-Wert von etwa  $50 \text{ kW/m}^2$  bei einer Belastungsintensität von  $25 \text{ kW/m}^2$  auf  $140 \text{ kW/m}^2$  bei  $75 \text{ kW/m}^2$  zu (Abbildung 5.12, links). Die Probendicke hat keinen entscheidenden Einfluss auf den MARHE-Wert.



**Abbildung 5.12.:** Links: MARHE-Wert für das System T700/Epikote. Rechts: Menge an Verbrennungsgasen in Abhängigkeit von Probendicke und Belastungsintensität.

Als letzter Parameter wird der Einfluss der Rauchentwicklung auf das Brandverhalten analysiert. Je mehr brennbare Gase gebildet werden, desto stärker wird der Verbrennungsprozess unterstützt. Die entstehende Menge an Verbrennungsgasen hängt hierbei von der Probendicke und der Belastungsintensität ab (Abbildung 5.12, rechts). Mit steigender Probendicke nimmt die Rauchentwicklung bei einer Belastungsintensität von  $75 \text{ kW/m}^2$  von  $700 \text{ m}^2/\text{m}^2$  bei 2 mm auf  $3300 \text{ m}^2/\text{m}^2$  bei 10 mm zu. Die Strahlungsintensität hat bei dünnen Proben nur geringen Einfluss auf die Rauchentwicklung, bei dickeren Proben steigt mit höherer Belastungsintensität die freigewordene Menge an Verbrennungsgasen.

Die in diesem Kapitel bestimmten Brandparameter sind in Tabelle 5.4 für die 4 mm-Probe zusammengefasst und um die extrapolierten Werte für eine Tankwand von 13 mm erweitert.

**Tabelle 5.4.:** Brandparameter für T700/Epikote.

Probe	$t_{ig}$ [s]	MARHE [ $kW/m^2$ ]	Rauchentwicklung [ $m^2/m^2$ ]
4 mm	25 $kW/m^2$	242	50
	50 $kW/m^2$	86	97
	75 $kW/m^2$	45	140
13 mm	25 $kW/m^2$	725	46
	50 $kW/m^2$	152	88
	75 $kW/m^2$	61	128

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich Materialien für eine Anwendung mit Brandgefahr umso besser eignen, je später sie sich entzünden, je weniger Wärme während des Feuers freigesetzt wird und je geringer die Menge an brennbaren Gasen ausfällt. Das System T700/Epikote liegt dabei insgesamt im Wertebereich von vergleichbaren Epoxidharzen, erbringt jedoch hinsichtlich TRP günstigere Werte.

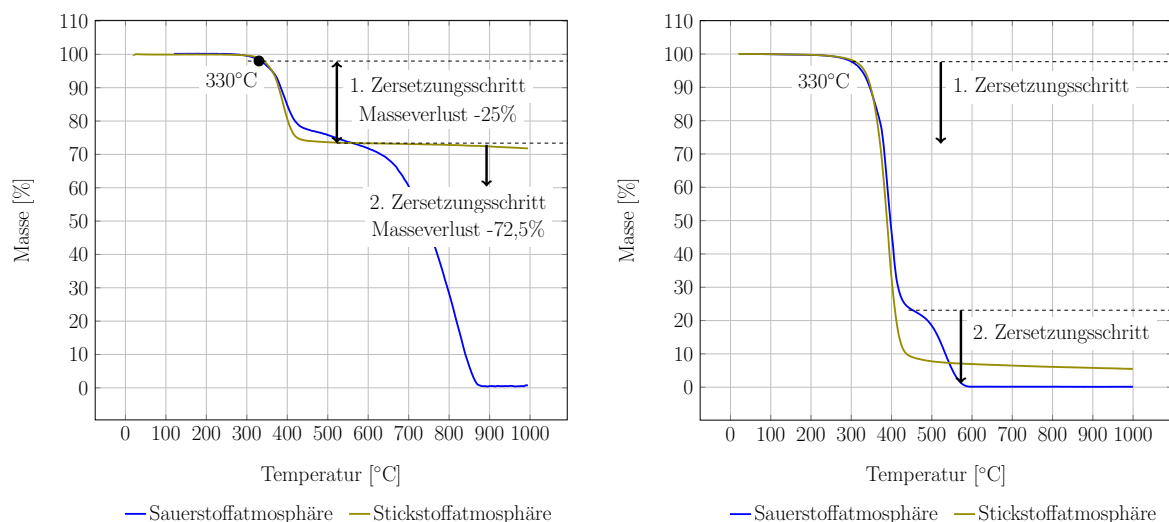
In einem nächsten Schritt werden die Vorgänge nach der Entzündung des Materials im Detail untersucht und die Zersetzungskinetik ermittelt (Kapitel 5.1.3).

### 5.1.3. Zersetzungskinetik

Die Zersetzungskinetik von CFK lässt sich mit Hilfe einer TGA (Kapitel 4.1.1) bestimmen. Hierbei werden die Abbauvorgänge unter zwei verschiedene Atmosphären analysiert.

Zum einen wird der Einfluss der atmosphärische Luftzusammensetzung an der Oberfläche des CFK-Tanks auf die CFK-Zersetzung untersucht. Zum anderen wird die Wirkung der inertierten Stickstoffatmosphäre auf die CFK-Degradation überprüft. Diese Umgebung simuliert die tieferen Bereiche der CFK-Wandung, in denen nur unbedeutende Sauerstoffmengen vorhanden sind. Der Sauerstoff kann in diese unteren Schichten nur mittels der Sauerstoffdiffusion durch die darüberliegenden CFK-Schichten gelangen und wird deshalb als sehr gering angenommen. Oxidationsreaktionen sind in diesen Bereichen deshalb zu vernachlässigen. Die Bestimmung des Abbaumechanismus erfolgt für diesen CFK-Bereich durch die TGA in Stickstoffatmosphäre.

Bei der Zersetzung von T700/Epikote in Sauerstoffatmosphäre treten bei einer Heizrate von  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  zwei aufeinander folgende Zersetzungsschritte auf (Abbildung 5.13, links). Im

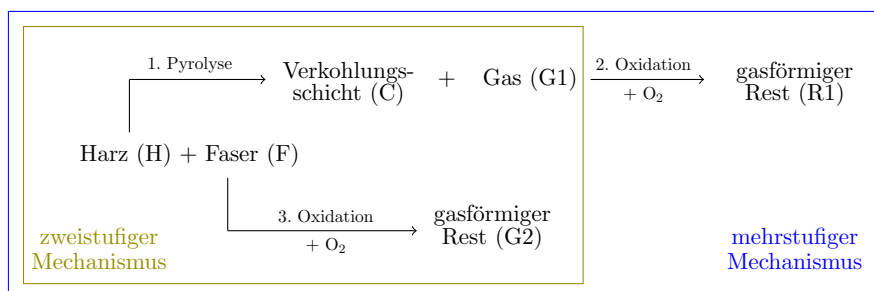


**Abbildung 5.13.:** Zersetzung von T700/Epikote (links) und Epikote-Reinharz (rechts) in Sauerstoff- bzw. Stickstoffatmosphäre, erhalten durch eine TGA mit einer Heizrate von  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

ersten wird das Epoxidharz ab Erreichen der kritischen Zersetzungstemperatur von  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  pyrolysiert. Ab diesem Zeitpunkt nimmt der Massenanteil kontinuierlich ab, bis die komplette Harzersetzung erfolgt ist (Abbildung 5.13, links, 1. Abbauphase). Die Massenänderung beträgt hierbei 25 %. In der zweiten Abbaustufe findet die Oxidation der Carbonfasern statt (Abbildung 5.13, links, 2. Abbauphase). Diese setzt bei Temperaturen über  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein und es werden weitere 72,5 % der Masse zersetzt. Nach Beendigung der Messung bei  $947,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  verbleibt ein Massenanteil von 2,5 % an verkohltem Material. In inerter Stickstoffatmosphäre findet dieser zweite Reaktionsschritt nicht statt. Es ist ausschließlich die Pyrolyse des Harzes zu beobachten.

Betrachtet man die Ergebnisse der TGA des Reinharzes, die mit geringeren Aufheizraten durchgeführt wird und somit eine genauere Auflösung der Zersetzungsvorgänge liefert, ist ein weiterer Abbauvorgang nach der Pyrolyse des Harzsystems zu erkennen (Abbildung 5.13, rechts). Die Verkohlungs-schicht, gebildet durch die Pyrolyse-reaktion, kann bei Anwesenheit von Sauerstoff oxidieren, wodurch gasförmige Produkte entstehen. Dieser Schritt ist bei der Reinharzprobe deutlich ausgeprägt, im System aus Faser und Harz jedoch nicht auflösbar, beziehungsweise durch die Oxidation der Fasern überlagert.

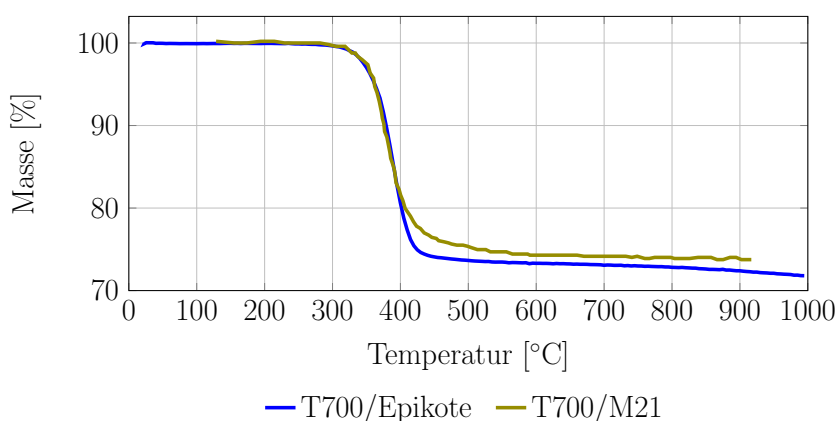
Aus diesen TGA-Daten des Composites lässt sich der in Abbildung 5.14 im grünen Kasten dargestellte Reaktionsmechanismus ableiten.



**Abbildung 5.14.:** Reaktionsmechanismus der Zersetzungsreaktion von CFK: zweistufiger (grüner Kasten) und mehrstufiger (blauer Kasten) Zersetzungsmechanismus.

Das Harz (H) pyrolysiert zu einer Verbrennungsschicht (C) und Gas (G1), die Fasern oxidieren und bilden einen gasförmigen Rest (G2). Werden zudem die Daten des Reinharzsystems hinzugezogen, muss zusätzlich die Oxidation der Verkohlungsschicht hinzugefügt werden, wodurch ein mehrstufiger Abbaumechanismus entsteht (Abbildung 5.14, blauer Kasten). Das bereits in den vorherigen Kapiteln erwähnte System T700/M21 von Biasi et al. [23] folgt ebenfalls einem mehrstufigen Reaktionsmechanismus und soll deshalb für die Plausibilisierung herangezogen werden.

Vergleicht man den Verlauf der Massenabnahme von T700/Epikote und T700/M21 in Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 5 °C/min, ist eine deutliche Übereinstimmung der Kurven ersichtlich (Abbildung 5.15). Die Abnahmegeschwindigkeit von beiden Materialien ist



**Abbildung 5.15.:** Vergleich der Zersetzung von T700/Epikote und T700/M21 [23] in Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 5 °C/min.

identisch, lediglich der übrig bleibende Masseresst unterscheidet sich, was auf die Unterschiede beim Faservolumenanteil zurückzuführen ist (Kapitel 5.1.1).

Um die Temperatur von 330 °C für den Zersetzungsbeginn zu validieren, werden 4 mm-stärke UD-Plattenproben in einen Muffelofen gelegt und für verschiedene Zeitdauern mit Temperatur belastet. Bei den Proben mit einer Temperaturbelastung von 300 °C für bis zu 30 Minuten ist keine signifikante Materialveränderung zu beobachten. Erst bei 400 °C tritt die Materialzersetzung auf. Bereits nach 2,5 Minuten sind die Proben verkohlt und aufgebläht (Abbildung 5.16). Weitere Temperaturstufungen werden nicht getestet, jedoch kann



**Abbildung 5.16.:** Verkohlte Plattenproben nach einer Temperaturbelastung von 400 °C für 2,5 Minuten.

der Beginn der Zersetzung bereits nach diesen Experimenten auf einen Temperaturbereich zwischen 300 und 400 °C eingegrenzt werden. Dies stimmt mit den Ergebnissen der TGA überein.

Für die Einbindung der Materialzersetzung in die numerischen Berechnungen aus Kapitel 4.5.1 müssen die mathematischen Parameter zur Beschreibung der Reaktionskinetik mit Hilfe der Methoden von Kissinger oder Ozawa (Kapitel 2.2.3) bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie  $E_A$ , der präexponentielle Faktor  $A$  und die Reaktionsordnung  $n$  sind für T700/Epikote in der folgenden Tabelle 5.5 zusammengefasst und den Ergebnissen von Biasi et al. [23] gegenübergestellt.

Es wird zunächst nur die Pyrolyse des Harzsystems betrachtet, da dies der dominierende Zersetzungsschritt ist (Abbildung 5.13). Die nach Kissinger berechnete Aktivierungsenergie sowie der präexponentielle Faktor stimmen mit den Werten aus der Literatur [33] überein. Die nach Ozawa berechneten Werte weichen beim präexponentiellen Faktor sowie der Reaktionsordnung erheblich von den Literaturwerten ab, weshalb für die weitere Betrachtung ausschließlich die Werte nach Kissinger verwendet werden.

**Tabelle 5.5.:** Reaktionsparameter der Pyrolyse in Stickstoffatmosphäre von T700/Epikote im Vergleich mit Literaturwerten [33].

	T700/Epikote (Kissinger)	T700/Epikote (Ozawa)	T700/M21
$E_A$	$1,48 \times 10^5 \text{ J/mol}$	$1,85 \times 10^5 \text{ J/mol}$	$1,82 \times 10^5 \text{ J/mol}$
$A$	$1,80 \times 10^{10} \text{ 1/s}$	$7,20 \times 10^{14} \text{ 1/s}$	$9,67 \times 10^{10} \text{ 1/s}$
$n$	1	14,35	1

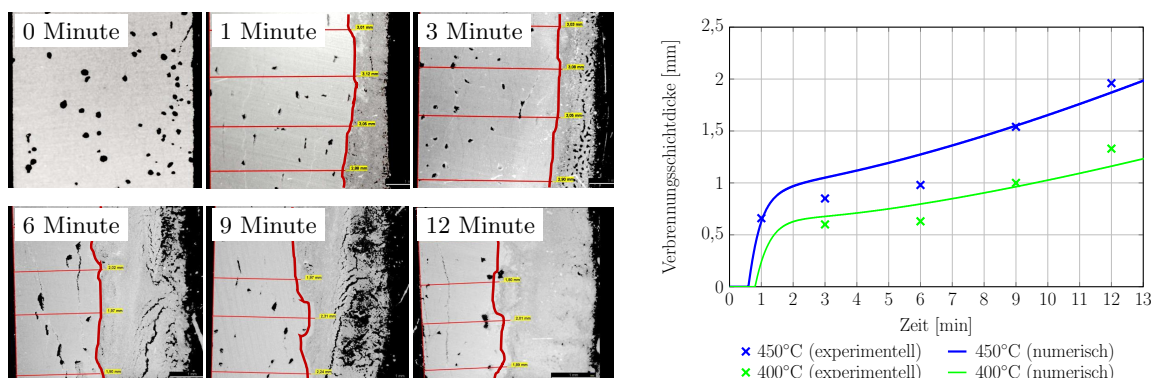
Für die Bestimmung der Kinetikparameter der Oxidation der Verbrennungsschicht wird ausschließlich die Methode nach Kissinger verwendet, für die Kinetik der Oxidation der Carbonfasern wird auf die Werte von Biasi et al. [23] zurückgegriffen, der ebenfalls die Kohlenstofffaser T700 untersucht hat (Tabelle 5.6). Die genaue Bestimmung der Kinetikparameter

**Tabelle 5.6.:** Reaktionsparameter der Oxidation der Verbrennungsschicht von T700/Epikote sowie der Carbonfasern T700 [23].

	Oxidation Verkohlungs-schicht	Oxidation Carbonfaser T700 [23]
$E_A$	$1,41 \times 10^5 \text{ J/mol}$	$1,677 \times 10^5 \text{ J/mol}$
$A$	$2,94 \times 10^7 \text{ 1/s}$	$2,0 \times 10^5 \text{ 1/s}$
$n$	1	0,5

der Faseroxidation aus den gemessenen Daten ist nicht möglich, da die gerätespezifische maximale Temperatur für die TGA Analyse erreicht ist, bevor die Zersetzung der Fasern vollendet ist.

Mit Hilfe dieser Kinetik ist die Beschreibung der Bildung einer Verkohlungs-schicht nach dem zwei-Zonen-Modell (Kapitel 2.2.1) möglich. Für eine 4 mm dicke CFK-Plattenprobe aus T700/Epikote, die einer definierten Temperaturbelastung für eine Zeitdauer bis zu 12 Minuten ausgesetzt ist, wird die experimentell ermittelte Verbrennungsschichtdicke mit den numerischen Werten verglichen (Abbildung 5.17). Aufgrund eines Fehlers bei der Temperaturmessung kann die exakte Temperatur auf der Plattenoberfläche nicht ermittelt werden. Die numerische Analyse dient somit auch zur Rückrechnung der Belastungstemperatur.



**Abbildung 5.17.:** Links: Aufnahmen der Verkohlungsschicht bei einer Temperaturbelastung von 450 °C und definierten Belastungszeiten. Rechts: Vergleich experimenteller und numerischer Ergebnisse der Verbrennungsschicht.

Die experimentellen Messungen zeigen, dass sich ab einer gewissen Temperaturgrenze eine Verbrennungsschicht bildet und diese mit zunehmender Belastungszeit ins Material hineinwandert (Abbildung 5.17). Die Ergebnisse der TGA bestimmen diese Zersetzungstemperatur zu 330 °C. Berechnet man die Verbrennungsschicht über die Belastungstemperaturen auf der Oberfläche von 400 °C und 450 °C, lassen sich die experimentell gemessenen Verbrennungsschichtdicken numerisch reproduzieren. Die Auswirkung dieser Verbrennungsschicht auf die mechanischen Eigenschaften wird im folgenden Kapitel 5.1.4 erläutert.

#### 5.1.4. Mechanische Eigenschaften

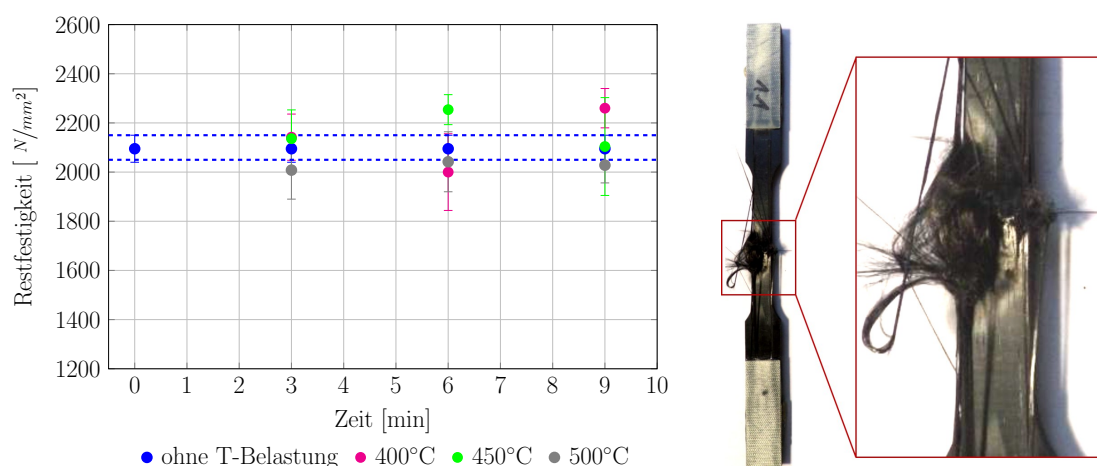
Für Drucktanks unter Feuerbelastung ist es entscheidend, dass die mechanischen Kennwerte während der Hitzeeinwirkung möglichst wenig degradieren. Um den Zusammenhang zwischen thermischer Belastung und mechanischer Restfestigkeit zu untersuchen, werden Zug- und Biegeversuche an temperaturbelasteten CFK-Plattenproben durchgeführt.

Die Heißgastemperatur wird in diesen Versuchen auf 700, 800 beziehungsweise 900 °C geregelt, eine exakte Messung der CFK-Oberflächentemperatur ist jedoch nicht erfolgt. Diese wird anhand der Analyse der Verbrennungsschichtdicke durch numerische Berechnungen im Nachhinein bestimmt.

Das CFK-Material wird im zylindrischen Tankbereich hauptsächlich auf Zug beansprucht (Kapitel 2.1). Um diesen Belastungszustand zu simulieren, werden zunächst Zugversuche an temperaturbelasteten, unidirektionalen (UD) CFK-Platten in Faserrichtung durchgeführt. Die Zugfestigkeit liegt für Raumtemperatur bei 2095 N/mm<sup>2</sup> und ändert sich trotz Bildung einer Verbrennungsschicht mit zunehmender Belastungstemperatur und -dauer nicht signifikant



(Abbildung 5.18, links). Die numerisch berechneten CFK-Oberflächentemperaturen liegen



**Abbildung 5.18.:** Links: Restfestigkeit von T700/Epikote in Abhängigkeit von Belastungstemperatur und -dauer. Rechts: Bruchbild der Zugprobe bei einer Belastung mit 100 % Harzverarmung.

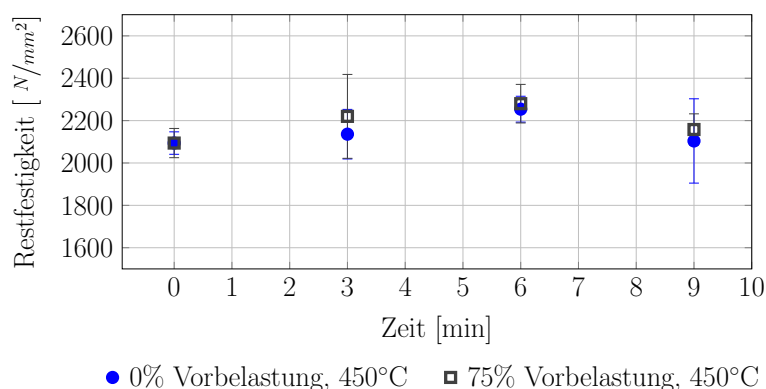
für die Proben bei 400, 450 und 500 °C für jeweils drei bis neun Minuten. Bei allen Belastungszuständen ist die Bildung einer Verkohlungs-schicht zu erkennen. Aus den Ergebnissen der TGA des Materials (Kapitel 5.1.3) ist ersichtlich, dass die Zersetzung des Harzes bei Temperaturen ab 330 °C beginnt. Bei den getesteten Bedingungen muss die Belastungstemperatur somit über dieser Zersetzungstemperatur liegen. Dies stimmt mit den numerisch ermittelten Belastungstemperaturen überein.

Nach Mouritz et al. [58] müsste mit einsetzender Harzzersetzung auch eine Abnahme der Restfestigkeit erfolgen. Bei den in dieser Arbeit getesteten UD-Zugproben ist dies jedoch nicht zu beobachten: Die Bildung einer Zersetzungsschicht hat keinen signifikanten Einfluss auf die Zugfestigkeit. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Fasern bei den getesteten Belastungstemperaturen und -zeiten noch nicht degradieren und somit die Kräfte weiterhin ungehindert aufnehmen können. Dadurch nimmt die gesamte Restfestigkeit der Probe nicht ab.

Die Schwankungen bei der Festigkeit hin zu höheren Maximalwerten lässt sich durch die Nachhärtung des Harzsystems erklären, wodurch sich die Einleitung der Zugkräfte in die Fasern zunächst verbessert. Bei Belastungstemperaturen von 500 °C ist durchgehend eine etwas geringere Restfestigkeit von etwa 2000  $N/mm^2$  zu beobachten. Dies ist auf die Harzverarmung und somit die verminderte Krafteinleitung in die Fasern zurückzuführen. Diese Annahme wird durch die Betrachtung des Bruchbilds (Abbildung 5.18, rechts) unterstützt, das aufgrund der

Harzverarmung im temperaturbelasteten Bereich verknäuelte Fasern zeigt. Diese minimalen Änderungen wirken sich jedoch nicht auf die Gesamtfestigkeit aus.

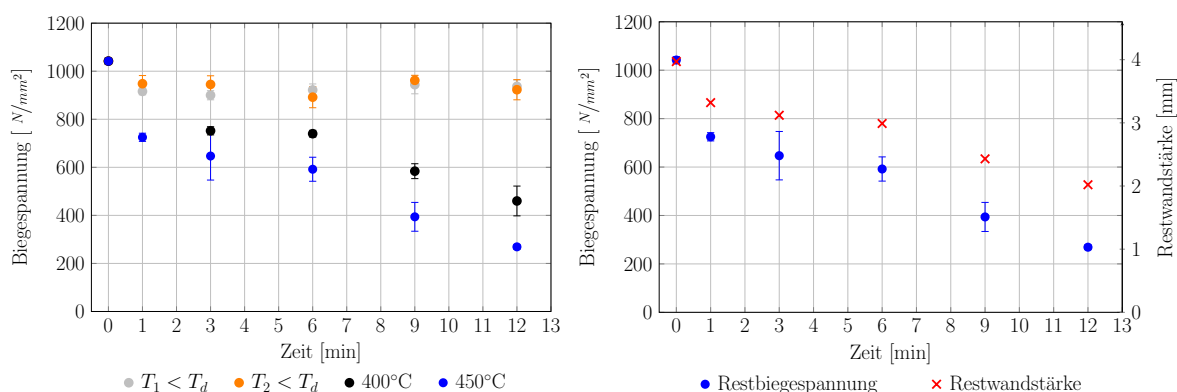
Die Temperaturbelastung hat bei diesen Versuchen ohne gekoppelte mechanische Belastung stattgefunden. Ob diese sich negativ auf die Restfestigkeit auswirken kann, soll in einer zweiten Versuchsreihe getestet werden. Hierfür werden die Proben mit 75 % ihrer Maximalkraft für drei bis neun Minuten mit 450 °C belastet. Die Ergebnisse in Abbildung 5.19 zeigen, dass die gleichzeitige thermische und mechanische Belastung keinen negativen Einfluss auf die Restfestigkeit hat.



**Abbildung 5.19.:** Restfestigkeit von T700/Epikote bei gekoppelter mechanischer und thermischer Belastung.

Wie aus der Analyse der Brandversuche in der Literatur (Kapitel 3.2) ersichtlich, tritt ein Tankbersten bei durchschnittlich 8 Minuten nach Start der Temperaturbelastung auf. Dies kann nach den oben beschriebenen Versuchsergebnissen nicht auf die Abnahme der Zugfestigkeit in Faserrichtung zurückgeführt werden. Deshalb soll in einer weiteren Versuchsserie der Einfluss der Scherkräfte auf die Restfestigkeit von temperaturbelasteten UD-Plattenproben untersucht werden. Hierfür werden Dreipunkt-Biegeversuche (Kapitel 4.1.3) durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Temperaturbelastung ( $T_1$  und  $T_2$ ) unter der Zersetzungstemperatur  $T_d$  von 330 °C sich keine Verkohlungs-schicht bildet und auch die Biegespannung nicht signifikant abnimmt (Abbildung 5.20, links). Bei einer Temperaturbelastung ab 400 °C ist eine deutliche Festigkeitsabnahme mit zunehmender Belastungsdauer zu erkennen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Theorie aus der Literatur: Die Bildung einer Verbrennungsschicht führt zu einer Reduktion der Festigkeit [36], [58], [17]. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.20, rechts durch die Auftragung der Verbrennungsschichtdicke und der Restfestigkeit bei einer Temperaturbelastung von 450 °C nochmals verdeutlicht: Die Restwandstärke nimmt parallel zur Versagensspannung ab. Die erste Stufe der Materialzersetzung sowie der

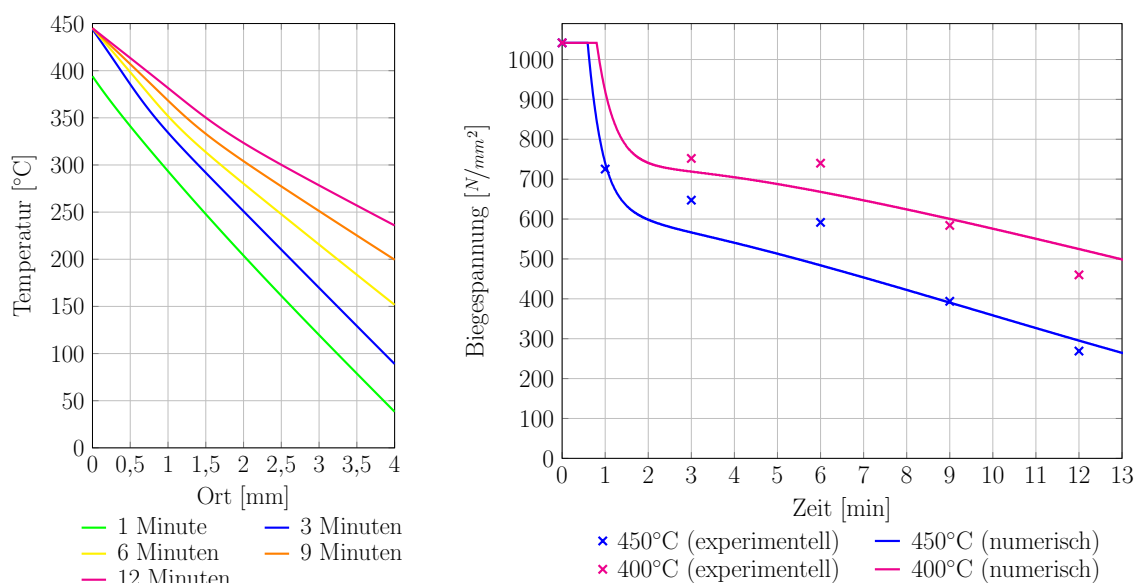


**Abbildung 5.20.:** Links: Biegespannung von T700/Epikote nach unterschiedlicher thermischer Belastung. Rechts: Zusammenhang zwischen Restfestigkeit und Restwandstärke bei einer Temperaturbelastung von  $450^\circ C$ .

Festigkeitsabnahme bis drei Minuten kann durch die Pyrolyse des Materials erklärt werden. Zwischen drei und sechs Minuten ist zunächst keine signifikante Abnahme mehr zu erkennen. Dieser Effekt kann durch die Abschirmung des Ursprungmaterials durch die Verbrennungsschicht erklärt werden, die eine weitere Bildung einer Verkohlungschicht verlangsamt. Bei Erreichen von neun Minuten Belastungsdauer reduzieren sich die Restwandstärke sowie die Restfestigkeit weiter. Die Verkohlungschicht oxidiert, die Wärme wird weiter ins Material hineingeleitet und die Degradation schreitet fort. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist hierbei von der Belastungstemperatur abhängig: Je höher die Temperatur ist, desto schneller läuft die Zersetzung ab.

Die numerische Analyse der Vorgänge zeigt, dass sich die Temperatur im CFK mit steigender Belastungsdauer erhöht, die Verbrennungsschicht ins Material hineinwandert und die Restfestigkeit abnimmt (Abbildung 5.21). Die experimentellen Ergebnisse lassen sich hinreichend genau durch das 1-D Berechnungsmodell (Kapitel 4.5) reproduzieren. Eine detailgetreue Abbildung des Verlaufs der Biegespannung ist jedoch nicht darstellbar, da das numerische 1-D-Modell zum Beispiel richtungsabhängige Phänomene, wie die Wärmeleitung in Faserrichtung und thermische Ausdehnungseffekte, vernachlässigt.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel lassen die Schlussfolgerung zu, dass nicht die Abnahme der Zugfestigkeit in Faserrichtung, sondern die Abnahme der Scherfestigkeit zum Versagen von Hochdrucktanks führt. Durch die Bildung der Verbrennungsschicht können die Fasern abrutschen, da das Harz diese nicht mehr in Position halten kann. Dadurch nehmen die Fasern die Kräfte nicht mehr auf und der Behälter versagt.



**Abbildung 5.21.:** Links: Temperaturprofil über die CFK-Plattendicke bei einer Temperaturbelastung von 450 °C. Rechts: Versagensspannung der Proben bei einer Belastungstemperatur von 400 °C sowie 450 °C und unterschiedlichen Belastungsdauern.

### 5.1.5. Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Versuchen mit Probekörpern

Aus den Ergebnissen der Kapitel 5.1.1 bis 5.1.4 lassen sich folgende Beobachtungen zur strukturellen und mechanischen Degradation von CFK-Probekörpern bei Temperaturbelastung zusammenfassen: Während der thermischen Belastung bildet sich, abhängig von Temperatur und Belastungszeit, eine poröse Verkohlungsschicht, die die thermophysikalischen Eigenschaften stark beeinflusst. So ist die Wärmeleitfähigkeit in der Verkohlungsschicht deutlich vermindert, wodurch diese als Isolation fungieren kann.

Selbstentzündung beschleunigt die Materialzersetzung. Deshalb sind Materialien für den Einsatz geeignet, die sich spät entzünden, wenig Wärme freisetzen und wenig brennbare Gase bilden. Die Werte für das System T700/Epikote stimmen mit in der Literatur untersuchten Stoffsystemen aus Kohlenstofffaser und Epoxidharz weitgehend überein.

Wird T700/Epikote einer Temperaturbelastung ausgesetzt, zersetzt es sich ab einer Temperatur von 330 °C durch die Pyrolyse des Harzsystems, die Oxidation der Verbrennungsschicht sowie die Oxidation der Fasern. Die Zersetzungsprozesse führen zu einer Massereduktion und zur Bildung einer Verkohlungsschicht. Die vollständige Zersetzung des Harzsystems

ist bei etwa 600 °C abgeschlossen. Die Kinetik der Zersetzung kann über die Methode nach Kissinger bestimmt werden.

Die Zugfestigkeit in Faserrichtung von T700/Epikote bleibt auch bei einer Temperaturbelastung von über 500 °C für neun Minuten erhalten. Die Fasern nehmen auch bei zersetzter Matrix noch Zugkräfte auf, weshalb keine signifikante Degradation der mechanischen Eigenschaften zu beobachten ist. Das Bersten von Hochdrucktanks kann somit nicht auf die Degradation der Zugfestigkeit in Faserrichtung zurückgeführt werden.

Die Biegefestigkeit verringert sich jedoch mit zunehmender Belastungstemperatur und -zeit. Daraus lässt sich die Hypothese ableiten, dass das Verrutschen der Fasern aufgrund der sich bildenden Verkohlungs-schicht die Ursache für die mechanische Festigkeitsabnahme bei Wasserstofftanks darstellt.

Die Theorien aus der Literatur zur Bildung einer Verkohlungs-schicht und der dadurch verursachten Reduktion der Restfestigkeit werden durch die Versuche weitgehend bestätigt, jedoch ist bezüglich des Verhaltens zwischen verschiedenen mechanischen Belastungszuständen zu differenzieren.

## 5.2. Übertragung der Ergebnisse von Probekörpern auf Wasserstofftanks und weiterführende Analysen

Die aus Kapitel 5.1 gewonnenen Beobachtungen zum Verhalten von CFK bei thermischer Belastung sollen nun auf einen CFK-verstärkten Wasserstofftank übertragen werden. Ausgehend von der Hypothese (Kapitel 5.1.5), dass das Verrutschen der Fasern zum Tankbersten führt, wird zunächst der Einfluss des Harzes auf den Berstdruck und das Versagensbild des Tanks betrachtet (Kapitel 5.2.1). Anschließend werden in Kapitel 5.2.2 bis 5.2.6 Einflussfaktoren auf die Feuerwiderstandszeit und das Versagensverhalten untersucht.

### 5.2.1. Einfluss des Harzes auf den Berstdruck

Das Harzsystem ist für die Einleitung der mechanischen Kräfte in die Fasern sowie das Festhalten der Fasern verantwortlich (Kapitel 2.1) [21]. Für die Analyse des Einflusses des Harzes werden der Berstversuch an einem Tank mit beziehungsweise ohne Harz durchgeführt und der Berstdruck sowie die Versagensbilder miteinander verglichen. Beim harzfreien Tank wird die äußerste Faserlage durch das Aufbringen von Abreißgewebe fixiert.

Der Tank mit Harz versagt bei einem Berstdruck von 1670 bar, der ohne bei 730 bar. Die Bedrückung des Tanks ohne Harz auf NWP ist möglich, da die Fasern vor allem im zylindrischen Tankteil hauptsächlich auf Zug belastet werden und somit die durch den Innendruck entstehenden Kräfte aufnehmen können. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus den temperaturbelasteten UD-Zugproben, die gleichfalls keine Festigkeitsverluste bei Harzverarmung aufweisen (Kapitel 5.1.4).

Dass der Tank ohne Harz bei 730 bar versagt, liegt an der Tankkonstruktion: Neben den Umfangslagen werden auch Helixlagen gewickelt, die nicht nur Zugbelastung ausgesetzt sind. Sie können vor allem im Bereich des Übergangs vom zylindrischen Bereich zu den Domen verrutschen. Sobald dieses Phänomen auftritt, was beim untersuchten Tank bei 730 bar der Fall ist, können die Kräfte nicht mehr aufgenommen werden und der Tank versagt.

Die Versagensbilder des Tanks mit beziehungsweise ohne Harz unterscheiden sich erheblich (Abbildung 5.22). Ersterer versagt entlang der Tanklängsachse, da die Fasern durch die Matrix



**Abbildung 5.22.:** Versagensbild bei Berstversuchen eines Tanks mit Harz (links) und ohne Harz (rechts).

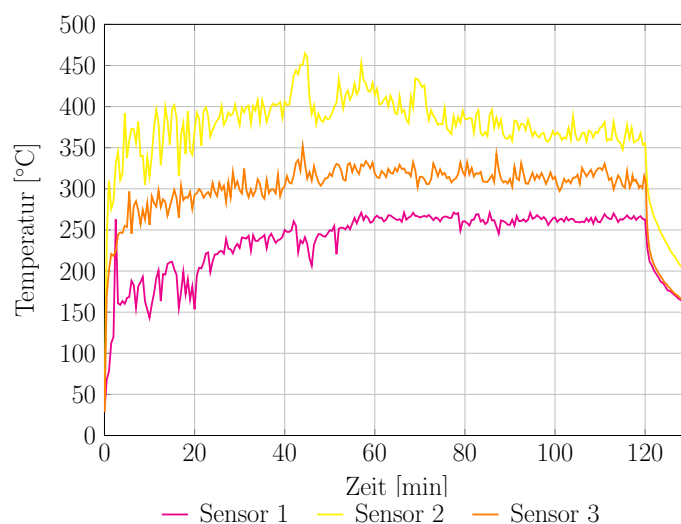
auf Position gehalten werden und der Tank erst birst, wenn die Kräfte so groß werden, dass auch die Umfangslagen diese nicht mehr aufnehmen können. Bei einer reinen Faserwicklung ist ein punktuell Versagen im Bereich des Übergangs zwischen Zylinder- und Dombereich erkennbar. Dort verrutschen die Fasern bei der Bedrückung und das Versagen tritt bei deutlich niedrigeren Druck auf.

Der Tank ohne Harz ist vergleichbar mit einem Tank dessen Matrix durch Feuerbelastung vollständig degradiert ist. Daher sind auch die Versagensprozesse vergleichbar. Deshalb soll in den folgenden Kapitel Einflussfaktoren untersucht werden, die zu einer Harzdegradation führen.

### 5.2.2. Einfluss der Belastungstemperatur auf die Feuerwiderstandszeit

Die TGA zeigt, dass die Materialzersetzung bei 330 °C beginnt (Kapitel 5.1.3). Ob dieser Prozess auch bei der Befeuerung des Tanks auftritt und sich auf dessen Restfestigkeit auswirkt, soll durch einen Brandversuch mit einer durchschnittlichen Feuertemperatur von etwa 330 °C auf der Unterseite des Tanks untersucht werden. Der Tank ist mit einer Anfangsdichte von 21,2 g/L befüllt, was einem Druck von 300 bar bei 15 °C entspricht.

Die durchschnittliche Temperatur auf der Tankunterseite ( $T_1$  bis  $T_3$  in Abbildung 4.12) während des zweistündigen Brandversuchs beträgt 310 °C, wobei eine inhomogene Temperaturverteilung ersichtlich ist (Abbildung 5.23). Die höchsten Temperaturen werden mit

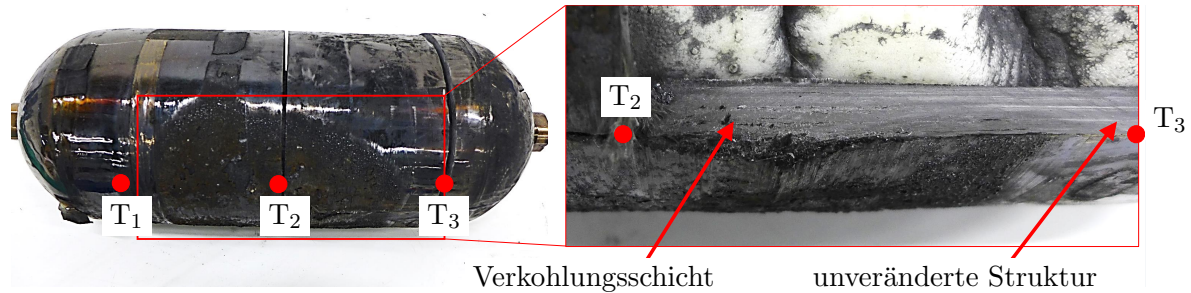


**Abbildung 5.23.:** Temperaturprofil auf der Tankunterseite während einer zweistündigen Temperaturbelastung mit 330 °C.

durchschnittlich 385 °C an Sensor  $T_2$  erreicht, Sensor  $T_1$  und  $T_3$  erzielen die Zersetzungstemperatur von 330 °C nicht. Im Bereich der Temperaturüberschreitung von 330 °C, bei der die Materialdegradation nach TGA beginnt, ist der Beginn einer Verkohlung zu erwarten. Die Restfestigkeit bleibt bei dieser Temperaturbelastung so weit erhalten, dass kein Tankbersten auftritt und der Versuch deshalb nach zwei Stunden abgebrochen, der Tank abgekühlt und entlastet wird.

Zur Bewertung der Schädigungen der CFK-Wandung werden der Tank zerschnitten und die Materialstruktur analysiert (Abbildung 5.24). In der Mitte des zylindrischen Bereichs mit Temperaturen über 330 °C (Sensor  $T_2$ ) ist die Bildung einer Verkohlungsschicht zu erkennen. Sie ist auf einen kleinen Bereich begrenzt und reicht nicht aus, um ein Tankbersten zu

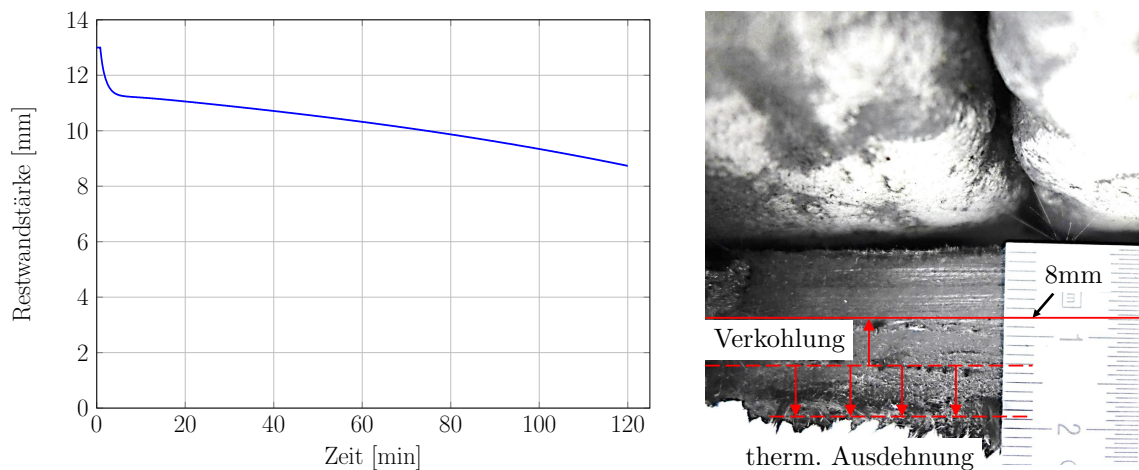




**Abbildung 5.24.:** Strukturveränderungen der CFK-Wandung aufgrund einer Temperaturbelastung von über 330 °C auf der Tankunterseite.

verursachen. Geringeren Temperaturen ausgesetzte Tankbereiche weisen keine Materialveränderungen auf. Diese Ergebnisse sind mit der TGA konsistent.

Wird am Punkt  $T_2$  die Restwandstärke mit dem implementierten Modell von Henderson (Kapitel 4.5) berechnet, reduziert sich die CFK-Wandstärke von anfänglich 13 mm auf 8,6 mm (Abbildung 5.25, links). Bei einer Temperaturbelastung von etwa 400 °C nimmt die



**Abbildung 5.25.:** Bildung einer Verkohlungsschicht beim Brandversuch mit einem Tank bei einer Temperaturbelastung von 400 °C: numerischer (links) und experimenteller (rechts) Vergleich.

Restwandstärke über diesen Zeitraum nur langsam ab, da die Masseverluste abhängig von der Belastungstemperatur ist (Kapitel 5.1.4). Vergleicht man den numerischen Endwert mit den experimentell ermittelten Wert von 8 mm (Abbildung 5.25, rechts), ergibt sich lediglich eine Abweichung von 0,6 mm. Diese kann auf die in Kapitel 2.2.1 getroffenen Annahmen für das Berechnungsmodell zurückgeführt werden. Hierbei ist vor allem die 1-D-Vereinfachung sowie die Annahme, dass das Material keine thermische Ausdehnung erfährt, ausschlaggebend für die Abweichung. Die thermische Ausdehnung des Materials ist in Abbildung 5.25



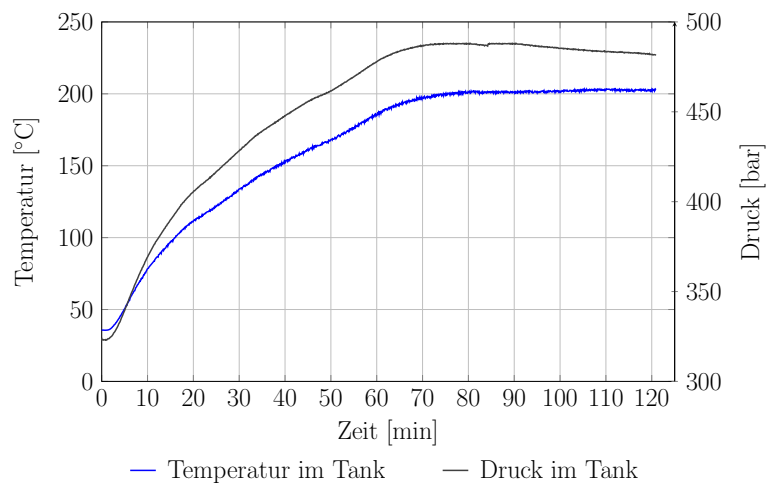
deutlich zu erkennen und beträgt im temperaturbelasteten Bereich vom Punkt  $T_2$  etwa 6 mm. Zudem wird in diesem Ansatz ausschließlich die CFK-Wandung simuliert. Der Liner sowie die Wasserstofffüllung werden vernachlässigt.

Die Struktur des Liners verändert sich durch die zweistündige Temperaturbelastung mit anschließender Tankentleerung erheblich (Abbildung 5.26). Im Originalzustand hat der



**Abbildung 5.26.:** Strukturveränderungen des Liners aufgrund einer Temperaturbelastung von über 330 °C auf der Tankunterseite.

HDPE-Liner eine gelbliche Farbe und eine feste Struktur (Abbildung 5.26, links). Durch die Temperaturbelastung schäumt der Liner auf und nimmt eine feinporige Struktur an, die Farbe wechselt zu einem Weißton. Eine Erklärung hierfür ist die temperaturabhängige Permeation von Wasserstoff in die erwärmte Linerstruktur. Die Linerschmelztemperatur bei Normaldruck von 135,2 °C wird in diesem Versuch nach etwa 30 Minuten erreicht (Abbildung 5.27), wodurch eine strukturelle Materialveränderung stattfindet und der Wasserstoff sich



**Abbildung 5.27.:** Druck- und Temperaturprofil im Tank während einer zweistündigen Temperaturbelastung.

leichter ins Material einlagern kann. Der Zusammenhang zwischen Temperatur, Wasserstoffkonzentration im Liner und der Dauer bis zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration ist von Yersak et al. [85] dokumentiert: Je höher die Temperatur, desto schneller ist die Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff im Linermaterial erreicht. Für eine Temperatur von 85 °C wird die Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff im HDPE in den Versuchen von Yersak et al. [85] nach 0,16 Stunden erreicht. Die Anreicherung von Wasserstoff im Liner ist deshalb auch in den Versuchen aus dieser Arbeit anzunehmen.

Nach Abkühlung des Tankinhalts unter die Linerschmelztemperatur, wird der Tank entlastet. Geschieht dies schneller als die Diffusion des Wasserstoffs aus dem Linermaterial, so tritt eine Blasenbildung „blistering“ auf [85]. Dieser Effekt verursacht vermutlich die aufgeschäumte Struktur des Liners und die Farbänderung in diesem Versuch (Abbildung 5.26). Ob das Aufschäumen des Liners erst bei der Tankentlastung oder zu Teilen schon während der Erwärmung auftritt, kann nicht differenziert werden.

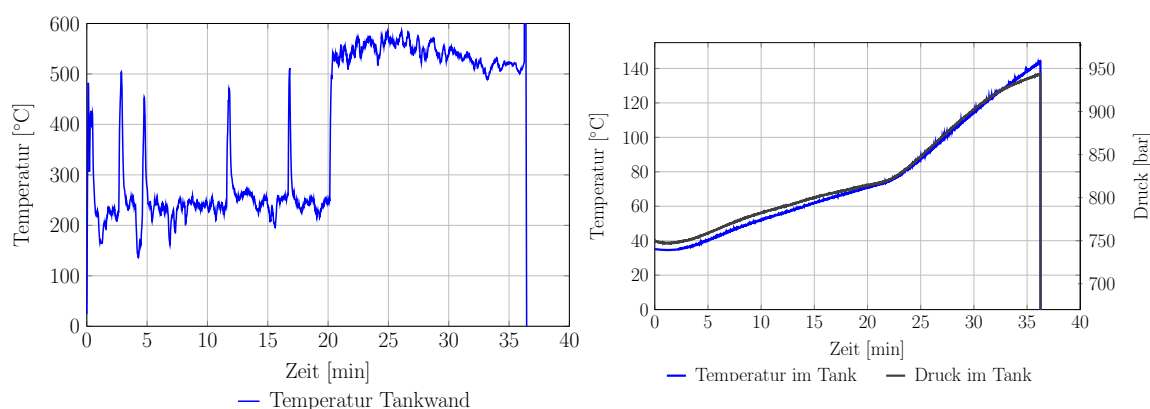
Die Linerschmelztemperatur wird bereits nach 30 Minuten Versuchsdauer überschritten und die Tankinnentemperatur steigt weiter auf einen Maximalwert von 203 °C. Nach der Theorie von Bustamante-Valencia et al. [27] müssten bei dieser Temperatur bereits Leckagen und eine Druckentlastung über die CFK-Wandung auftreten. Dies bestätigt der durchgeführte Versuch jedoch nicht.

Bei detaillierter Betrachtung der Entwicklung des Innendrucks zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg während der ersten 60 Minuten, an den sich in den folgenden 20 Minuten eine Phase konstanten Drucks anschließt. Danach sinkt der Druck langsam ab, ein signifikanter Druckabfall ist jedoch über die gesamte Versuchsdauer nicht zu beobachten (Abbildung 5.27). Bei 80 Minuten wird ein Maximalwert von 488 bar erreicht, bevor der Druck über die restliche Versuchsdauer von 40 Minuten auf 480 bar abfällt. Als Ursache für diesen Druckverlust sind mehrere Phänomene denkbar. Zunächst kann das bereits angesprochene Eindringen des Wasserstoffs in das Linermaterial genannt werden, das als dominierendes Phänomen gewertet wird.

Eine weitere Hypothese ist, dass aufgrund der langen Temperaturbelastung auch an den Tankverschlüssen eine Materialveränderung auftritt, die zu Undichtigkeit führt. Aufgrund der Berstgefahr während der Unterfeuerung, ist die Verifizierung einer Leckage nicht möglich.

Der Druck und die Temperatur im Tank bleiben ab 70 Minuten nahezu konstant, was durch das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts zu erklären ist. Um dies zu

umgehen und das Tankverhalten bei höheren Belastungstemperaturen zu untersuchen, werden in einem nächsten Versuch ein neuer Tank bis knapp unter die Zersetzungstemperatur erwärmt und anschließend die Temperaturbelastung auf etwa 550 °C erhöht. Der Tank ist mit 40,2 g/L gefüllt, was einem NWP von 700 bar bei 15 °C entspricht. Aufgrund windiger Versuchsbedingungen werden die maximalen Temperaturen auf der Tankseite an Sensor  $T_7$  (Abbildung 4.12) erreicht. Zunächst wird der Tank für 20 Minuten mit einer Temperatur von 250 °C belastet (Abbildung 5.28). Nach dieser Zeitspanne flacht der Temperaturanstieg im



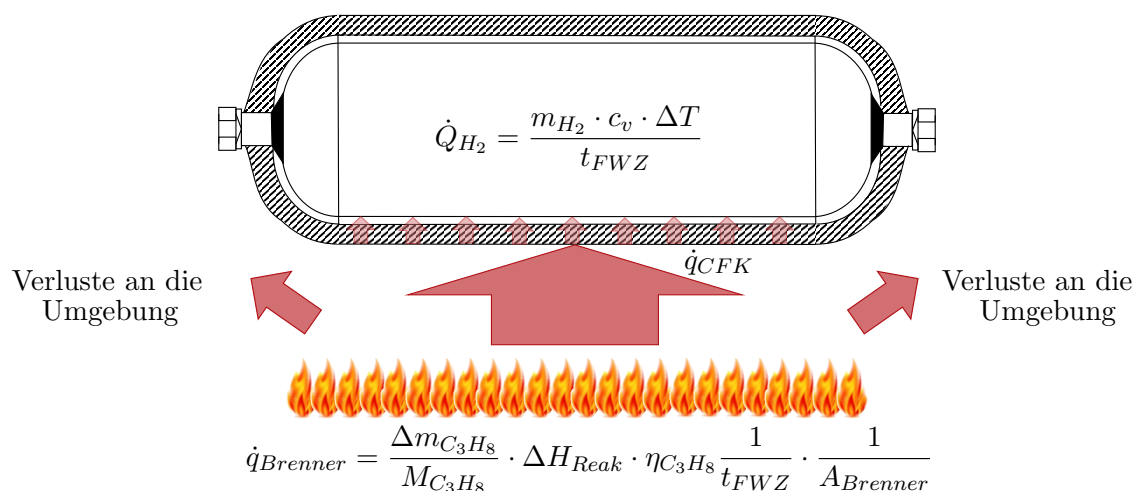
**Abbildung 5.28.:** Temperatur- und Druckprofil eines 700 bar-Tanks unter verschiedenen Temperaturbelastungszuständen.

Tank ab. Bevor das System das thermische Gleichgewicht erreicht, wird die Temperaturlast auf 550 °C erhöht. Dies führt zu einem steilen Druck- und Temperaturanstieg im Tank. Während der nächsten 16 Minuten degradiert die CFK-Wandung so stark, dass ein strukturelles Versagen auftritt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der TGA: Wird die Temperaturbelastung über 330 °C erhöht, setzt die Pyrolyse des Harzmaterials ein und die Restfestigkeit degradiert. Die Belastungstemperatur hat somit einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Materialzersetzung und die Feuerwiderstandszeit des Tanks.

Inwieweit die Temperaturen am Tank durch unterschiedliche Wärmeströme vom Propanbrenner beeinflusst werden und sich auf die Feuerwiderstandszeit auswirken, wird im folgenden Kapitel 5.2.3 untersucht.

### 5.2.3. Einfluss des Wärmestroms auf das Tankverhalten

Hierzu werden zwei verschiedene Wärmeströme eingestellt und deren Auswirkung auf den Versagenszeitpunkt untersucht. Zu unterscheiden sind der Wärmestrom vom Brenner, der auf der Tankoberfläche sowie der in den Wasserstoff hinein (Abbildung 5.29).



**Abbildung 5.29.:** Auftretende Wärmeströme bei der Unterfeuerung von Wasserstofftanks.

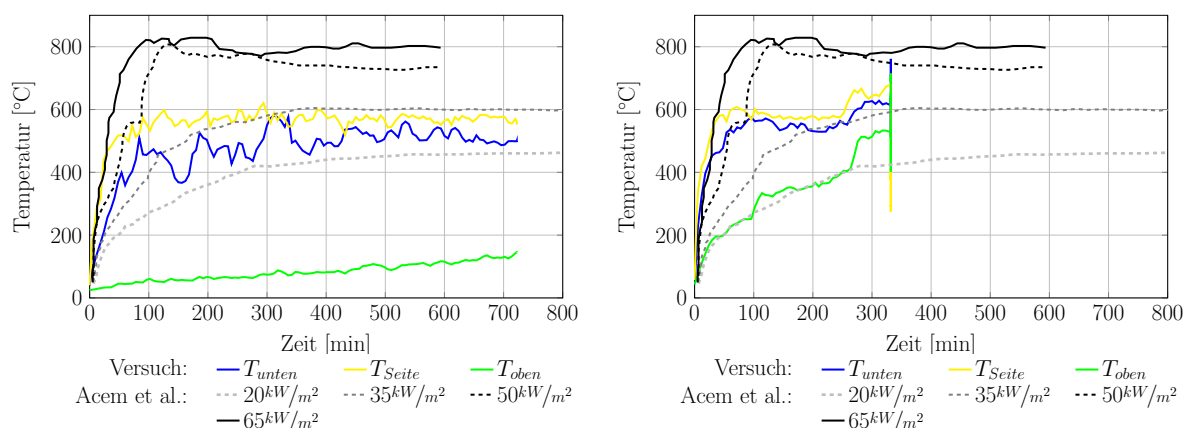
Die flächenbezogenen Wärmeströme  $\dot{q}_{Brenner}$  von  $550 \text{ kW/m}^2$  in Versuch 1 und  $3600 \text{ kW/m}^2$  in Versuch 2 werden durch die Veränderung der Propanzufuhr reguliert. Sie berechnen sich über

$$\dot{q}_{Brenner} = \frac{\Delta m_{C_3H_8}}{M_{C_3H_8}} \cdot \Delta H_{Reak} \cdot \eta_{C_3H_8} \frac{1}{t_{FWZ}} \cdot \frac{1}{A_{Brenner}} \quad (5.11)$$

mit  $\Delta m$  für die verbrauchte Propanmenge,  $M_{C_3H_8}$  für die molare Masse von Propan,  $\Delta H_{Reak}$  für die Reaktionsenthalpie von Propan,  $\eta_{C_3H_8}$  für den Umsetzungsgrad bei der Propanverbrennung,  $t_{FWZ}$  für die Feuerwiderstandszeit und  $A_{Brenner}$  für die Fläche des Brenners. Der Umsetzungsgrad  $\eta_{C_3H_8}$  bei der Propanverbrennung wird nach Saldi et al. [65] auf 95 % festgelegt.

Lediglich ein Bruchteil dieses Wärmestroms trifft auf die Tankoberfläche, da hohe Verluste durch Strahlung und Konvektion an die Umgebung auftreten. Die genauen Werte für den Wärmestrom auf der Tankoberfläche werden in den Versuchen nicht aufgezeichnet. Um trotz der komplexen Einflussfaktoren eine Abschätzung des auftretenden Wärmestroms auf der Tankoberfläche treffen zu können, wird die Arbeit von Acem et al. [14] herangezogen, in der eine experimentelle Korrelation zwischen CFK-Oberflächentemperatur und Wärmestrom aufgestellt wird. Durch den Temperaturvergleich aus den Experimenten von Acem et al. mit den Werten aus den Versuchen in der vorliegenden Dissertation kann der Verlauf der Wärmeströme auf der CFK-Oberfläche abgeschätzt werden.

Dieser Temperaturvergleich zeigt für Brandversuche mit geringem und hohem Brenner-Wärmestrom einen sich mit der Versuchsdauer ändernden Wärmestrom sowie eine inhomogene Verteilung über die Tankoberfläche (Abbildung 5.30).



**Abbildung 5.30.:** Wärmeströme auf der CFK-Oberfläche bei der Unterfeuerung von Wasserstofftanks mit geringem (links) und hohem (rechts) Wärmestrom des Brenners im Vergleich mit Werten von Acem et al. [14].

Bei einem geringen Wärmestrom des Brenners zeigen sich beim Temperaturprofil auf der Tankunterseite in den ersten 60 Sekunden eine Übereinstimmung mit dem von Acem et al. [14] ermittelten Temperaturanstieg bei einem Wärmestrom von  $35 \text{ kW/m}^2$  (Abbildung 5.30, links). Auf der Tankseite wird ein Wärmestrom von  $65 \text{ kW/m}^2$  erreicht, auf der Tankoberseite ist der Wärmeeintrag vernachlässigbar. Im weiteren Verlauf des Versuchs flacht der Wärmestrom ab und es treten für die Tankunterseite und Tankseite Werte zwischen 20 bis  $35 \text{ kW/m}^2$  auf.

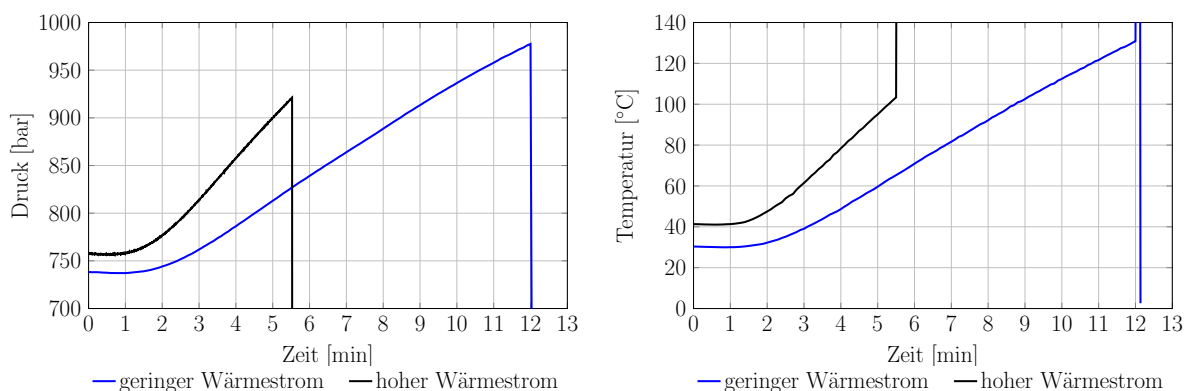
Wird der Brenner-Wärmestrom (Versuch 2) erhöht, sind während der ersten 60 Sekunden höhere Wärmeströme von  $65 \text{ kW/m}^2$  auf der Tankunterseite und -seite zu verzeichnen. Danach nimmt der Wärmestrom ab und die Temperatur stimmt mit den Werten von Acem et al. [14] bei einem Wärmestrom von  $35 \text{ kW/m}^2$  überein. In diesem Versuch tritt auch auf der Tankoberseite ein Wärmestrom auf, der durch die Versuche von Acem et al. [14] als  $20 \text{ kW/m}^2$  identifiziert werden kann.

Die Änderung des Wärmestroms mit der Versuchsdauer bestätigen auch die Versuche von Ruban et al. [64]. Ruban et al. erklären den zu Versuchsbeginn hohen Wärmestrom durch die konvektive Wärmeübertragung auf den Zylinder durch kleine Flammen. Ist der Tank komplett mit Flammen bedeckt, sinkt der Wärmestrom mit zunehmender Tankwandtemperatur wieder ab [64].

Ein Bruchteil des Wärmestroms auf der Tankoberfläche wird vom Tankinhalt aufgenommen und ergibt sich aus

$$\dot{Q}_{H_2} = \frac{m_{H_2} \cdot c_v \cdot \Delta T}{t_{FWZ}} \quad (5.12)$$

mit  $m_{H_2}$  für die Wasserstoffmasse im Tank,  $c_v$  für die spezifische Wärmekapazität und  $\Delta T$  für die Temperaturdifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand. Für die zwei untersuchten Wärmeströme berechnet sich der Wärmeeintrag zu 0,42 kW und 0,61 kW. Ein höherer Wärmestrom, abgegeben vom Propanbrenner, führt somit auch zu einem höheren Wärmestrom in den Wasserstoff. Dies wirkt sich direkt auf das Druck- und Temperaturprofil im Tank aus (Abbildung 5.31).



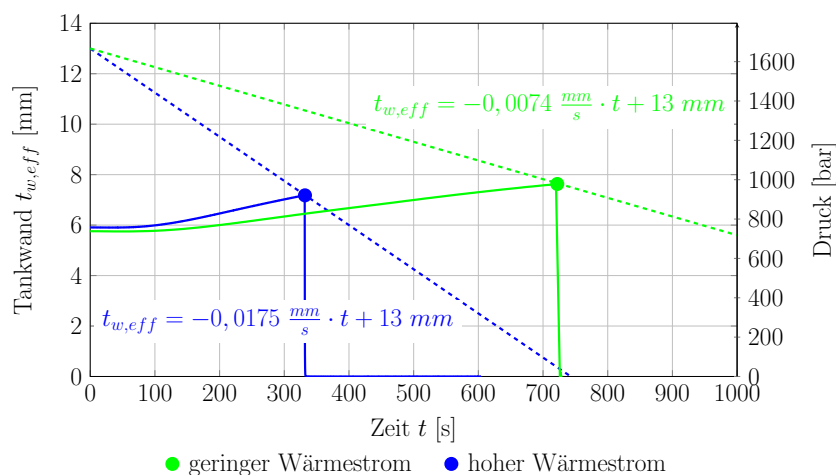
**Abbildung 5.31.:** Vergleich des Druck- (links) und Temperaturprofils (rechts) bei Brandversuchen mit Brennerwärmeströmen von  $550 \text{ kW/m}^2$  und  $3600 \text{ kW/m}^2$ .

Der Anstieg der jeweiligen Kurve ist bei höherem Wärmeeintrag deutlich steiler als bei geringerem Wärmestrom. Dies führt dazu, dass der Berstdruck zu einem früheren Zeitpunkt erreicht ist und der Tank bei geringer Wärmezufuhr nach 12,03 Minuten, bei höherer nach 5,53 Minuten birst.

Diese Ergebnisse erlauben den Rückschluss, dass höhere Wärmeströme den Abbaumechanismus des Harzes beschleunigen. Die Tankwandung ist deutlich früher so stark degradiert, dass die durch den Innendruck induzierten Kräfte nicht mehr gehalten werden können. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus den Biegeversuchen mit temperaturbelasteten CFK-Plattenproben (Kapitel 5.1.4).

Um diesen Zusammenhang quantitativ darstellen zu können, wird eine effektive CFK-Wanddicke  $t_{w,eff}$  für den Zylinder mittels der Kesselformel 2.1 berechnet und die Abbaukurve der Tankwand über der Zeit aufgetragen (Abbildung 5.32).

Die unterschiedlichen Steigungen mit  $-0,0175 \text{ mm/s}$  für den hohen Wärmestrom und  $-0,0074 \text{ mm/s}$  für den geringen Wärmestrom bestätigen, dass der Abbau bei Veränderung der Belastungsintensität mit unterschiedlicher Geschwindigkeit voranschreitet: Ein höherer Wärmestrom führt zu einer höheren Abbaugeschwindigkeit.



**Abbildung 5.32.:** Abbaukurve der CFK-Tankwandung bei Brandversuchen mit geringem und hohem Wärmestrom.

Parallel zur Abbaukurve der effektiven Tankwanddicke nimmt der maximale Tankdruck, der von der Tankwand getragen werden kann, ab (gestrichelte Linien). Gleichzeitig steigt während des Versuchs der Tankdruck und damit die zu einem Ausgleich benötigte Tankwanddicke. Am Schnittpunkt der Abbau- und der Aufbaukurve birst der Tank.

Wendet man die Theorie von Bustamante-Valencia et al. [27] zum Behälterversagen an (Kapitel 3.2), wird aus den Temperaturverläufen im Tank (Abbildung 5.31, rechts) ersichtlich, dass zum Berstzeitpunkt die Innentemperatur des Tanks mit  $127\text{ °C}$  beziehungsweise  $104\text{ °C}$  für den geringen beziehungsweise hohen Wärmestrom noch nicht die Linerschmelztemperatur von  $135,2\text{ °C}$  erreicht hat. Es können sich somit noch keine Leckagen im Liner bilden, die eine Entlastung über die Tankwandung ermöglichen. Der Tank birst.

Zieht man für den Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Zustandsänderungen im Tank Werte von Bustamante-Valencia et al. [27] heran, so zeigt sich dort ein deutlich geringerer Druckanstieg von lediglich  $10\%$ . Dies ist aus hiesiger Sicht auf die Verwendung von Tanks mit deutlich größerem Volumen, bei Bustamante-Valencia et al.  $100\text{ L}$ -Tanks, zu erklären. Die Wanddicke dieser Tanks sowie die enthaltene Wasserstoffmasse ist deutlich größer als bei den in der vorliegenden Dissertation getesteten  $7,5\text{ L}$ -Tanks. Die größere Wanddicke mit geringer Wärmeleitfähigkeit des CFK hemmt den Wärmeeintrag in den Tank deutlich stärker als die dünne CFK-Wandung eines kleinen Tanks. Zudem tragen das höhere Tankvolumen, die große Wasserstoffmenge und dadurch die höhere Wärmekapazität des Wasserstoffs zu einer vernachlässigbaren Druck- und Temperaturänderung bei. Bei großen Tanks kann der



Tankinnenzustand somit als nahezu konstant angenommen werden, nicht aber bei den kleineren Exemplaren in dieser Arbeit. Der Einfluss des Druck- und Temperaturanstiegs im Tank auf die Feuerwiderstandszeit wird in Kapitel 5.2.4 genauer untersucht.

Das Berstereignis erzeugt Tankfragmente, die beim Versuch mit geringem Wärmestrom im Wesentlichen aus einem großen Rest aus CFK-Wandung und Liner, verbunden durch den Boss, bestehen (Abbildung 5.33, links). Im Vergleich dazu ergibt der Versuch mit ho-



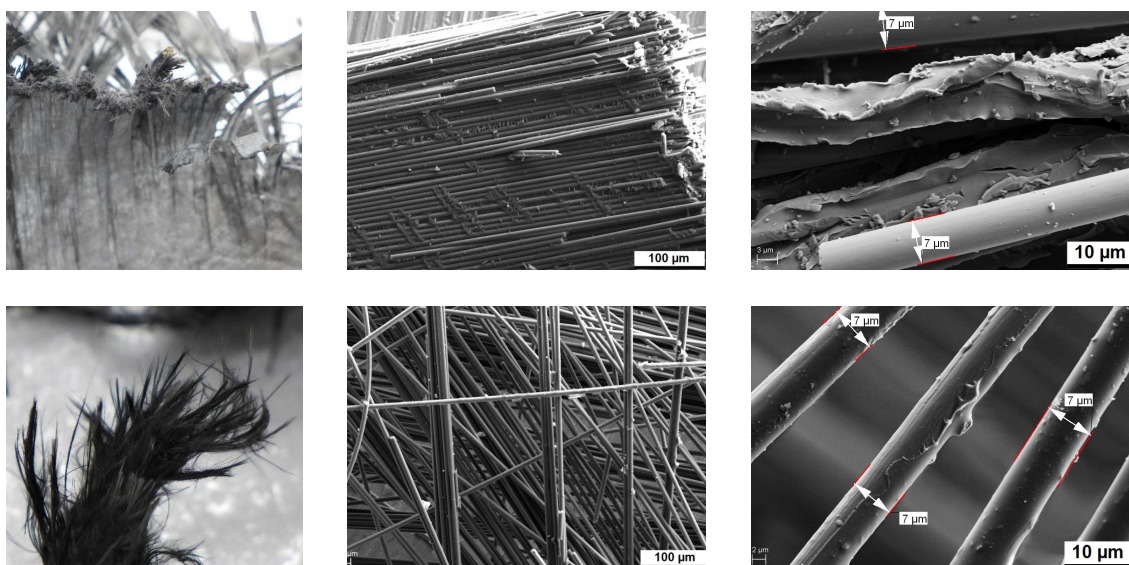
**Abbildung 5.33.:** Tankfragmente nach Behälterbersten bei der Unterfeuerung von Wasserstofftanks mit unterschiedlichen Wärmeströmen.

hem Wärmestrom deutlich kleinteiligere, weiter verstreute Tankfragmente (Abbildung 5.33, rechts). Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei einem hohen Wärmestrom das Harz um den gesamten Tankumfang degradiert und somit der Tank nicht mehr durch intakte Tankbereiche zusammengehalten wird.

Werden die Bruchflächen unter dem Mikroskop analysiert, lässt sich bei den Fragmenten des Brandversuchs mit geringem Wärmestrom eine deutliche Bruchlinie erkennen, an der die Fasern gerissen sind (Abbildung 5.34, links oben). In der mikroskopischen Aufnahme zeigt sich ein Faserbündel, das durch Harz in den Zwischenräumen zusammengehalten wird. Der Faserdurchmesser bei dieser Probe entspricht  $7\ \mu\text{m}$ . Die Fasern an der Bruchfläche sind während des Versuchs somit noch nicht degradiert.

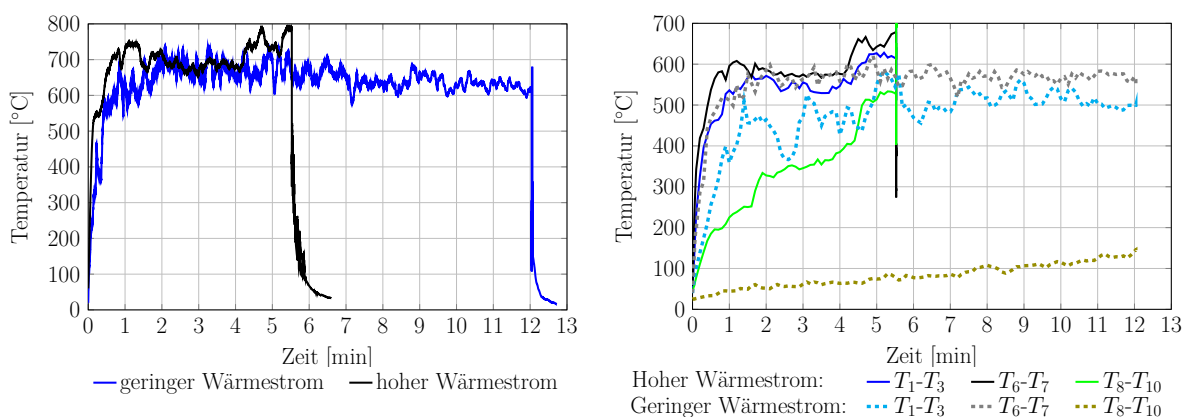
Die Bruchflächen bei hohem Wärmestrom zeigen eine zerfaserte Struktur, die auch in den mikroskopischen Bildern durch die ungeordnete Faserstruktur deutlich wird. Das gesamte Harz ist an diesen Stellen bereits zersetzt und die Fasern liegen einzeln vor. Der Faserdurchmesser beträgt auch in dieser Probe  $7\ \mu\text{m}$ , was wiederum die Unversehrtheit der Fasern während des gesamten Belastungszeitraums bestätigt. Dies deckt sich ebenfalls mit den Beobachtungen aus den Zugversuchen an temperaturbelasteten CFK-Plattenproben (Kapitel 5.1.4).





**Abbildung 5.34.:** Vergleich der Bruchflächen der geborstenen Tanks bei den Brandversuchen mit geringem (oben) bzw. hohem (unten) Wärmestrom.

Ein Vergleich der Temperaturen auf der Tankoberfläche in beiden Versuchen erschließt diesen Zusammenhang genauer (Abbildung 5.35). Im Allgemeinen wird erwartet, dass die ma-



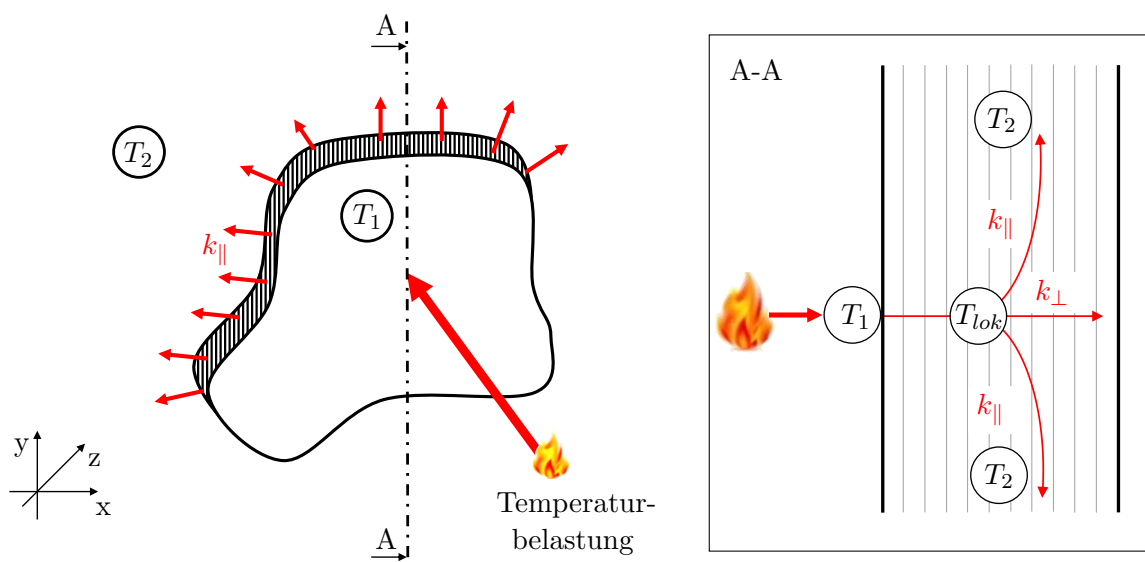
**Abbildung 5.35.:** Maximales Temperaturprofil von Sensor  $T_7$  (links) sowie gemittelte Temperaturprofile auf der Tankoberfläche (rechts) bei geringem bzw. hohem Wärmestrom.

ximalen Temperaturen entscheidend für den Berstzeitpunkt sind. Diese Annahme bestätigen die durchgeführten Versuche jedoch nicht. Die maximalen Temperaturen treten bei beiden Versuchen bei Sensor  $T_7$  auf und unterscheiden sich im Temperaturprofil nicht wesentlich voneinander (Abbildung 5.35, links). Die Feuerwiderstandszeit differiert trotzdem erheblich.

Daraus lässt sich schließen, dass nicht die maximalen Temperaturen, sondern die Temperaturverteilung über die gesamte Tankoberfläche für die Feuerwiderstandszeit entscheidend ist.

Bei beiden Versuchen bewegen sich die Oberflächentemperaturen an der Tankunterseite ( $T_1$  bis  $T_3$ ) und Tankseite ( $T_6$  und  $T_7$ ) in einem ähnlichen Spektrum von etwa 500-600 °C (Abbildung 5.35). Auf der Tankoberseite ( $T_8$  bis  $T_{10}$ ) sind deutliche Temperaturunterschiede zu erkennen. Während bei Versuch 1 mit geringem Wärmestrom die Maximaltemperatur bei 145 °C liegt, steigt bei Versuch 2 der Wert steil auf 580 °C. Die Temperaturverteilung auf der Tankoberfläche ist bei einer Belastung mit geringem Wärmestrom somit deutlich inhomogener, da auf der Tankoberseite Bereiche mit verhältnismäßig geringen Temperaturen zu beobachten sind, was jeweils mit dem Verlauf der Wärmeströme auf der CFK-Oberfläche korreliert.

Diese Beobachtung lässt die Hypothese zu, dass durch eine Teilbelastung der Tankoberfläche, wie im Versuch mit geringem Wärmestrom festgestellt, die Wärme über die Wärmeleitung in Faserrichtung  $k_{\parallel}$  innerhalb des CFK auf eine größere Fläche verteilt werden kann (Abbildung 5.36). Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Temperatur von  $T_2$  unter der von  $T_1$



**Abbildung 5.36.:** Hypothese zum Einfluss der Wärmeleitung in CFK bei Feuerbelastung.

liegt. Durch Temperaturengleich werden die lokale Temperatur im Material verringert, der Zersetzungsprozess verlangsamt und der Berstzeitpunkt herausgezögert.

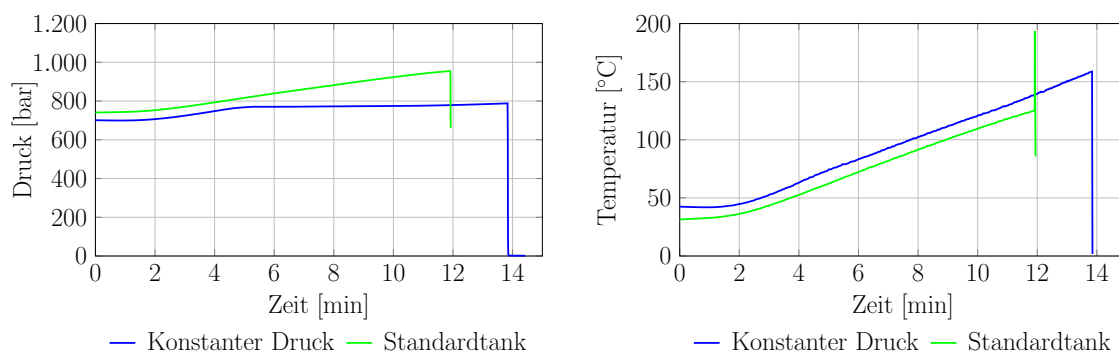
Die Ergebnisse aus dieser Versuchsserie zeigen, dass geringere Wärmeströme zu einer lateral inhomogenen Temperaturbelastung führen, die die Zersetzungsprozesse des Harzes

verlangsamen. Hohe Wärmeströme hingegen beschleunigen die Harzdegradation, Temperatur und Druck im Tank steigen deutlich schneller an und der Berstzeitpunkt tritt erheblich früher auf.

#### 5.2.4. Einfluss eines konstanten Innendrucks

In den diskutierten Versuchsreihen ist stets ein deutlicher Temperatur- und Druckanstieg im Tank zu beobachten. Brandversuche aus der Literatur mit Tanks größeren Volumens zeigen, dass der Druck im Tank dort nicht signifikant ansteigt [64], [27]. Deshalb soll nun untersucht werden, ob und in welcher Weise sich der in der vorliegenden Dissertation beobachtete Druckanstieg bei kleineren Tanks auf die Feuerwiderstandszeit auswirkt.

Hierfür wird ein Versuch mit einem Propan-Wärmestrom von  $550 \text{ kW/m}^2$  durchgeführt, bei dem der Innendruck über ein Ventil auf einem konstanten Wert von 775 bar geregelt wird. Nach Start der Befuerung steigt der Innendruck identisch mit dem unregulierten Versuch bis zum Erreichen des Grenzwerts von 775 bar an (Abbildung 5.37, links).



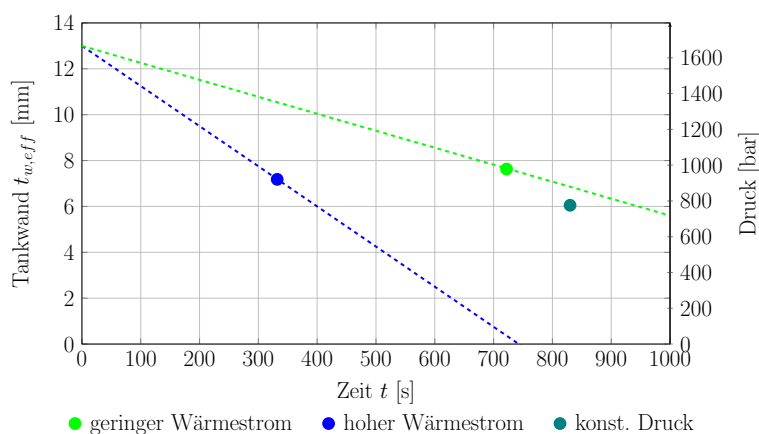
**Abbildung 5.37.:** Temperatur- und Druckprofile im Tank zur Analyse des Einflusses eines konstanten Tankinnendrucks.

Ab dem Grenzwert wird nun der Druck konstant gehalten, während der Druck im unregulierten Vergleichsversuch weiterhin ansteigt. Die Tankinnentemperatur beim geregelten Versuch nimmt konstant bis zu einem Maximalwert von  $159 \text{ °C}$  (Abbildung 5.37, rechts) zu, wobei das Temperaturprofil mit dem im Vergleichsversuch übereinstimmt. Die erreichte Maximaltemperatur liegt jedoch dort mit  $127 \text{ °C}$  unter der des geregelten Versuchs. Die Regelung des Drucks hat auf die Temperaturentwicklung somit keinen Einfluss.

Der konstante Druck führt zu einer Verlängerung der Feuerwiderstandszeit um 1,75 Minuten auf 13,83 Minuten. Dies ist dadurch zu erklären, dass die mechanische Belastung durch den verringerten Innendruck niedriger ist als bei einem Druckanstieg. Dadurch kann die Tankwand

zu einem stärkeren Maße degradieren, bevor die Restfestigkeit nicht mehr ausreicht und der Tank birst.

Wird die effektive Tankwanddicke zum Berstzeitpunkt für diesen Versuch in das Diagramm 5.32 eingetragen, liegt dieser leicht unter der Abbaukurve bei geringem Wärmestrom (Abbildung 5.38).



**Abbildung 5.38.:** Abbaukurve der CFK-Tankwandung beim Brandversuch mit konstantem Druck.

Der CFK-Abbauvorgang kann länger voranschreiten als beim Versuch mit Druckanstieg. Der Zeitpunkt, an dem der konstante Druck von 775 bar von der Tankwand nicht mehr gehalten werden kann, tritt später auf.

Für einen kleinen Tank mit geringer Tankwandung ist eine Brandbelastung deshalb deutlich kritischer als für einen mit großem Volumen, dessen Wasserstoffmenge deutlich mehr Wärme aufnehmen kann, ohne einen signifikanten Druck- und Temperaturanstieg im Tankinneren zu verursachen.

### 5.2.5. Einfluss der Größe der Temperaturbelastungsfläche auf die Feuerwiderstandszeit

Wie bereits in Kapitel 5.2.3 diskutiert, führt eine inhomogene Temperaturbelastung der Tankoberfläche zu einer veränderten Feuerwiderstandszeit. Die inhomogene Temperaturverteilung soll durch die Variation der Größe der Temperaturbelastungsfläche erzwungen werden. Deren Einfluss auf die Feuerwiderstandszeit soll mit drei Brandversuchen analysiert werden. Die Tanks sind hierbei jeweils mit einer Dichte von 40,2 g/L gefüllt, was einem Druck von

700 bar bei 15 °C entspricht. Als Belastungsflächen werden 10, 50 und 100 % der zylindrischen Tankoberfläche gewählt, die mit einer Flammentemperatur von 800 °C belastet werden (Abbildung 5.39).



**Abbildung 5.39.:** Brandversuche mit Feuerbelastungsflächen von 10, 50 und 100 % der zylindrischen Tankoberfläche.

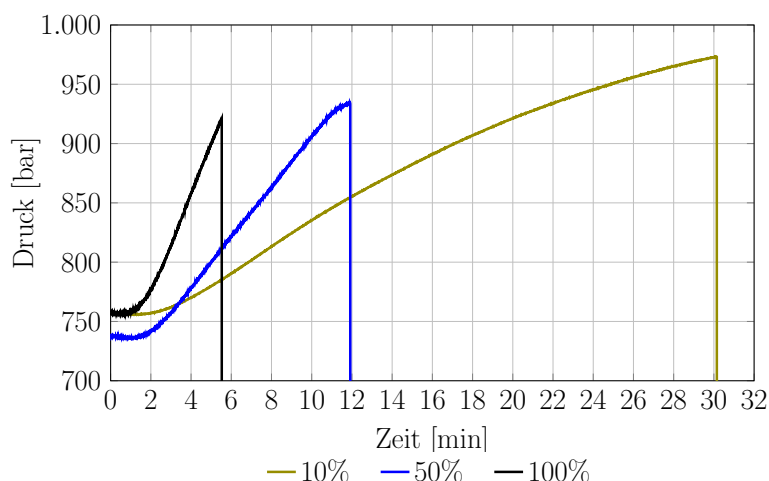
Mit einer Oberflächenbelastung von 10 % (Abbildung 5.39, links) beträgt die Feuerwiderstandszeit 30,2 Minuten. Bei Vergrößerung der Belastungsfläche auf 50 % (Abbildung 5.39, Mitte) sinkt die Feuerwiderstandszeit auf 12,1 Minuten, bei 75 % (Abbildung 5.39, rechts) auf 5,5 Minuten. Diese Versuche zeigen, dass die Belastungsfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Feuerwiderstandszeit besitzt: Je größer die Belastungsfläche, desto geringer ist die Feuerwiderstandszeit des Tanks. Als Zusammenhang zwischen der Belastungsfläche  $A$  und der Feuerwiderstandszeit  $t_{FWZ}$  für diesen speziellen Tank lässt sich die logarithmische Anpassung

$$t_{FWZ} = -8,149 \ln(A) + 43,439 \quad (5.13)$$

formulieren.

In Versuchen von Ruban et al. [64], in denen die Feuerbelastungsfläche halbiert wird, hat diese Änderung keine signifikante Auswirkung auf die Feuerwiderstandszeit. Die Verwendung eines Tanks mit einem Volumen von 36 L mag hierfür verantwortlich sein. Bei größeren Tank- und somit auch Wasserstoffvolumina findet kein ausgeprägter Temperatur- und Druckanstieg im Tank statt, wie sie in der vorliegenden Arbeit sehr wohl zu beobachten sind.

Betrachtet man den Druckanstieg im Tank während der Feuerbelastung für die verschiedenen Belastungsflächen (Abbildung 5.40), verläuft dieser mit Verringerung der Belas-



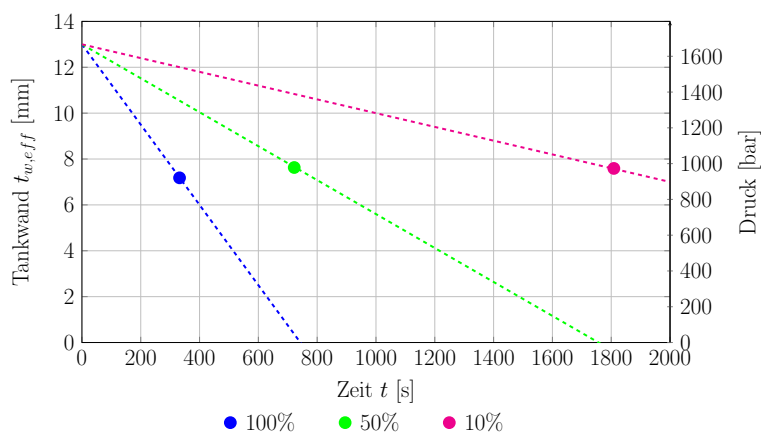
**Abbildung 5.40.:** Profil des Innendruckes bei Brandversuchen mit Feuerbelastungsflächen von 10, 50 und 100 % der zylindrischen Tankoberfläche.

tungsfläche deutlich flacher. Die Zeitdauer, bis der Berstdruck erreicht ist, verlängert sich dadurch. Offensichtlich nimmt mit sinkender Feuerbelastungsfläche der Wärmeeintrag in den Druckbehälter ab, wodurch sich der Aufheizprozess des Tankinhalts verlangsamt. Bei einer Belastungsfläche von 10 % beträgt der Wärmeeintrag in den Wasserstoff lediglich 0,18 kW, bei vergrößerter Belastungsfläche steigt er auf 0,42 kW beziehungsweise 0,61 kW.

Da der Druckanstieg einen direkten Einfluss auf die mechanische Belastung der Tankwandung hat, führt ein langsamerer Druckanstieg auch zu einem langsameren Anstieg der mechanischen Beanspruchung und die Feuerwiderstandszeit verlängert sich von 5,5 Minuten auf 12,1 Minuten beziehungsweise 30,2 Minuten (Abbildung 5.40).

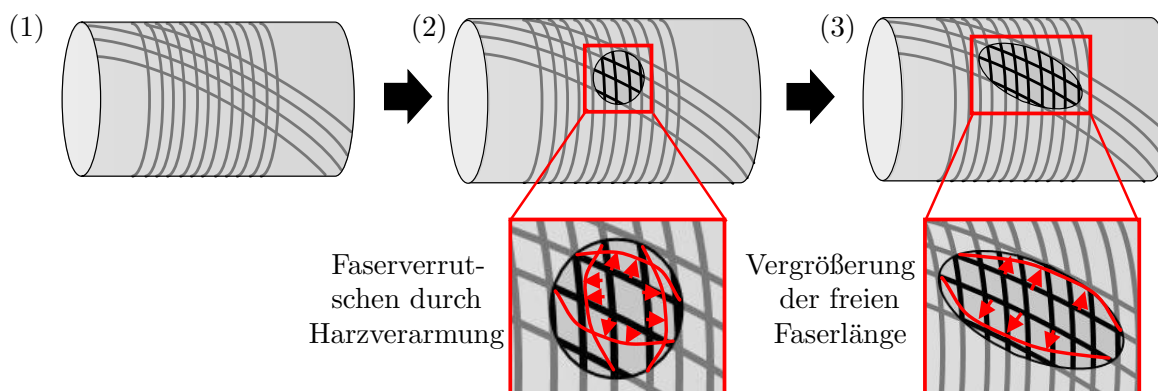
Die Berechnung der effektiven CFK-Tankwanddicken zum Berstzeitpunkt nach der Kesselformel 2.1 ergibt drei verschiedene Abbaukurven (Abbildung 5.41). Die beiden ersten Abbaukurven entsprechen denen aus den Versuchen mit geringem und hohem Wärmestrom. Bei der Befuerung von 10 % der Zylinderfläche verläuft die Abbaukurve nochmal deutlich flacher, der Abbauprozess der effektiven Tankwandung ist somit langsamer.

Zudem ist eine Abhängigkeit des maximal erreichbaren Drucks von der Größe der Feuerbelastungsfläche ersichtlich. Bei der 10 %-igen Belastung wird ein Berstdruck von 973 bar erreicht, bei der 100 %-igen Belastung nur 921 bar. Zur Erklärung kann die bereits in Kapitel 5.2.3 präsentierte Hypothese dienen, dass durch eine inhomogene Temperaturverteilung ein Wärmeausgleich durch Wärmeleitung in Faserrichtung zur lokalen Temperaturabsenkung führt. Dadurch kann der Zersetzungsprozess verlangsamt und der Berstzeitpunkt hinausgezögert werden.



**Abbildung 5.41.:** Abbaukurve der CFK-Tankwandung bei Brandversuchen mit unterschiedlichen Belastungsflächen.

Jedoch ist der Unterschied bei den Enddrücken im Vergleich zur signifikanten Verlängerung der Feuerwiderstandszeit sehr gering. Deshalb wird eine weitere Hypothese aufgestellt, bei der die Größe der zersetzten CFK-Fläche den Berstzeitpunkt entscheidend beeinflusst. Im Originalzustand ist der Behälter durch Umfangs- und Helixlagen aus Fasern gefertigt, die durch die Matrix fixiert werden (Abbildung 5.42, (1)).



**Abbildung 5.42.:** Hypothese zum Einfluss der mittleren freien Faserlänge in zersetzten Matrixstrukturen.

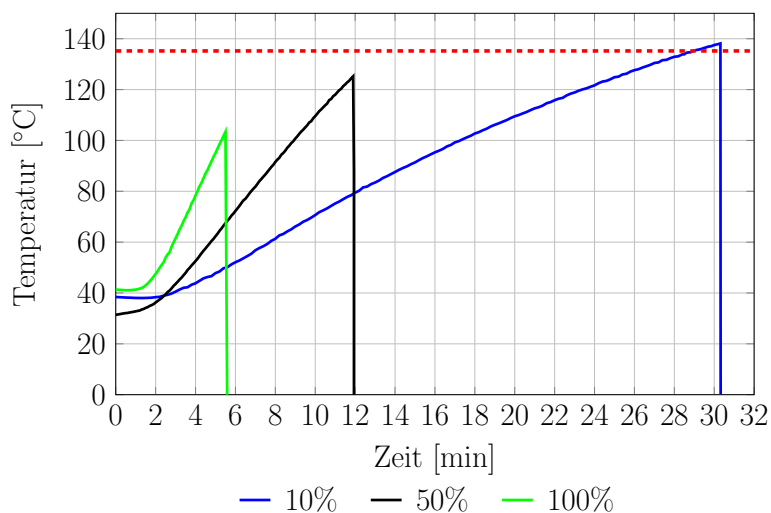
Bei thermischer Belastung degradiert die Matrix und die Fasern werden freigelegt (Abbildung 5.42, (2)). Verrutschen die Fasern in diesem Bereich, können sie eine lokale Schwachstelle verursachen. Bei kleiner Zersetzungsfläche ist die freie Faserlänge gering. Die Schwächung führt in diesem Fall nicht zwingend zu einem Behälterversagen.

Wird jedoch über einen größeren Bereich die Matrix zersetzt (Abbildung 5.42, (3)), erhöht sich auch die freie Faserlänge, die Schwächung breitet sich über einen größeren Bereich aus und



der Behälter versagt. Mit Hilfe dieser Hypothese kann erklärt werden, warum der Behälter bei unterschiedlichen Belastungsflächen stark variierende Feuerwiderstandszeiten aufweist.

Wird die Theorie von Bustamante-Valencia et al. [27] über das Behälterversagen angewendet, so ist zu erkennen, dass bei einer Belastungsfläche von 10 % die Schmelztemperatur von  $135,2^{\circ}\text{C}$  knapp überschritten wird (Abbildung 5.43). Dies führt jedoch nicht, wie von



**Abbildung 5.43.:** Profil der Tankinnentemperatur bei Brandversuche mit Feuerbelastungsflächen von 10, 50 und 100 % der zylindrischen Tankoberfläche.

Bustamante-Valencia et al. [27] angenommen, zur Entlastung des Tanks über die Tankwandung, sondern zum Bersten. Während der beiden anderen Versuche wird die Linerschmelztemperatur nicht erreicht. Die Theorie von Bustamante-Valencia et al. [27] lässt sich somit nicht auf alle in dieser Arbeit durchgeführten Versuche anwenden. Um den Zustand im Tank, der Leckagen und eine Druckentlastung über die Tankwandung erlaubt, zu untersuchen, werden im nächsten Kapitel 5.2.6 Brandversuche mit verschiedenen Tankinnendrüken durchgeführt.

### 5.2.6. Einfluss des Wasserstoffinnendruckes auf die Feuerwiderstandszeit

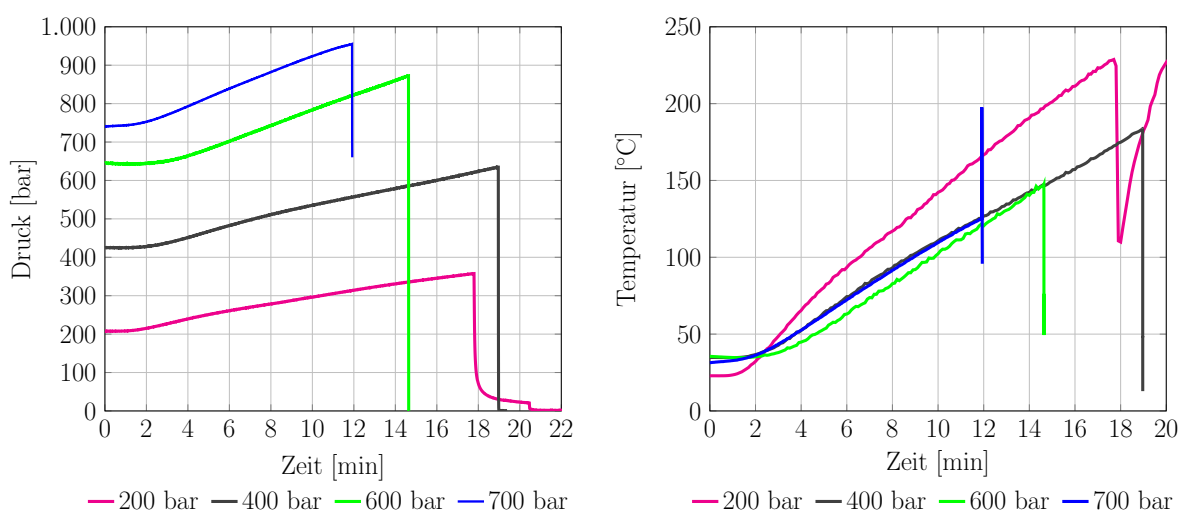
Versuche aus der Literatur [64], [27], [24] zeigen, dass es bei Wasserstofftanks einen kritischen, initialen Tankinnendruck für Leckagebildung gibt. Wird dieser überschritten, treten keine Leckagen mit Druckentlastung über die CFK-Wandung, sondern ein Tankbersten auf. Dies lässt sich dadurch erklären, dass ein geringerer initialer Wasserstoffdruck zu einer niedrigeren mechanischen Belastung der Tankwandung führt. Dadurch können die Zersetzungsprozesse des Materials länger fortschreiten, bis der Behälter birst. Ist die Zeitdauer so lang, dass der Wärmeeintrag in den Tank ausreicht, um die Schmelztemperatur des Liners zu



überschreiten, treten schließlich Leckagen auf. Diese tankspezifische Druckgrenze für Leckagebildung sowie die Wechselwirkung zwischen dem Wärmeeintrag (Kapitel 5.2.3) und dem Initialdruck soll im Folgenden untersucht werden.

Es werden zwei Versuchsreihen, eine mit einem niedrigen Wärmestrom des Propanbrenners von  $550 \text{ kW/m}^2$  und eine mit einem hohen Wärmestrom von  $3600 \text{ kW/m}^2$  durchgeführt. Für erstere werden die Dichten von  $15,1 \text{ g/L}$ ,  $26,5 \text{ g/L}$ ,  $36,2 \text{ g/L}$  und  $40,2 \text{ g/L}$  getestet, was einem Innendruck von 200 bar, 400 bar, 600 bar beziehungsweise 700 bar bei einer Temperatur von  $15^\circ\text{C}$  entspricht. Für die zweite Versuchsserie werden Dichten von  $13,2 \text{ g/L}$ ,  $24,1 \text{ g/L}$  und  $40,2 \text{ g/L}$  eingestellt, was einem Initialdruck von 175 bar, 350 bar beziehungsweise 700 bar bei  $15^\circ\text{C}$  entspricht.

Bei geringem Wärmestrom kommt es bei den Versuchen mit 400, 600 und 700 bar zu einem Berstereignis, wobei die Feuerwiderstandszeit mit zunehmendem Initialdruck abnimmt (Abbildung 5.44). Befinden sich ausschließlich 200 bar Wasserstoff im Tank, treten Leckagen



**Abbildung 5.44.:** Druckprofile (links) und Temperaturverläufe (rechts) im Tank bei Brandversuchen mit verschiedenen Initialdrücken und niedrigem Wärmestrom.

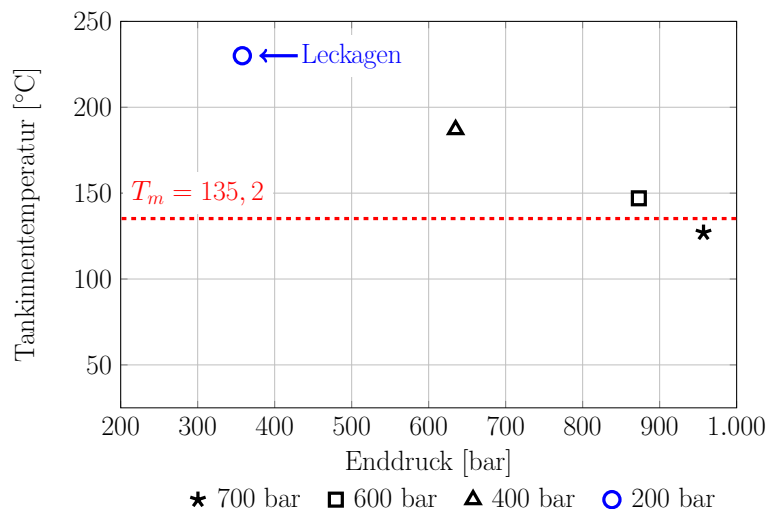
auf und der Tank wird nach einer Versuchsdauer von 17,8 Minuten über die Tankwandung entlastet. Ein strukturelles Versagen ist nicht zu beobachten (Abbildung 5.45). Nach der schlagartigen Entlastung des Tanks brennt das Harzsystem noch eine kurze Zeit weiter, bevor das Feuer erlischt. Zum Zeitpunkt der Tankentleerung liegen der Innendruck bei 358 bar und die Temperatur bei  $230^\circ\text{C}$ . Die Theorie von Bustamante-Valencia et al. [27] ist in diesem Versuch bestätigt, da die Schmelztemperatur weit überschritten ist, Leckagen entstehen und der Tank über die CFK-Wandung entlastet wird.



**Abbildung 5.45.:** Tankzustand nach den Brandversuchen mit Initialdrücken von 400 bar (links) sowie 200 bar (rechts) und niedrigem Wärmestrom.

Die Temperatur im Tankinneren steigt in diesem Versuch deutlich stärker an als bei höheren Initialdrücken. Dies ist auf die geringere Wasserstoffmasse im Tank zurückzuführen, wodurch die Wärmekapazität niedriger ist als bei den anderen Versuchen und die Temperatur somit schneller steigt. Dadurch lässt sich auch der frühere Zeitpunkt der Entlastung im Vergleich zum Versuch mit 400 bar erklären. Durch den steileren Temperaturanstieg ist der Zeitpunkt des Linerschmelzens früher erreicht und der Tank wird entlastet.

Betrachtet man die Zustände im Tank zum Berstzeitpunkt, ist ersichtlich, dass bereits bei 600 bar Initialdruck die Temperatur im Tankinneren die experimentell ermittelte Schmelztemperatur des Liners von  $135,2^\circ\text{C}$  überschreitet (Abbildung 5.46). Somit sollte auch dieser

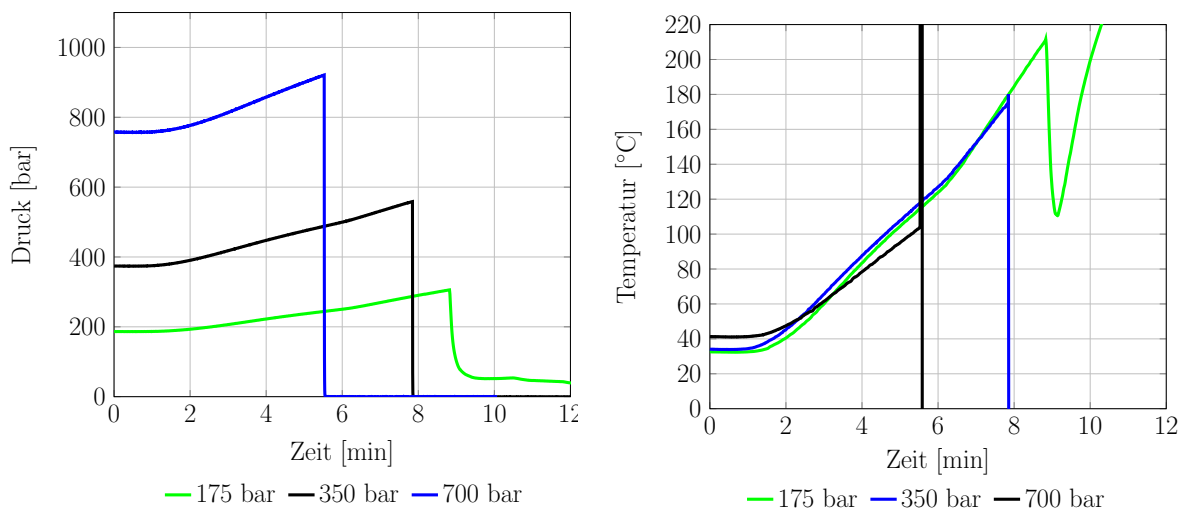


**Abbildung 5.46.:** Tankinnerentemperatur am Versuchsende bei Brandversuchen mit verschiedenen Initialdrücken und niedrigem Wärmestrom.

Tank nach der Theorie von Bustamante-Valencia et al. [27] über Leckagen entlastet werden. Dies ist bei den Versuchen in dieser Arbeit nicht der Fall. Eine mögliche Erklärung hierfür

ist eine druckabhängige Schmelztemperatur des Liners. Diese Hypothese wird in Kapitel 5.3 detailliert betrachtet.

Die Versuche mit verschiedenen Initialdrücken werden in einer zweiten Versuchsserie auch mit einem hohen Wärmestrom durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Initialdrücken über 175 bar ein Tankbersten auftritt, wobei die Feuerwiderstandszeit mit steigendem Initialdruck sinkt (Abbildung 5.47). Dies korreliert mit den Ergebnissen aus der Versuchsserie

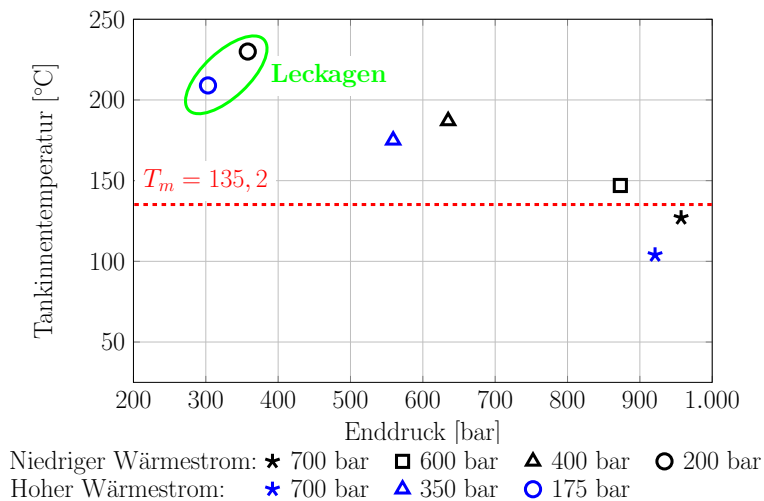


**Abbildung 5.47.:** Druckprofile (links) und Temperaturverläufe (rechts) bei Brandversuchen mit verschiedenen Initialdrücken und hohem Wärmestrom.

mit geringem Wärmestrom. Die Feuerwiderstandszeiten bei hohem Wärmestrom sind jedoch deutlich kürzer, was die Diskussion in Kapitel 5.2.3 untermauert.

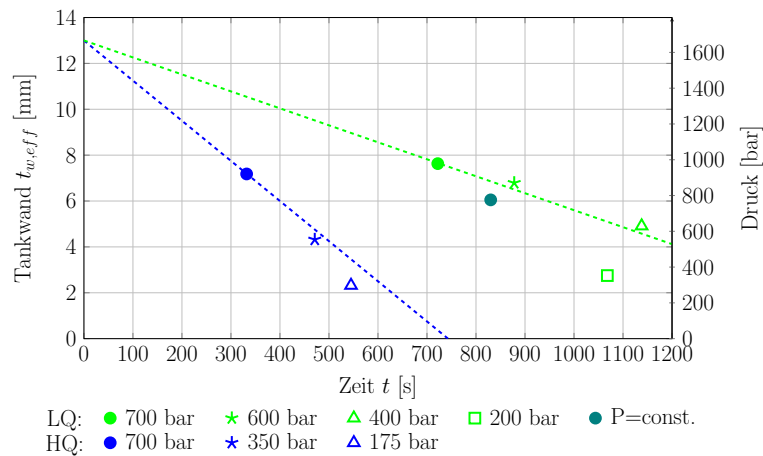
Im Vergleich zur Versuchsreihe mit niedriger Wärmezufuhr ist bei einem hohen Wärmestrom kein steilerer Temperaturanstieg bei geringerer Wasserstoffmasse zu erkennen. Der hohe Wärmeeintrag verursacht auch bei hohen Wasserstoffmassen einen steilen Temperaturanstieg, bei geringerem Wärmeeintrag ist das System träger und die Wasserstoffmasse hat Einfluss auf das Tankverhalten.

Wird Abbildung 5.46 noch durch die Zustände aus der zweiten Versuchsreihe ergänzt (Abbildung 5.48), zeigt sich, dass die Werte bei höherem Wärmestrom unter denen bei geringerem Wärmestrom liegen. Die Tankinnentemperatur, die zu Leckagen und somit zur Entlastung über die Tankwandung führt, liegt bei 175 bar Initialdruck und 303 bar Enddruck mit 209 °C unter dem Wert (230 °C) mit 200 bar Initialdruck und 358 bar Enddruck. Dies weist wiederum auf eine Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur des Liners hin. Dieser Sachverhalt wird im folgenden Kapitel 5.3 untersucht.



**Abbildung 5.48.:** Tankzustand am Versuchsende bei Brandversuchen mit verschiedenen Initialdrücken und unterschiedlichen Wärmeströmen.

Auch für diese Versuchsreihen soll die effektive Tankwandung mittels der Kesselformel 2.1 berechnet und in das Abbaudiagramm 5.38 hinzugefügt werden. Es zeigt sich, dass die Punkte zum Berstzeitpunkt dicht an den jeweiligen Abbaukurven für einen geringen und hohen Wärmestrom liegen (Abbildung 5.49). Die Endzustände bei den Versuchen mit 200 bar



**Abbildung 5.49.:** Abbaukurve der CFK-Tankwandung bei Brandversuchen mit unterschiedlichen Initialdrücken.

beziehungsweise 175 bar, in denen Leckagen auftreten, liegen unterhalb der Abbaukurve. Die CFK-Abbaukurve sowie die Druckaufbaukurve treffen sich nicht. Dies belegt, dass kein Berstereignis, sondern Leckagen aufgrund des Linerschmelzens auftreten.

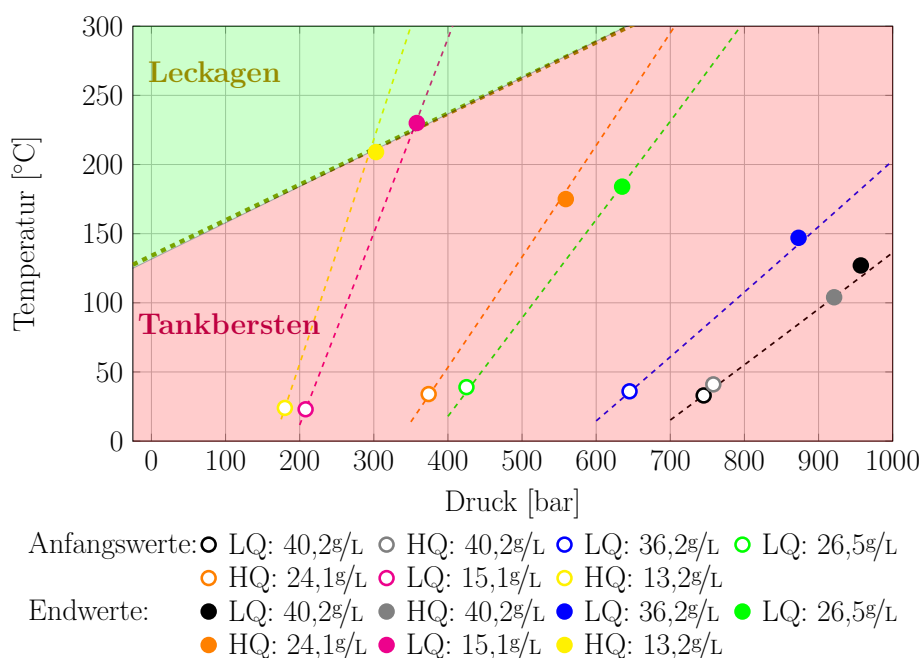
### 5.3. Theorien zum Versagensmechanismus von Wasserstofftanks bei thermischer Belastung

Die Brandversuche an CFK-verstärkten Wasserstofftanks zeigen, dass ab einer Temperaturbelastung von über 330 °C die Degradation der CFK-Wandung und somit eine Abnahme der Restfestigkeit erfolgt. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Prozess abläuft, hängt von der Temperatur auf der Oberfläche, des Wärmestroms und der Größe der Belastungsfläche ab. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus den Versuchen mit CFK-Probekörpern.

Je höher die Temperatur an der Oberfläche, desto schneller läuft der Zersetzungsprozess ab. Hierbei ist es entscheidend, wie groß die Belastungsfläche ist. Kann die lokale thermische Belastung durch Wärmeleitung im Material auf eine größere Fläche verteilt werden, wird die lokale Temperatur im Material gesenkt und die Materialzersetzungsrate verringert. Die Größe der Belastungsfläche kann durch den Wärmestrom des Propanbrenners oder durch die Größe der Feuerquelle variiert werden. Zudem führen größere Belastungsflächen durch die Degradation der Matrix in einem weiteren Bereich zu einer längeren freien Faserlänge, die zum Verrutschen der Fasern und somit zum Bersten des Tanks führen. Kleinere freie Faserlängen verringern die Empfindlichkeit gegenüber einer Schwächung durch Faserverrutschen und führen dadurch zu längeren Feuerwiderstandszeiten.

Ist die Abbaukurve des CFK und die Druckanstiegskurve im Tank bekannt, kann daraus der Berstzeitpunkt über das Abbaudiagramm (Abbildung 5.49) ermittelt werden.

Die Variation des Initialdrucks zeigt, dass bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten 7,5 L-Tanks bei Initialdrücken unter 200 bar Leckagen und somit eine Druckentlastung über die CFK-Wandung auftreten. Bei höheren Drücken versagt der Tank durch Bersten (Abbildung 5.50). Während des Versuchs erwärmt sich der Tankinhalt entlang der temperatur- und druckabhängigen Dichtelinie bis hin zum Endzustand. Bei Betrachtung der Tankendzustände mit Leckagen sowie einer Entlastung über die CFK-Wandung (Abbildung 5.50, grüner Bereich) kann eine Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur des Liners identifiziert werden: Während bei Raumtemperatur die Schmelztemperatur von HDPE bei 135,2 °C liegt, erhöht sich diese mit zunehmendem Druck auf über 230 °C bei 358 bar. Je höher der Tankinnendruck ansteigt, desto höher liegt die Tankinnentemperatur, ab der Leckagen auftreten. Da nur die Temperatur vom Tankinneren ermittelt wird, kann die Linertemperatur nicht genau bestimmt werden. Diese liegt naturgegeben über der Temperatur des Tankinhalts, wenn die Erhitzung von außen erfolgt.

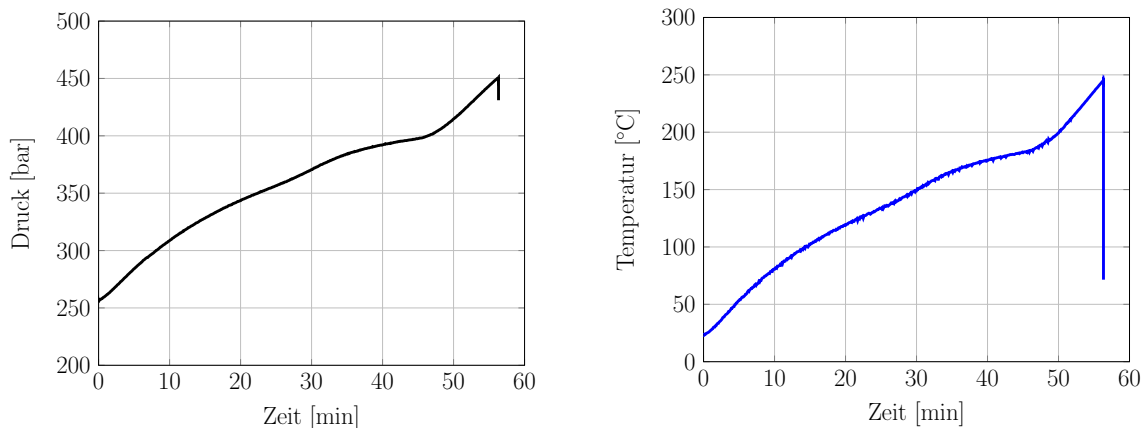


**Abbildung 5.50.:** Übersicht über Tankzustände bei denen Leckagen oder Tankbersten auftreten.

Bei Versuchen in der Literatur [27], [64] wurden diese Abhängigkeiten nicht beobachtet, da die Tankinnentemperatur nicht aufgezeichnet und die Temperatur am Liner nur punktuell gemessen wurde.

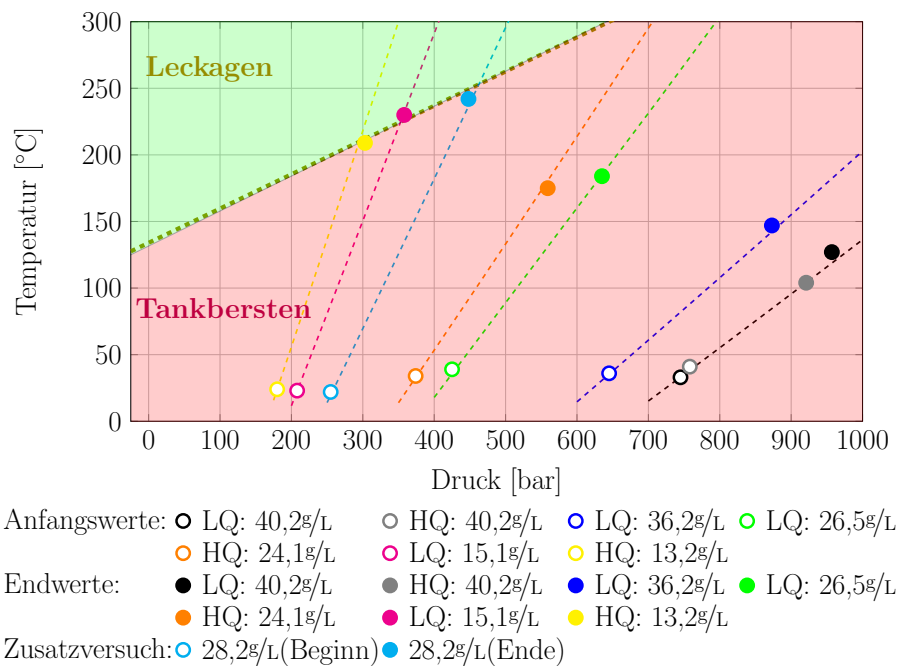
Die Theorie von Bustamante-Valencia et al. [27] kann durch die Ergebnisse aus dieser Dissertation detailliert werden: Um ein Tankbersten zu verhindern, müssen die Schmelztemperatur des Liners erreicht und Leckagen gebildet werden, bevor die Festigkeit der CFK-Wandung in einem so starken Maße degradiert, dass der Behälter birst. Die Temperatur, bei der Leckagen auftreten, ist hierbei druckabhängig.

Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen, wird ein zusätzlicher Brandversuch mit 18,2 g/L Initialdichte durchgeführt, was einem Druck von 250 bar bei 15 °C entspricht. Hierbei soll die Temperatur im Tank bis in den Bereich der Leckagenbildung (Abbildung 5.50, grüner Bereich) erhöht und somit Leckagen provoziert werden. Um die CFK-Degradation zu minimieren und die Restfestigkeit des Tanks möglichst lang zu erhalten, wird der Tank nur mit einem geringen Wärmestrom belastet. Der Druck und die Temperatur im Tankinneren steigen über 45 Minuten an (Abbildung 5.51). Da, wie in Kapitel 5.2.2 diskutiert, der Tankinhalt nach einer gewissen Zeitdauer ein thermisches Gleichgewicht erreicht, muss die Belastungstemperatur erhöht und eine Materialdegradation in Kauf genommen werden. Der Tank versagt daraufhin nach weiteren 16 Minuten Feuerbelastung durch Bersten.



**Abbildung 5.51.:** Druck- (links) und Temperaturprofil (rechts) beim Brandversuch zur Evaluierung der Leckage-Theorie.

Trägt man den Tankendzustand in Abbildung 5.50 ein, so ist zu erkennen, dass die Tankinnentemperatur mit 242 °C über den beiden Werten der Brandversuche mit Leckagen (209 °C und 230 °C) liegt (Abbildung 5.52). Nach der modifizierten Theorie, wonach die



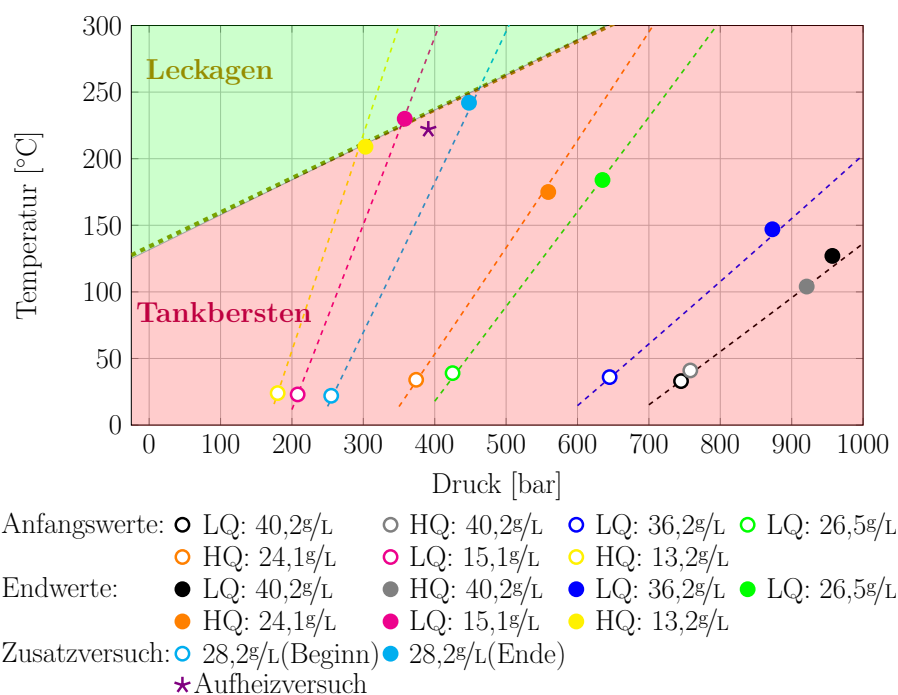
**Abbildung 5.52.:** Ergänzung der Tankzustände bei denen Leckagen oder Tankbersten auftreten mit einem Zusatzversuch zur Evaluierung der Leckage-Theorie.

Schmelztemperatur des Liners druckabhängig ist, befindet sich der Tank somit an der Grenze zur Leckagebildung. Allerdings ist die CFK-Wandung zu diesem Zeitpunkt bereits so weit

degradiert, dass der Tank birst. Der Versuch stützt dennoch die aufgestellte Theorie, weil höhere Tankinnentemperaturen erreicht werden.

Zur weiteren Verifizierung wird ein Versuch mit interner Wärmequelle, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, durchgeführt. Hierfür wird der Tank mit 18,2 g/L Wasserstoff befüllt, was einem Druck von 250 bar bei 15 °C entspricht, und die Erhitzung des Tankinneren gestartet. Im Gegensatz zu den Brandversuchen, bei denen die Befeuerng von unten stattfindet und der Tankinhalt somit durch Konvektion einheitlich erwärmt wird, tritt im neuen Versuch eine deutliche Temperaturschichtung auf. In der oberen Tankhälfte erwärmt sich der Tankinhalt deutlich schneller. Eine Temperaturdifferenz von maximal 137 °C ist zu beobachten.

Leckagen treten bei einem Innendruck von 391 bar und einer maximalen Temperatur auf der Linerinnenseite von 222 °C auf. Wird dieser Zustand wiederum in Abbildung 5.52 ergänzt, befindet sich der Punkt knapp unterhalb des Bereichs zur Leckagebildung (Abbildung 5.53). Da die komplette Tankentlastung durch diese Versuche nicht herbeigeführt werden kann, sind



**Abbildung 5.53.:** Ergänzung der Tankzustände bei denen Leckagen oder Tankbersten auftreten mit internem Aufheizversuch.

weitere Analysen zur Untersuchung dieser Hypothese notwendig. Da die Temperatur jedoch über den Leckagepunkt bei 13,2 g/L liegt, wird die in dieser Dissertation aufgestellte Hypothese zur Druckabhängigkeit der Linerschmelztemperatur von diesem Versuch gestützt.



Aus den Ergebnissen lässt sich für die Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur des HDPE-Liners die folgende Gleichung aufstellen:

$$T_m = 0,2471 \text{ }^\circ\text{C}/\text{bar} \cdot p + 135,14 \text{ }^\circ\text{C} . \quad (5.14)$$

Das Phänomen der Druckabhängigkeit der Linerschmelztemperatur ist vor allem bei kleinen Tanks kritisch, bei denen sich der Druck mit zunehmender Temperaturbelastung erhöht. Die Druckerhöhung führt zu einem Anstieg der Linerschmelztemperatur und somit zu einer Verzögerung der Tankentlastung über Leckagebildung. Bei Tanks mit größeren Volumina, bei denen kein signifikanter Druckanstieg während der Unterfeuerung zu beobachten ist, ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Trotzdem muss natürlich auch hier die Druckabhängigkeit der Linerschmelztemperatur beachtet werden. Diese wurde in der bisherigen Sicherheitsliteratur ignoriert.

Auf Basis dieser Erkenntnisse, werden im nächsten Kapitel Optimierungen hinsichtlich der Feuerfestigkeit von CFK-Drucktanks entwickelt. Hierbei stehen die Minimierung des Wärmeeintrags und des damit verbundenen Druckanstiegs sowie die Konservierung der CFK-Eigenschaften über eine möglichst lange Belastungsdauer im Fokus.



## 6. Optimierung der strukturellen Integrität von Wasserstoffdrucktanks

Für die Optimierung der strukturellen Integrität von Wasserstoffdrucktanks werden drei verschiedene Ansätze verfolgt: die Variation des Sicherheitsfaktors, die Modifikation des Harzsystems und der Einsatz von Brandschutzmaterialien.

Die Variation des Sicherheitsfaktors geht mit einer Veränderung der Wanddicke und somit des Berstdrucks einher. Das Materialsystem und -verhalten wird hierbei nicht verändert, die Brandparameter ändern sich jedoch mit zunehmender CFK-Wandung (Kapitel 5.1.2). Der Einfluss auf die Feuerwiderstandszeit wird in Kapitel 6.1 untersucht.

Der Einsatz von verschiedenen Matrixmaterialien beeinflusst das Brandverhalten des gesamten Systems, jedoch bedingt dies meist auch eine Veränderung der mechanischen Grundeigenschaften und kann zu einer signifikanten Abnahme der Festigkeit des Materials führen. In diesem Fall ist eine komplette Absicherung des veränderten Systems unerlässlich. Das Potential von verschiedenen Harzsystemen wird in Kapitel 6.2 ermittelt.

Eine weitere Möglichkeit die Feuerwiderstandsfähigkeit des CFKs zu erhöhen, ohne die Grundzusammensetzung des Materials zu verändern, ist die Auftragung von zusätzlichen Brandschutzschichten. Verschiedene Brandschutzmaterialien sowie deren Einfluss auf die Feuerwiderstandszeit wird in Kapitel 6.3 analysiert.

Für die Validierung der verschiedenen Ansätze werden zunächst Untersuchungen auf Probenebene durchgeführt, analog zu denen aus Kapitel 5.1. Die Systeme mit dem höchsten Potential werden anschließend am Tank untersucht. Hierbei spielen nicht nur die Funktionalität, sondern auch die Faktoren Produktionsmöglichkeit, Kosten und benötigter Bauraum eine entscheidende Rolle für den Einsatz in einer Serienfertigung des Wasserstofftanks für die automobilen Anwendung.

## 6.1. Variation des Sicherheitsfaktors

Für die Auslegung der CFK-Wandung eines Wasserstofftanks wird in der Regel ein Sicherheitsfaktor von 2,25 verwendet, was einem Berstdruck von 1575 bar entspricht. Die Erhöhung oder Verringerung dieses Faktors wirkt sich auf die Wandstärke, den Berstdruck und somit auf die Feuerwiderstandszeit aus. Dieser Einfluss wird durch den Test der drei Sicherheitsfaktoren 1,5, 2,25 und 3 untersucht. Die korrespondierenden Wanddicken und theoretischen sowie experimentellen Berstdrücke sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

**Tabelle 6.1.:** Zusammenhang zwischen Sicherheitsfaktor, Berstdruck und Wandstärke.

Sicherheitsfaktor [-]	1,5	2,25	3
Wandstärke [mm]	7	13	18
theoretischer Berstdruck [bar]	1050	1575	2100
experimenteller Berstdruck [bar]	1109	1670	2075

Zunächst wird der Einfluss einer veränderten CFK-Dicke auf die Brandparameter quantifiziert. Für die Ermittlung der Brandparameter wird eine Extrapolation der in Kapitel 5.1.2 vorgestellten, in der Cone-Kalorimetrie ermittelten Brandparameter durchgeführt. Der Entzündungszeitpunkt, der MARHE-Wert sowie die Menge an brennbaren Gasen sind für die verschiedenen Wanddicken für eine Strahlungsintensität von  $50 \text{ kW/m}^2$  in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

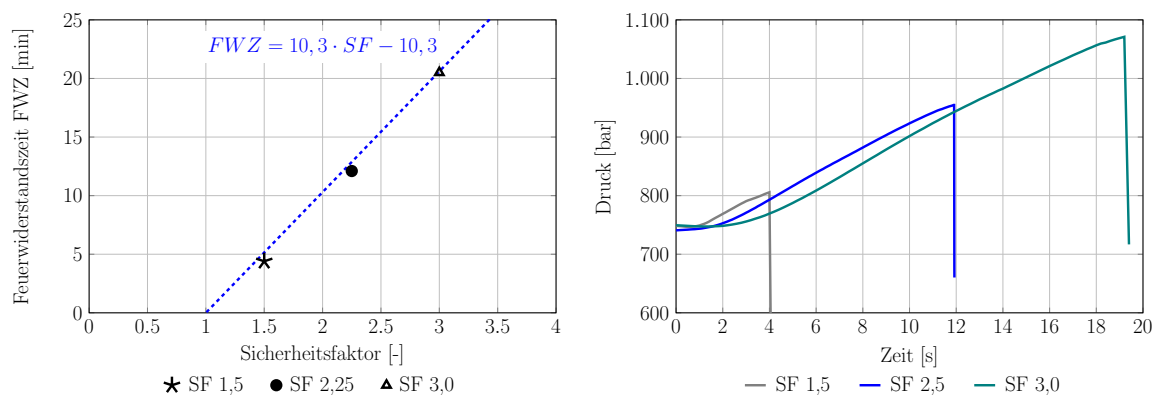
**Tabelle 6.2.:** Brandparameter in Abhängigkeit von verschiedenen Wanddicken bei einer Belastungsintensität von  $50 \text{ kW/m}^2$ .

Sicherheitsfaktor [-]	1,5	2,25	3
Wandstärke [mm]	7	13	18
Entzündungszeitpunkt [s]	118	152	170
MARHE-Wert [ $\text{kW/m}^2$ ]	98	88	79
Brennbare Gase [ $\text{m}^2/\text{m}^2$ ]	2188	4083	5663

Es zeigt sich, dass sich eine höhere Wanddicke positiv auf die Brandparameter auswirkt. Die erhöhte Wärmekapazität aufgrund der größeren Masse an CFK führt zu einer Verzögerung

des Entzündungszeitpunkts. Zudem sinkt der MARHE-Wert bei dickeren Proben, wodurch der Verbrennungsprozess im Vergleich zu dünneren Proben weniger angeheizt wird. Diese beiden Faktoren würden aus Sicht der Brandsicherheit für höhere Wandstärken sprechen. Jedoch steigt mit zunehmender Wandstärke auch der benötigte Bauraum, wodurch die Speichermenge sinkt, das Gewicht jedoch steigt. Beides ist für den automobilen Einsatz ein erheblicher Nachteil.

Bei der Durchführung der Brandversuche mit 7,5-L-Tanks, befüllt mit einer Dichte von 40,2 g/L Wasserstoff, beobachtet man einen Anstieg der Feuerwiderstandszeit bei zunehmender CFK-Wandstärke (Abbildung 6.1, links). Dies ist dadurch zu erklären, dass es länger dauert,



**Abbildung 6.1.:** Links: Zusammenhang zwischen dem Sicherheitsfaktor und der Feuerwiderstandszeit. Rechts: Druckprofil in Tanks mit unterschiedlichen Sicherheitsfaktoren bei Brandversuchen.

die größere Masse an CFK zu erwärmen, bis brennbare Gase freigesetzt werden und eine Entzündung erfolgt. Sobald der Materialzersetzungsprozess einsetzt, nimmt die Dicke des intakten Materials mit zunehmender Belastungsdauer ab. Da die Wandstärke bei hohen Sicherheitsfaktoren grundsätzlich dicker ist, können die durch den Innendruck erzeugten Kräfte über einen längeren Zeitraum aufgenommen werden, wodurch der Tank insgesamt länger standhält. Dies lässt sich auch an den deutlich höheren Maximalwerten des Drucks ablesen (Abbildung 6.1, rechts). Der Maximaldruck steigt von 804 bar bei SF 1,5 auf 1079 bar bei SF 3,0 an. Die Dauer bis zum Einsetzen des Druckanstiegs verlängert sich mit zunehmender Wanddicke, da die größere Menge an CFK den Wärmeeintrag in den Tank hemmt.

Soll die Anforderung von 25 Minuten Feuerwiderstandszeit erreicht werden (Kapitel 3.3), muss nach dem oben angegebenen Zusammenhang (Abbildung 6.1) ein Sicherheitsfaktor von 3,5 angewendet werden. Dies führt beim untersuchten 7,5-L-Tank zu einer Wanddicke von etwa 22 mm. Der benötigte Bauraum steigt dadurch deutlich an, was unter anderem

zusätzliche Kosten, ein höheres Gewicht sowie eine verminderte Reichweite bewirkt. Diese Optimierungsmaßnahme wird deshalb als nur bedingt zielführend eingestuft.

## 6.2. Alternative und modifizierte Harzsysteme

Zunächst werden alternative, flammhemmende Harzsysteme analysiert, die bereits im Schienenverkehr und in der Luftfahrt Einsatz finden. Die Produktreihe MTM<sup>®</sup> der Firma *Solvay* besteht aus Epoxidharzen für die Herstellung von Prepregs. Die Variante MTM<sup>®</sup> 348FR ist flammgeschützt und erfüllt die Norm EN 45545 [11] für Gefährdungsstufe 2 und verspricht eine entsprechende Feuerfestigkeit, Rauch- und Toxizitätseigenschaft [70]. MTM<sup>®</sup> 57FR ist ebenfalls ein flammgeschütztes Harzsystem, das die Norm ISO 3795 [9] erfüllt und selbstlöschende Eigenschaften nach FAR 25.853(a) [8] besitzt. Als drittes Harz wird das System EPIKOTE<sup>™</sup> Resin MGS<sup>™</sup> LR940 von *Hexion* untersucht, das nicht zertifiziert ist, aber laut Hersteller die Sicherheitsstufe 4 der Norm DIN 5510-2 [12] erfüllt [45]. Die detaillierten Molekülstrukturen werden von den Firmen nicht bekanntgegeben.

Eine weitere Modifikationsmöglichkeit ist das Beimengen von Nanopartikeln zum Harzsystem, um die Eigenschaften zu beeinflussen. Eine käufliche Variante stellt das Nanopartikelharz 8831 der Firma 3M<sup>™</sup> dar. Die Nanopartikel versprechen eine höhere mechanische Festigkeit und werden, ohne spezielle Optimierung der Brandeigenschaften, vom Hersteller für den Einsatz in Hochdruckbehältern empfohlen [10].

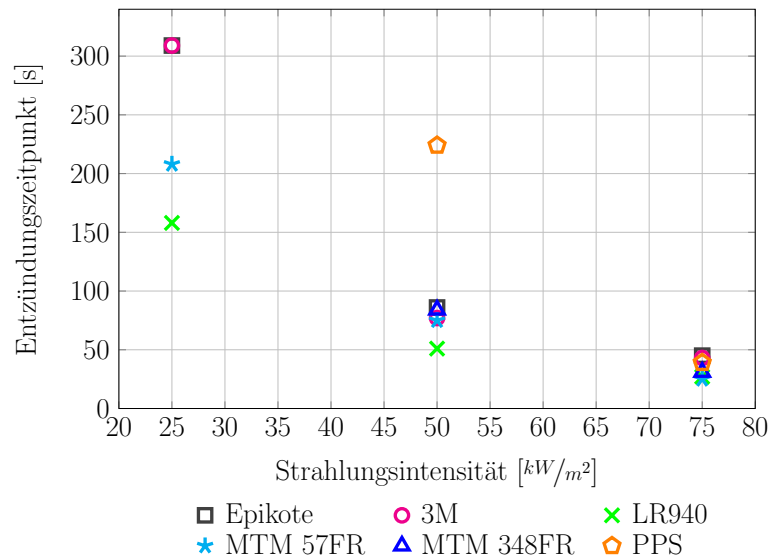
Außerdem wird das thermoplastische Harzsystem Ryton<sup>®</sup> PPS der Firma *Solvay* getestet. Hierbei handelt es sich um Polyphenylensulfid (PPS), das sich laut Hersteller durch eine hohe thermische Beständigkeit und Flammbeständigkeit auszeichnet [69]. Auch hier fehlen detaillierte Angaben zur Molekülstruktur.

Für die Charakterisierung der Harzsysteme dienen die Cone-Kalorimetrie zur Bestimmung der Brandparameter (Kapitel 4.1.2) und der 3-Punkt-Biegeversuch an thermisch vorbelasteten UD-Plattenproben (Kapitel 4.1.3).

### 6.2.1. Brandparameter von alternativen Harzsystemen

Für alle Harzsysteme wird eine Cone-Kalorimetrie (Kapitel 4.1.2) durchgeführt und die Werte mit denen des im ersten Teil der Arbeit getesteten System T700/Epikote verglichen. Als Verstärkungsfaser wird einheitlich für alle Probenkörper die Faser T700 verwendet, um ausschließlich den Einfluss des Harzes zu untersuchen.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Entzündungszeitpunkt für das Nanopartikelharz 3M mit dem von Epikote übereinstimmt. Er liegt für eine Strahlungsintensität von  $25 \text{ kW/m}^2$  bei 309 Sekunden, für  $50 \text{ kW/m}^2$  bei 77 Sekunden und für  $75 \text{ kW/m}^2$  bei 43 Sekunden (Abbildung 6.2).



**Abbildung 6.2.:** Entzündungszeitpunkte bei unterschiedlichen Belastungsintensitäten für verschiedene Harzsysteme.

Die flammhemmenden Systeme LR940 und MTM 57FR entzünden sich deutlich früher, für  $25 \text{ kW/m}^2$  bei 208 Sekunden beziehungsweise 158 Sekunden, für  $50 \text{ kW/m}^2$  bei 75 Sekunden beziehungsweise 51 Sekunden und für  $75 \text{ kW/m}^2$  bei 25 Sekunden beziehungsweise 27 Sekunden.

Bei MTM 348FR bleibt bei geringer Strahlungsintensität von  $25 \text{ kW/m}^2$  eine Entzündung aus, bei höheren Strahlungsintensitäten verhält es sich ähnlich wie die Harzsysteme Epikote, 3M, und MTM 57FR.

Auch PPS entzündet sich bei geringer Strahlungsintensität von  $25 \text{ kW/m}^2$  nicht. Es zeigt auch bei höherer Belastung von  $50 \text{ kW/m}^2$  eine verzögerte Entflammung.

Die Unterschiede zwischen allen genannten Systemen nehmen jedoch mit steigender Strahlungsintensität ab. Bei  $75 \text{ kW/m}^2$  entzünden sich alle Materialien nach spätestens 50 Sekunden. Bezogen auf den Entzündungszeitpunkt ist das verwendete Epikote-Harz bereits eine gute Wahl. Das System 3M erzielt die gleiche Effizienz. Beide werden übertroffen durch MTM 348FR und PPS, die sich erst bei einer Strahlungsbelastung von  $50 \text{ kW/m}^2$  entzünden.

Aus den Entzündungszeitpunkten lässt sich der TRP-Wert für die jeweiligen Harzsysteme über Gleichung 5.10 berechnen. Die Verzögerungsdauer bei Materialerwärmung, Entzündung

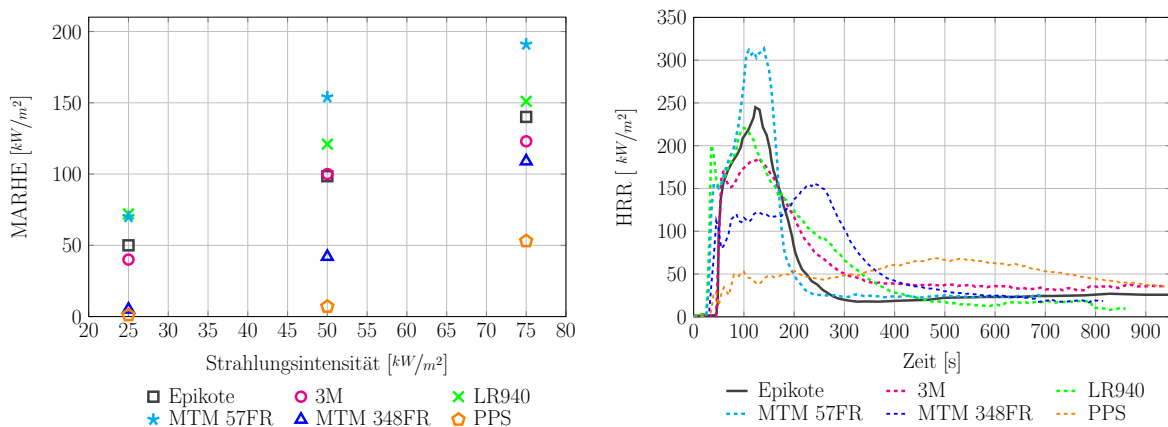
und Feuerausbreitung steigt mit wachsendem TRP-Wert. Bei diesem Parameter ist das verwendete Epikote bereits das zu empfehlende System mit einem TRP von  $556 \text{ kW}/(s^{1/2}m^2)$  (Tabelle 6.3). Vergleichbar mit Epikote ist das 3M-Harz mit  $526 \text{ kW}/(s^{1/2}m^2)$ . Obwohl sich

**Tabelle 6.3.:** TRP-Werte für verschiedene Harzsysteme.

Harz	Epikote	3M	LR940	MTM 57FR	MTM 348FR	PPS
TRP [ $\text{kW}/(s^{1/2}m^2)$ ]	556	526	455	385	278	313

die Materialien MTM 348FR und PPS bei geringer Strahlungsintensität nicht entzünden, ist die anschließende Gasbildung bei höherer Belastung sowie die Erwärmung, Entzündung und Feuerausbreitung umso höher, was mit einem niedrigen TRP-Wert von  $278 \text{ kW}/(s^{1/2}m^2)$  beziehungsweise  $313 \text{ kW}/(s^{1/2}m^2)$  einhergeht.

Als weitere Vergleichsparameter werden die HRR und der MARHE-Wert verwendet (Abbildung 6.3). Nach dem MARHE-Wert liegt PPS mit 1, 7 und  $53 \text{ kW}/m^2$  niedriger als MTM 348FR mit 5, 42 und  $109 \text{ kW}/m^2$  und deutlich unter den Werten aller anderen Materialien. Unter ihnen sind wiederum 3M und Epikote vergleichbar, LR940 und MTM 57FR liegen über den Werten von Epikote.



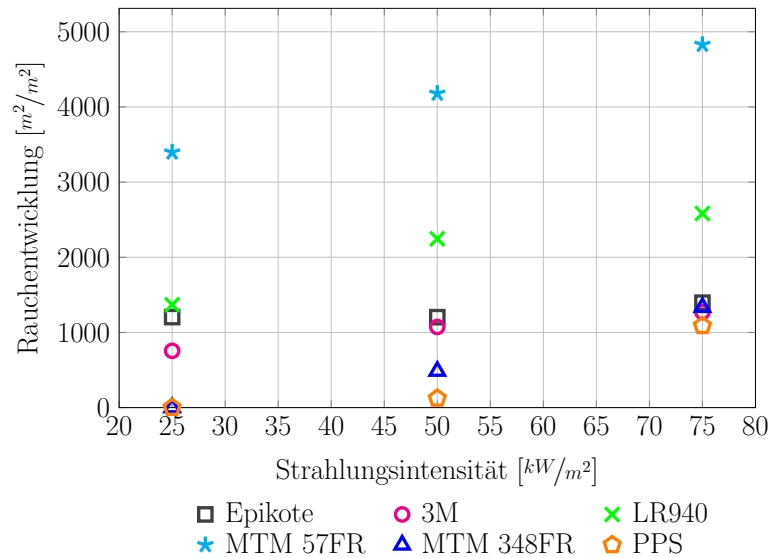
**Abbildung 6.3.:** Charakteristische Wärmefreisetzungskurve von CFK-Plattenproben mit unterschiedlichen Harzsystemen bei einer Strahlungsintensität von  $75 \text{ kW}/m^2$ .

Die Auftragung der HRR-Kurven der verschiedenen Harzsysteme bei einer Strahlungsintensität von  $75 \text{ kW}/m^2$  zeigt, dass der Verlauf von Epikote und LR940 vergleichbar ist (Abbildung 6.3, rechts). Für MTM 57FR ist die maximale Wärmefreisetzung höher als von den anderen Systemen, die Breite der Kurve stimmt mit der von Epikote und LR940 überein. Die Kurven von 3M, MTM 348FR und PPS sind deutlich flacher, wobei PPS das präferierte



Verhalten mit einer geringeren Wärmefreisetzung von maximal  $80 \text{ kW/m}^2$  aufzeigt. Die Wärme wird jedoch über einen längeren Zeitraum freigesetzt.

Auch bei der Bildung von brennbaren Gasen erzielen PPS (0, 123 und  $1089 \text{ m}^2/\text{m}^2$ ) und MTM 348FR (0, 486 und  $1335 \text{ m}^2/\text{m}^2$ ) die niedrigsten Werte, gefolgt von Epikote (1204, 1203 und  $1396 \text{ m}^2/\text{m}^2$ ) und 3M (755, 1073 und  $1270 \text{ m}^2/\text{m}^2$ ), die vergleichbare Ergebnisse aufweisen (Abbildung 6.4). LR940 und MTM 57FR überschreiten diese Werte deutlich.



**Abbildung 6.4.:** Rauchentwicklung bei unterschiedlichen Belastungsintensitäten für verschiedene Harzsysteme.

Der Vergleich der Harzsysteme belegt, dass das verwendete Epikote bereits gute Brandeigenschaften aufweist, die mit dem des Nanopartikelharz 3M vergleichbar sind (Tabelle 6.4). Ein gegenüber Epikote optimiertes Brandverhalten kann, wie die positiven Ergebnisse in

**Tabelle 6.4.:** Bewertungstabelle verschiedener Harzsysteme hinsichtlich der Brandparameter im Vergleich zum System T700/Epikote.

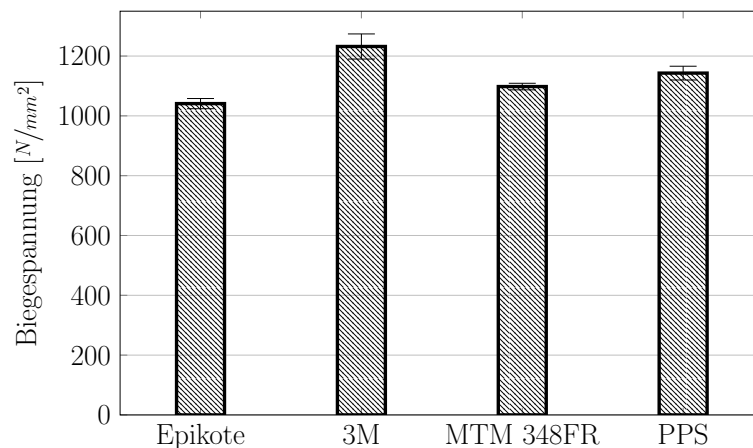
Parameter	3M	LR940	MTM 57FR	MTM 348FR	PPS
$T_{ig}$	o	-	-	+	+
TRP	o	-	-	-	-
MARHE	o	-	-	+	+
HRR	+	o	-	+	+
Rauch	o	-	-	+	+

den Bereichen  $T_{ig}$ , MARHE, HRR und Rauchentwicklung zeigen, durch die Verwendung von MTM 348FR und PPS erreicht werden. Aufgrund der ungünstigen Brandparameter von LR940 und MTM 57FR werden diese beiden Systeme nicht weiter untersucht.

### 6.2.2. Mechanische Charakterisierung von alternativen Harzsystemen

Für die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften werden Biegeversuche an temperaturbelasteten CFK-Plattenproben (Kapitel 4.1.3) durchgeführt. Es werden nur noch die Harzsysteme 3M, MTM 348FR und PPS getestet, die anderen beiden Systeme LR940 und MTM 57FR werden aufgrund der ungünstigen Brandparameter nicht weiter betrachtet. Neben der Restfestigkeit wird auch die Bildung der Verbrennungsschicht analysiert. Als Belastungstemperatur wird  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  gewählt, mit der die Proben von drei bis zwölf Minuten belastet werden. Das Potential der alternativen Harzsysteme wird durch den Vergleich mit dem System T700/Epikote bestimmt.

Zunächst soll die maximale Biegespannung bei Raumtemperatur der einzelnen Harzsysteme miteinander verglichen werden, um einen Anhaltspunkt hinsichtlich der mechanischen Charakteristika der Harzsysteme und deren Potential zur Krafteinleitung in die Fasern bewerten zu können (Abbildung 6.5).

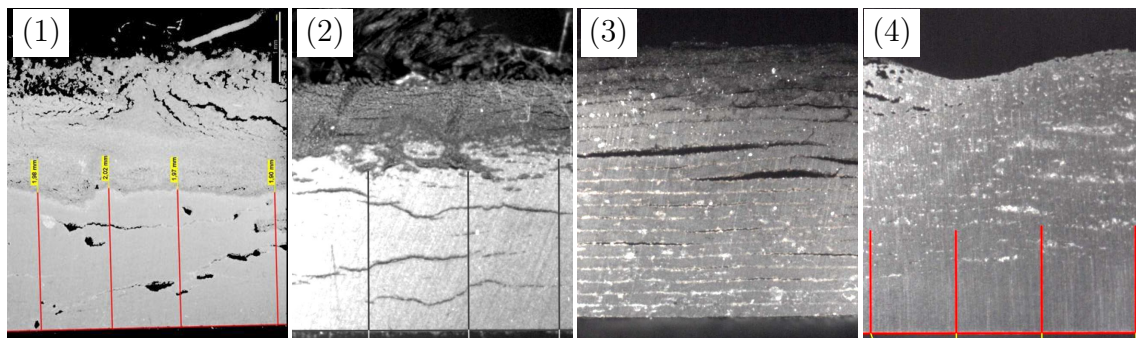


**Abbildung 6.5.:** Biegespannung von verschiedenen CFK-Systemen mit alternativen Harzsystemen bei Raumtemperatur.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Biegespannung bei Raumtemperatur für die drei Harzsysteme 3M, MTM 348FR und PPS mit Werten von 1232, 1098 und  $1143\text{ N}/\text{mm}^2$  über denen von Epikote mit  $1041\text{ N}/\text{mm}^2$  liegen. Sie erfüllen bei diesem mechanischen Belastungszustand die Anforderungen. In wieweit die Harzsysteme auch für die mechanischen Belastungen eines

Wasserstoffdrucktanks genügen, muss mittels Berst- und Zyklerversuchen ermittelt werden. Diese detaillierte Untersuchung wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

In einem nächsten Schritt werden die Harzsysteme hinsichtlich der Bildung einer Verkohlungsschicht und der damit verbundenen Festigkeitsabnahme analysiert. Hierfür werden mikroskopische Aufnahmen sowie die Ergebnisse aus 3-Punkt-Biegeversuchen herangezogen. Erstere zeigen, dass nach 6 Minuten bei allen Proben eine deutliche Verkohlungsschicht zu erkennen ist (Abbildung 6.6). Zudem bilden sich durch die Temperaturbelastung Delamina-



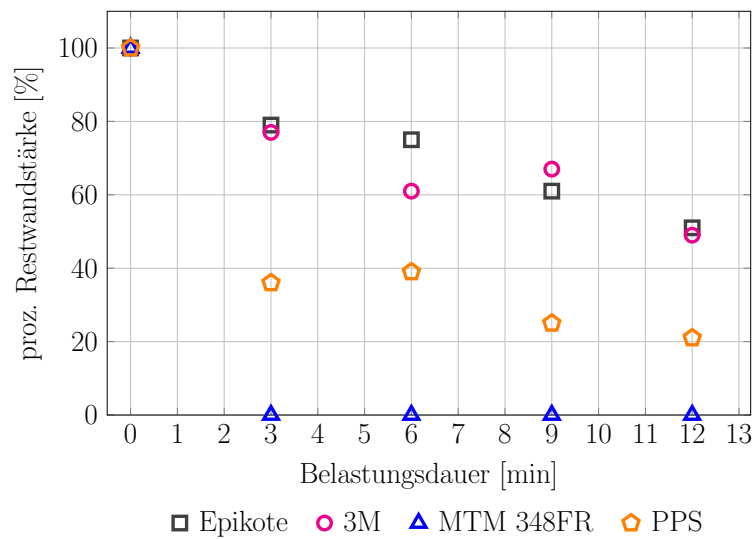
**Abbildung 6.6.:** Mikroskopische Aufnahmen der Verkohlungsschicht nach einer Temperaturbelastung von 450 °C für 6 Minuten: (1) Epikote, (2) 3M, (3) MTM 348FR und (4) PPS

tionen und Poren, vor allem bei den Systemen Epikote, 3M und MTM 348FR. Letzteres zeigt bereits nach dieser Belastungsdauer eine vollständige Verkohlung des Harzes (Abbildung 6.6, (3)).

Die Betrachtung der Restwandstärke in Abhängigkeit der Belastungszeit verdeutlicht, dass mit zunehmender Belastungsdauer für alle Harzsysteme die Verkohlungsschicht zu- und die Restwandstärke abnimmt (Abbildung 6.7). Das System 3M ist hierbei vergleichbar mit dem verwendeten Epikote-Harz, bei dem nach drei Minuten etwa 20 % der CFK-Platte zu einer Verbrennungsschicht verkohlt ist. In den weiteren neun Minuten Temperaturbelastung reduziert sich die Wanddicke um weitere 30 %.

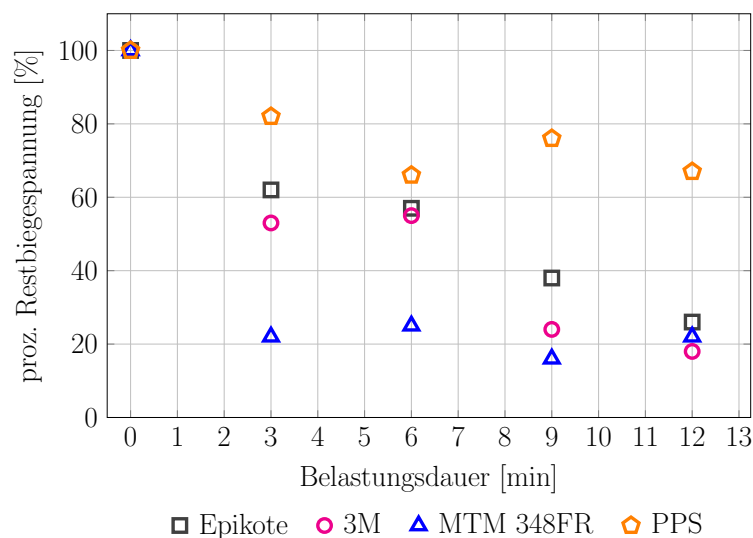
Das System MTM 348FR ist bereits nach drei Minuten vollständig verkohlt. Da die Restfestigkeit parallel zur Restwandstärke abnimmt (Kapitel 5.1.4), ist auch mit einem signifikanten Festigkeitsverlust für das System MTM 348FR zu rechnen.

Die Restwandstärke von PPS fällt deutlich geringer aus als bei den Systemen 3M und MTM 348FR. Bereits in den ersten drei Minuten sind über 60 % der CFK-Dicke degradiert. Im weiteren Versuchsverlauf nimmt diese um weitere 20 % ab.



**Abbildung 6.7.:** Restwandstärke in Abhängigkeit der Temperaturbelastung für verschiedene Harzsysteme.

Die Biegespannung wird für die CFK-Plattenproben jeweils nach Abkühlung auf Raumtemperatur bestimmt (Abbildung 6.8).



**Abbildung 6.8.:** Restbiegespannung in Abhängigkeit der Temperaturbelastung für verschiedene Harzsysteme.

Hierbei bestätigt sich für alle Harzsysteme, dass die Restfestigkeit mit zunehmender Verkohlungsschicht abnimmt. Parallel zur Bildung der Verkohlungsschicht von 3M und Epikote reduziert sich die Restfestigkeit der beiden Systeme im gleichen Maße. Nach drei Minuten sind nur noch 60% der Restfestigkeit erhalten, die in den weiteren neun Minuten bis auf 20% fällt.

Wie bereits nach der Betrachtung der Verbrennungsschicht zu erwarten, verliert MTM 348FR bereits nach drei Minuten 80 % seiner Festigkeit. Das System kann im komplett verkohlten Zustand noch 20 % der anfänglichen Kraft aufnehmen und bleibt über die restlichen Belastungsminuten konstant. Nach 12 Minuten gibt es bei der prozentualen Restfestigkeit keinen signifikanten Unterschied mehr zu 3M und Epikote. Jedoch ist dieses System aufgrund des schnellen Festigkeitsverlusts bereits nach kurzen Belastungsdauern nicht für die Anwendung beim Wasserstofftank zu empfehlen.

Bemerkenswert bei der Betrachtung der Werte von PPS ist, dass diese für alle Belastungszeiten über denen von den anderen Harzsystemen liegen. Dies ist bei der vorherigen Betrachtung des Profils der Verbrennungsschichtdicke, die immer unter der von Epikote liegt, nicht zu erwarten. Eine Erklärung hierfür kann sein, dass es sich bei diesem Harzsystem um einen Thermoplasten handelt. Die Matrix kann sich nach dem Erreichen des viskosen Zustands bei Temperaturzufuhr wieder verfestigen, sobald die Temperatur gesenkt wird. Duroplasten zeigen dieses Verhalten nicht. Da die Proben bei Raumtemperatur getestet werden, kann dieses Phänomen trotz dicker Verkohlungschicht zu hohen Festigkeitswerten führen. Für eine detailliertere Betrachtung dieses Zusammenhangs wären weitere Versuchsserien mit simultaner thermischer und mechanischer Belastung notwendig, die den Rahmen dieser Dissertation jedoch sprengen würden.

In Tabelle 6.5 werden die Parameter Biegespannung bei Raumtemperatur (RT), Bildung einer Verkohlungschicht sowie Restfestigkeit nach einer Temperaturbelastung der unterschiedlichen Harzsysteme im Vergleich zu Epikote abschließend bewertet. Aus der Übersicht

**Tabelle 6.5.:** Bewertungstabelle verschiedener Harzsysteme hinsichtlich mechanischer Eigenschaften im Vergleich zum System T700/Epikote.

Parameter	3M	MTM 348FR	PPS
Biegespannung (RT)	+	+	+
Verkohlungschicht	o	-	-
Mech. Eigenschaften (Temp.-Belastung)	o	-	+

wird deutlich, dass das System 3M vergleichbar ist mit Epikote, bei der Biegespannung bei Raumtemperatur dieses sogar übersteigt. Die erhöhte Festigkeit wird auch vom Hersteller als

besonderer Vorteil dieses Harzsystems hervorgehoben [10]. Dieses System wird deshalb im folgenden Kapitel 6.2.3 als Vergleichssystem zu Epikote im Brandversuch getestet.

Das System MTM 348FR wird aufgrund der unzureichenden mechanischen Eigenschaften nach einer Temperaturbelastung bei den weiteren Versuchen nicht berücksichtigt.

PPS zeigt durch die thermoplastischen Eigenschaften ein Verbesserungspotential im Vergleich zum verwendeten Epikote. Hier ist jedoch zu bedenken, dass genau aufgrund dieser Eigenschaften die Entwicklung eines neuen Fertigungsprozesses notwendig ist. Dies ist auch der Grund, warum dieses System nicht in die folgenden Brandversuche an Tanks aufgenommen wird.

### 6.2.3. Brandversuche an Tanks mit alternativen Harzsystemen

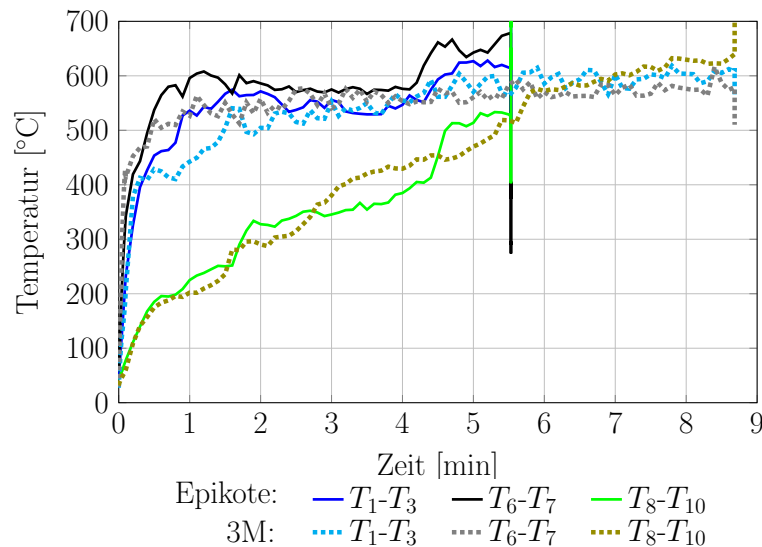
Aufgrund der vorangegangenen Charakterisierung der alternativen Harzsysteme in Plattenversuchen verbleibt lediglich das System 3M für den Brandversuch am Tank. Für die Fertigung des 3M-Tanks werden die gleiche Fasermenge und der identische Lagenaufbau wie für die Epikote-Tanks verwendet. Das Gewicht liegt allerdings über den des Epikote-Standardtanks. Dies ist auf den Harzüberschuss zurückzuführen, der bei der optischen Analyse des 3M-Tanks deutlich zu erkennen ist (Abbildung 6.9). Im Gegensatz zum Tank mit Epikote-Harz, in dem



**Abbildung 6.9.:** Vergleich der Oberflächenbeschaffenheit von Tanks, gefertigt mit T700-Fasern und Epikote-Harz (A) beziehungsweise 3M-Nanopartikelharz (B).

die Oberfläche glatt und gleichmäßig ist, sind beim Tank mit 3M-Harz Unebenheiten mit Harzüberschuss ersichtlich. Für eine Anwendung in der Serienproduktion wäre eine weitere Optimierung des Fertigungsprozesses erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht ausgeführt werden kann.

Die Tanks sind mit 40,2 g/L Wasserstoff gefüllt und werden mit hohem Wärmestrom belastet. Um die Vergleichbarkeit der Versuche mit den zwei Harzsystemen zu gewährleisten, wird auf gleiche Temperaturbelastungen auf der CFK-Oberfläche geachtet. Die durchschnittlichen Temperaturen auf der Unterseite ( $T_1$  bis  $T_3$ ), der Seite ( $T_6$  und  $T_7$ ) sowie der Oberseite ( $T_8$  bis  $T_{10}$ ) des Tanks sind in Abbildung 6.10 für beide Versuche dargestellt. Die Temperaturprofile

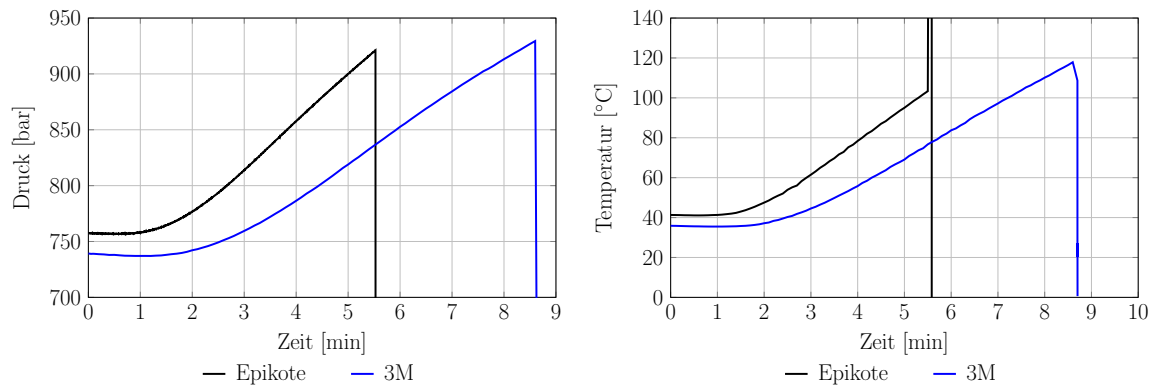


**Abbildung 6.10.:** Vergleich der Temperaturprofile auf der Tankoberfläche bei Brandversuchen mit einem Epikote- und einem 3M-Tank.

zeigen, dass sich die thermische Belastung auf der Tankoberfläche vom 3M-Tank und des Standardtanks weitgehend decken. Aus den Ergebnissen des Versuchs kann das Optimierungspotential durch das 3M-Harzsystem somit realistisch bewertet werden.

Der 3M-Tank versagt nach 8,68 Minuten strukturell, was eine Steigerung um 3,15 Minuten im Vergleich zum Standardtank darstellt. Während der Versuchsdauer erreicht der Tankinnendruck einen Maximalwert von 931,6 bar bei einer Temperatur von 119 °C (Abbildung 6.11). Diese maximalen Endwerte liegen über denen vom Standardtank, was darauf schließen lässt, dass entweder der Abbaumechanismus des Harzes langsamer abläuft oder der Tank grundsätzlich einen höhere Berstdruck aufweist.

Die Betrachtung des Druck- beziehungsweise Temperaturanstiegs im 3M-Tank zeigt zudem, dass der Wärmeeintrag in den Tank langsamer abläuft als beim Standardtank. Dies bestätigt auch die eingebrachte Wärmemenge, die beim 3M-Tank lediglich 0,51 kW und beim Epikote-Tank 0,61 kW beträgt. Dies könnte unter Umständen auch dadurch erklärt werden, dass der Harzüberschuss beim 3M-Tank eine geringere Wärmeleitfähigkeit des Tanks verursacht.



**Abbildung 6.11.:** Druck- (links) und Temperaturprofil (rechts) im Tank bei Brandversuchen mit Tanks, gefertigt mit T700-Fasern und Epikote- beziehungsweise 3M-Harz.

Die Ergebnisse des Kapitels 6.2 lassen sich wie folgt zusammenfassen: Das 3M-Nanopartikelharz ermöglicht eine Verlängerung der Feuerwiderstandszeit. Die in Kapitel 3.3 formulierte Anforderung, dass der Tank ohne TPRD eine Feuerwiderstandszeit von 25 Minuten erreichen muss, kann hiermit jedoch nicht erfüllt werden. Die Verwendung des Materials würde zudem eine Optimierung bei der Fertigung erfordern.

Das thermoplastische System PPS könnte ebenfalls zu Verbesserungen hinsichtlich des Brandverhaltens führen. Jedoch ist eine Neuentwicklung des Fertigungsprozesses sowie eine vollständige Absicherung, vor allem hinsichtlich der Lebensdauer und der mechanischen Zyklierfähigkeit, notwendig.

Nachdem die in Kapitel 6.2 getesteten Harze nicht die gewünschten Verbesserungen hinsichtlich der Brandfestigkeit erzielen und die Anforderung einer Feuerwiderstandszeit von 25 Minuten nicht erfüllen, soll in einem nächsten Schritt die Effizienz von Brandschutzmaterialien untersucht werden.



### 6.3. Validierung von Brandschutzmaterialien

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Brandeigenschaften ohne Beeinflussung der mechanischen Grundeigenschaften ist die Applikation von zusätzlichen Brandschutzmaterialien (Kapitel 2.3). In dieser Arbeit werden Brandschutzmaterialien mit unterschiedlichen Wirkungsmechanismen getestet: zusätzliche Glasfaserschichten, zwei Brandschutzmatten, ein Brandschutzlack und Kork.

Wasserstofftanks werden oftmals mit zusätzlichen Glasfaserschichten ausgestattet, da diese durch ihre weißliche Farbe Beschädigungen detektierbar machen. Aufgrund ihres hohen Schmelzpunkts, der typischerweise zwischen 550-1100 °C liegt, sind Glasfasern zudem sehr feuerresistent [58]. Im Gegensatz zu Kohlenstofffasern erweichen Glasfasern bei sehr hohen Wärmeströmen zunächst, bevor anschließend der Schmelzprozess beginnt. Dieses Verhalten kann zudem den Vorteil haben, dass bei gelöschten Bränden und abgekühlten Behältern die geschmolzene Glasfaserschicht wieder erstarrt, was die Tankfestigkeit wieder erhöhen könnte [58]. Aufgrund dieser Vorzüge soll nun der Einfluss von zwei Helixlagen aus Glasfasern auf das Brandverhalten analysiert werden. Hierfür wird die Faser EC2400 P185 der Firma OCV™ Reinforcements, die einen Schmelzpunkt von 800 °C und eine Dichte von 2600 kg/m<sup>3</sup> besitzt, verwendet.

Die Brandschutzmatten Tecnofire® T6663-00 und 60851A der Firma Technical Fibre Products Ltd. sind mineralfaserstabilisierte Produkte auf Graphitbasis, die sich unidirektional ausdehnen und eine hochwirksame Brandschutzbarriere bilden. Durch die Kombination von Graphit und Mineralfaser verspricht der Hersteller eine hohe Stabilität der Kohleschicht sowie hervorragende Isolationseigenschaften, die die darunter liegende Struktur schützen [75], [74]. Die flexiblen, intumeszierenden Matten können leicht auf die Tankform angepasst werden und sind in verschiedenen Stärken erhältlich. Durch die Möglichkeit die Matten in das Harz direkt zu integrieren, ist der Einsatz im Außenbereich des Fahrzeugs möglich und eine optimale Bindung zum Substrat garantiert. Die beiden getesteten Brandschutzmatten unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Dicke sowie der verwendeten Fasern, Dichte und Aktivierungstemperatur. Das Produkt T6663-00 besteht aus Glasfasern, ist 0,5 mm dick, besitzt eine Dichte von 200 kg/m<sup>3</sup> und reagiert ab einer Temperatur von 220 °C [75]. Die Matte 60851A wird in der geringsten erhältlichen Dicke von 1 mm getestet, enthält Mineralfasern, weist eine Dichte von 290 kg/m<sup>3</sup> und eine Aktivierungstemperatur von 190 °C auf [74]. Die Aktivierungstemperaturen liegen für beide Materialien unter der Zersetzungstemperatur von Epikote. Dadurch

ist sichergestellt, dass der Brandschutz reagiert bevor die Schädigung des Substrats durch die thermische Belastung beginnt.

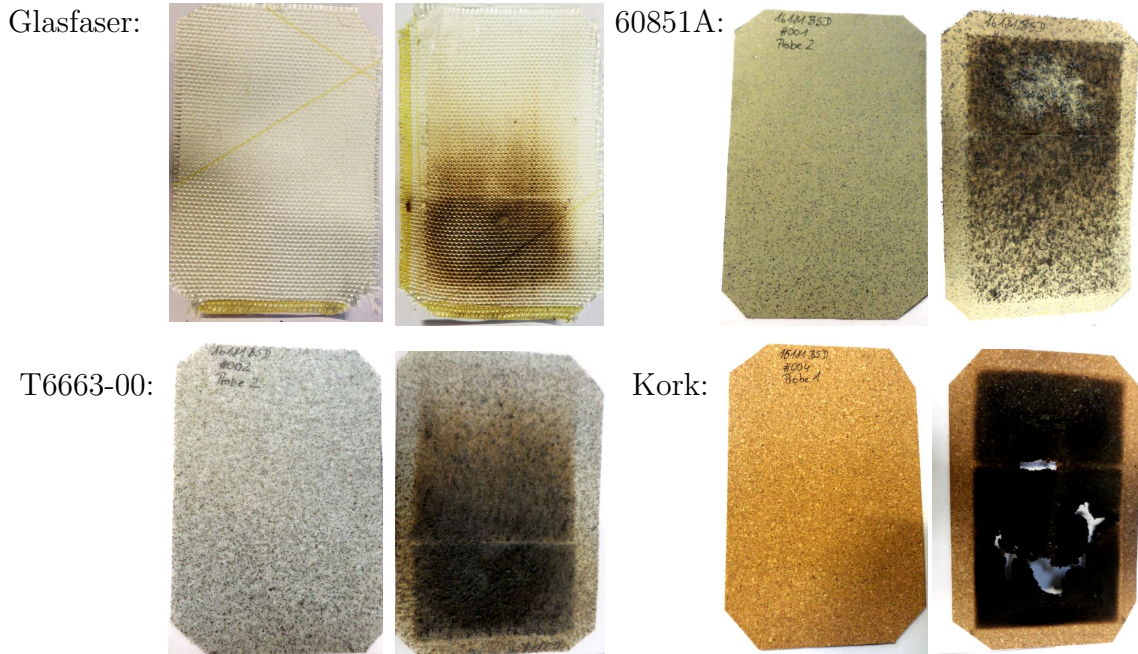
Als alternatives Brandschutzmaterial wird zudem der intumeszierende Lack EP-Gelcoat 547/28 neu der Firma WELA untersucht. Dieses Produkt basiert auf einem modifizierten Epoxidharz, ist halogenfrei, schwerentflammbar, selbstverlöschend und rauchgasarm. Es intumesziert laut Hersteller ab einer Temperatur von etwa 300 °C [83]. Die Aktivierungstemperatur liegt somit noch unter der Zersetzungstemperatur des CFK-Materials, was einen Schutz des Substrats durch den Brandschutzlack verspricht. Die Epoxidharzbasis des Lacks lässt zudem eine gute Bindung zur Tankoberfläche sowie keine negativen Wechselwirkungen zwischen Matrixmaterial und Lack erwarten. Der Hersteller gewährleistet eine geringe Schwindung durch den hohen Füllstoffanteil an Flammschutzadditiven, so dass Spannrissbildung ausgeschlossen werden soll. Da keine niedermolekularen Reaktionsprodukte abgespalten werden, fällt die Mikroporosität in der Brandschutzschicht sehr gering aus. Die Dichte liegt bei 1420 kg/m<sup>3</sup> und der Hersteller empfiehlt für eine optimale Wirkungsweise eine Schichtdicke zwischen 1,0-1,5 mm [83].

Als natürlich vorkommendes Brandschutzmaterial wird Kork untersucht. Er besitzt eine gute Isolationswirkung und schützt in der Natur den Stamm der Korkeiche vor Feuerschäden [78]. Diese Eigenschaft könnte als Schutz von Wasserstofftanks gegen Feuereinwirkung genutzt werden. Dao et al. [32] hat Untersuchungen zur Wirkungsweise von Kork als Brandschutz veröffentlicht. Deshalb wird dieses Material auch in der vorliegenden Dissertation mit getestet. Hierfür wird ein Korkgewebe der Firma R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH ausgewählt, das sich durch die gewebte Struktur leicht an die Tankform anpassen lässt und direkt in das Harz eingelegt werden kann. Das Gewebe hat eine Dicke von 0,35 mm und ist durch die geringe Dichte von 112 kg/m<sup>3</sup> sehr leicht [63].

### 6.3.1. Isolationswirkung von Brandschutzmaterialien

Für eine erste Analyse wird die Isolationswirkung von Glasfasern, den Brandschutzmatten T6663-00 und 60851A sowie Kork mit dem in Kapitel 4.4 vorgestellten Versuchsaufbau getestet. Der Brandschutzlack kann aufgrund begrenzter Verfügbarkeit in diesem ersten Versuch nicht untersucht werden. Für die Glasfaserschichten und Kork wird ein Ersatzmaterial verwendet: Für Ersteres kommt eine Glasfasermatte von 2 mm Dicke zum Einsatz, da einzelne Glasfasern nicht in die Versuchseinrichtung integriert werden können. Das Korkgewebe wird aufgrund von Lieferverzögerungen durch eine 1 mm-dicke Korkplatte ersetzt. Auch wenn

die Korkplatte eine deutlich höhere Dicke aufweist, soll diese als erster Anhaltspunkt der Wirkungsweise von Kork bei Feuerbelastung dienen. Die Materialien vor und nach der Versuchsdurchführung sind in Abbildung 6.12 gezeigt.

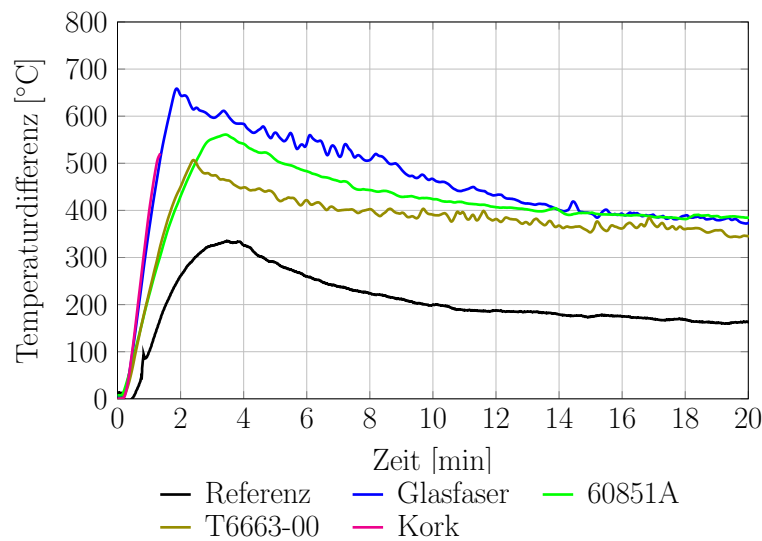


**Abbildung 6.12.:** Proben vor und nach dem Versuch zur Analyse der Isolationswirkung von Brandschutzmaterialien.

Alle Materialien weisen eine dunkle Färbung im Bereich der Feuerbelastung auf, die Brandschutzmatten sind geringfügig aufgebläht und der Kork zeigt Risse, weshalb er nach 1,36 Minuten von der Versuchseinrichtung abfällt. Aus dieser optischen Analyse erscheint Kork zunächst nicht geeignet für die Anwendung. Da jedoch bei der Tankfertigung das Korkgewebe direkt in das Harz des Behälters eingebunden werden soll, könnte dadurch das Ablättern verhindert werden.

Zur Analyse der Isolationswirkung wird die Temperaturdifferenz zwischen Beflammungsseite und Materialrückseite analysiert (Abbildung 6.13). Je höher die Temperaturdifferenz ausfällt, desto besser ist die Isolationswirkung des Materials. Als Vergleich dient jeweils eine Referenzmessung am ungeschützten Blech. Im Vergleich zur Referenzmessung (schwarze Kurve) weisen die beiden Brandschutzmatten ähnliche Verläufe auf, wobei das Material 60851A eine geringfügig bessere Isolationswirkung zeigt. Dies kann unter anderem auf die höhere Materialstärke zurückgeführt werden.

Die Glasfasermatte (blaue Kurve) isoliert zu Versuchsbeginn deutlich besser als die Brandschutzmatten jedoch zeigt sich nach 15 Minuten, dass sich die Kurven angleichen. Im



**Abbildung 6.13.:** Vergleich der Isolationswirkung von verschiedenen Brandschutzmaterialien.

Vergleich zu den reaktiven Matten, ist die Isolationswirkung nach erfolgter Aufheizung der Glasfasermatte nicht mehr vorhanden und der Temperaturengleich beschleunigt sich.

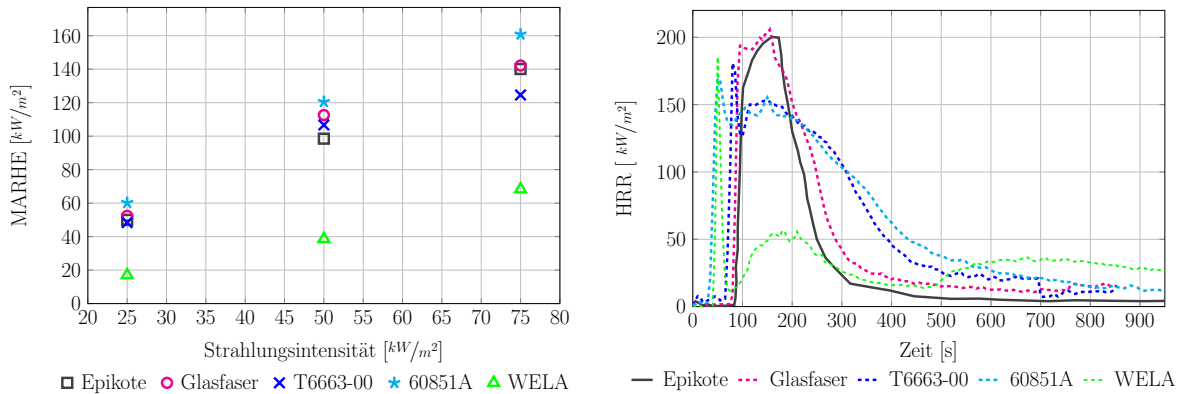
Da das Korkmaterial schnell verkohlt und abblättert, wird der Versuch bereits nach 1,36 Minuten abgebrochen. Bis zu diesem Zeitpunkt zeigt das Material jedoch eine sehr gute Isolationswirkung, die durch den steilen Anstieg der Kurve erkennbar ist.

Diese Versuchsserie erlaubt eine erste Einschätzung der Wirkungsweise der Materialien. Gelingt eine Fixierung des Korkmaterials, verspricht dieses, wie auch die Glasfasern, eine gute Isolationswirkung. Die Brandschutzmatten sind vor allem bei einer Feuerbelastung über 15 Minuten zu empfehlen, da durch die Reaktion der Materialien die Isolationswirkung weniger stark abfällt wie bei einem reinen Isolationsmaterial, zum Beispiel Glasfasern. Für eine weitere Charakterisierung der Brandschutzmaterialien werden im folgenden Kapitel 6.3.2 die Brandparameter bestimmt.

### 6.3.2. Brandparameter der Brandschutzmaterialien

Zur Analyse der Brandparameter der Brandschutzmaterialien T6663-00, 60851A, WELA und Glasfaser werden 4 mm-dicke CFK-Proben mit dem Harzsystem Epikote gefertigt und zusätzlich mit den Brandschutzmaterialien versehen. Die Ergebnisse aus der Cone-Kalorimetrie werden mit den Werten von T700/Epikote verglichen und eine Empfehlung hinsichtlich des Einsatzes für den Wasserstofftank gegeben. Für Kork können aufgrund von fehlenden Proben die Brandparameter nicht bestimmt werden.

Als erster Parameter werden die MARHE-Werte der verschiedenen Brandschutzmaterialien miteinander verglichen. Dieser liegt für die Glasfaserschicht und die Brandschutzmatten im Bereich vom Epikote-System (Abbildung 6.14, links). Die ähnlichen Werte lassen sich



**Abbildung 6.14.:** Vergleich des MARHE-Werts (links) und des HRR-Profiles bei  $50 \text{ kW}/\text{m}^2$  (rechts) von verschiedenen Brandschutzmaterialien.

auf die Tatsache zurückführen, dass die Brandschutzmatten sowie die Glasfaserschichten zur Fixierung auf dem Substrat in Epikote-Harz eingebettet sind. Der MARHE-Wert von WELA liegt deutlich unter den Datenpunkten der anderen Materialien. Hinsichtlich dieses Parameters ist der WELA-Lack als Brandschutzmaßnahme zu empfehlen.

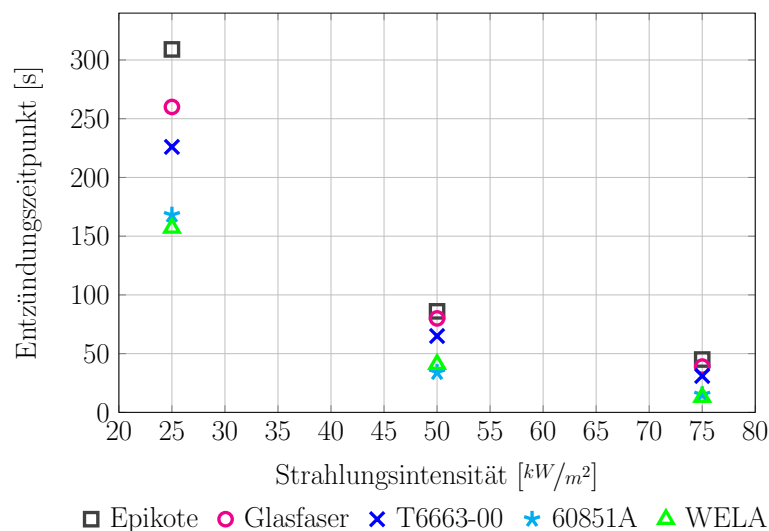
Beim Vergleich der HRR-Verläufe zeigt sich, dass sich das Profil der Glasfaserschicht mit dem von Epikote weitgehend deckt. Dies ist damit zu erklären, dass sich ausschließlich die Zersetzung der Glasfaser von der der Carbonfaser unterscheidet, das Matrixmaterial und somit das Brandverhalten jedoch identisch ist (Abbildung 6.14, rechts). Die Carbon- beziehungsweise Glasfasern werden in diesem Versuch nicht angegriffen. Die Brandparameter des Harzes werden somit durch die Veränderung der Verstärkungskomponente nicht beeinflusst.

Vergleicht man das HRR-Profil der reaktiven Brandschutzmaterialien, so ist ein Peak zum Zeitpunkt der Entzündung zu erkennen, die HRR fällt jedoch danach wieder stark ab (Abbildung 6.14, rechts). Beide Brandschutzmatten haben ein vergleichbares HRR-Profil, das unter dem von Epikote liegt, jedoch breiter ausfällt. Die maximalen Werte sind niedriger als für Epikote, der Durchschnittswert liegt jedoch über dem von Epikote. Das heißt, dass die Wärmefreisetzung zwar über einen längeren Zeitraum erfolgt, aber den Verbrennungsprozess in einem geringeren Maße unterstützt.

Der WELA-Lack zeigt ebenfalls einen Peak zum Entzündungszeitpunkt, jedoch fällt dieser anschließend auf unter  $20 \text{ kW}/\text{m}^2$  ab. Der HRR-Verlauf steigt anschließend nicht mehr über

$60 \text{ kW/m}^2$  an. Auf Grund der HRR-Verläufe erweist sich wiederum der WELA-Lack für die Anwendung als am effizientesten.

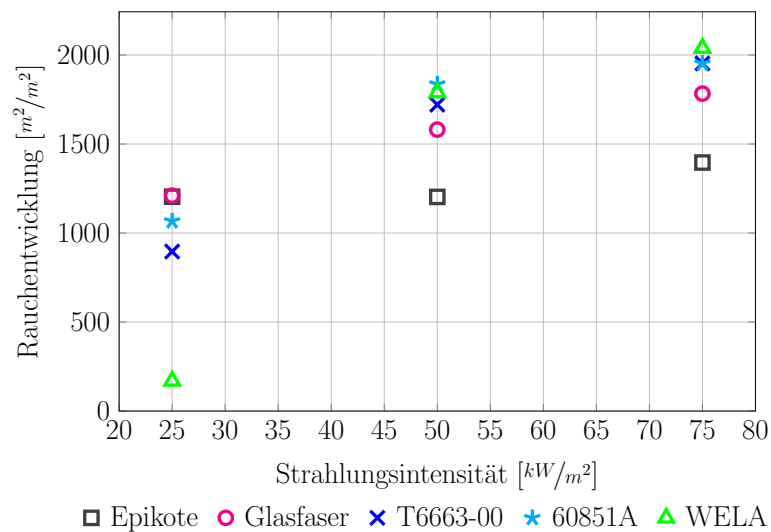
Als weiterer Parameter wird der Entzündungszeitpunkt betrachtet. Zu Beginn der Zersetzung von Brandschutzmaterialien entsteht zunächst eine Flamme, die nach kurzer Zeit wieder erlischt [32]. Dies ist auch beim HRR-Profil mit den spitzen Peaks bei den reaktiven Brandschutzmaterialien zu erkennen (Abbildung 6.14, rechts). Da in der Cone-Kalorimetrie diese anfängliche Flamme und nicht die Entzündung des Composites als Entzündungszeitpunkt aufgezeichnet ist, ist der Vergleich dieses Parameters problematisch. Die Entzündungszeitpunkte der Brandschutzmaterialien liegen teilweise sogar vor dem von Epikote (Abbildung 6.15). Der Unterschied zwischen den Materialien ist vor allem bei niedrigen Strahlungsinten-



**Abbildung 6.15.:** Entzündungszeitpunkte für verschiedene Brandschutzmaterialien bei unterschiedlichen Belastungsintensitäten.

sitäten ausgeprägt, bei höheren findet für alle Systeme eine Entzündung innerhalb der ersten 50 Sekunden statt. Eine Materialempfehlung anhand dieses Parameters ist nicht sinnvoll, da für reaktive Brandschutzmaterialien die Entzündung die Voraussetzung für die Ausbildung der Schutzwirkung ist. Eine separate Untersuchung des zweiten Entzündungszeitpunkts des CFK-Substrats wäre hierfür notwendig, würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit aus Kostengründen sprengen. Auch der TRP-Wert kann somit nicht berechnet werden, da sich dieser direkt aus den Entzündungszeitpunkten ergibt.

Bei der Analyse der Rauchentwicklung hängt die entstehende Menge an brennbaren Gasen von der Belastungsintensität ab (Abbildung 6.16). Während bei einer Strahlungsintensität von  $25 \text{ kW/m}^2$  bei Verwendung des WELA-Lacks kaum brennbare Gase gebildet werden,



**Abbildung 6.16.:** Rauchentwicklung für verschiedene Brandschutzmaterialien bei unterschiedlichen Belastungsintensitäten.

befindet sich der Wert bei höherer Strahlungsintensität im Bereich der anderen Materialien. Das System T700/Epikote zeigt vor allem bei hohen Strahlungsintensitäten ein präferiertes Verhalten hinsichtlich der Rauchentwicklung. Da sich kein Brandschutzmaterial bei allen drei Messpunkten positiv von T700/Epikote abhebt, lässt sich keine eindeutige Empfehlung abgeben.

Für die Formulierung einer Empfehlung hinsichtlich der Verwendung eines Brandschutzmaterials werden die Brandparameter MARHE, HRR und Rauchentwicklung kombiniert im Vergleich mit den Werten von T700/Epikote bewertet (Tabelle 6.6). Hierbei zeigt sich der

**Tabelle 6.6.:** Bewertungstabelle verschiedener Brandschutzmaterialien hinsichtlich der Brandparameter im Vergleich zum System T700/Epikote.

Parameter	Glasfaser	T6663-00	60851A	WELA
MARHE	o	o	-	+
HRR	o	+	+	+
Rauch	o	o	o	o

WELA-Lack als zu präferierendes System, vor allem hinsichtlich des MARHE-Werts und des HRR-Profiles. Das Aufbringen einer Brandschutzmatte kann gleichfalls einen positiven Effekt erzielen. Um eine endgültige Empfehlung aussprechen zu können, wird, wie bereits beim

Vergleich der alternativen Harzsysteme (Kapitel 6.2.2), das Verhalten bei Biegeversuchen an temperaturbelasteten Plattenproben analysiert (Kapitel 6.3.3).

### 6.3.3. Mechanische Charakterisierung der Brandschutzmaterialien

In einem weiteren Versuch sollen die mechanischen Eigenschaften von Plattenproben mit Brandschutzmaterialien getestet werden. Da ausschließlich Proben mit der Brandschutzmatte T6663-00 und WELA-Lack zur Verfügung stehen, werden nur diese Proben analysiert.

Zunächst werden wiederum die Biegespannungen bei Raumtemperatur verglichen (Abbildung 6.17). Hierbei weicht die Biegespannung der Probe mit T6663-00 mit  $983 \text{ N/mm}^2$

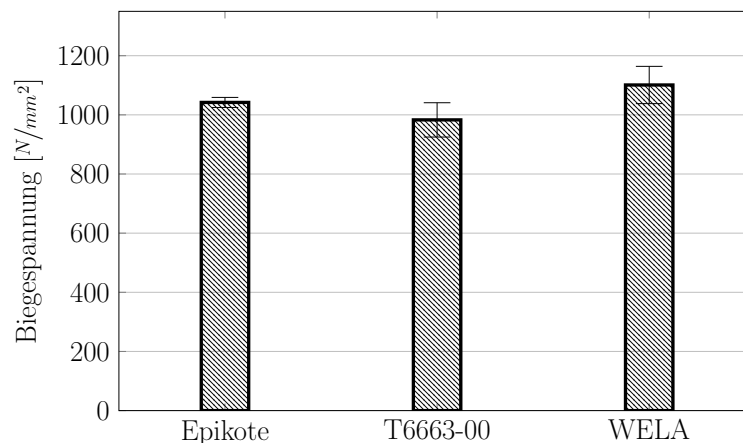


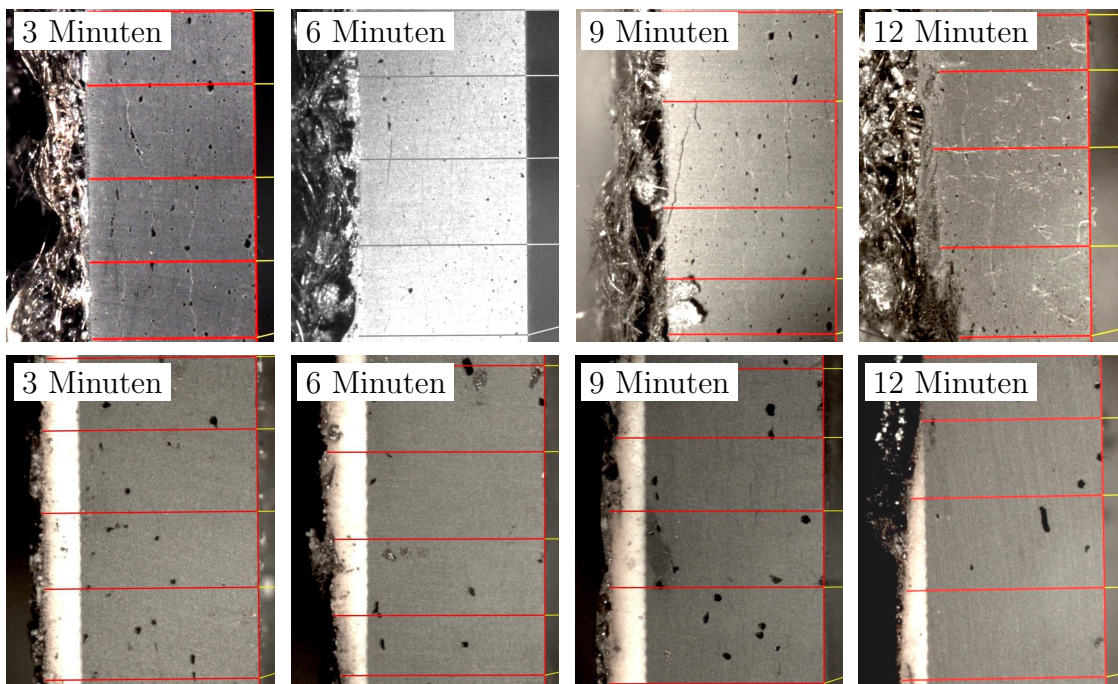
Abbildung 6.17.: Biegespannung bei Raumtemperatur von Proben mit Brandschutzmaterialien.

geringfügig von dem Wert des Standardmaterials T700/Epikote mit  $1042 \text{ N/mm}^2$  ab. Der WELA-Lack hingegen bewirkt eine Steigerung der Biegespannung auf  $1101 \text{ N/mm}^2$ . Aufgrund der nur geringen Festigkeitsabnahme von T6663-00 ist die Verwendung vom WELA-Lack und T6663-00 für die Anwendung auf dem Wasserstofftank grundsätzlich denkbar.

In die Bewertung wird die Bildung der Verkohlungs-schicht mit einbezogen. Bei einer Belastungstemperatur von  $450 \text{ °C}$  wird das CFK bei der Verwendung der beiden Brandschutzmaterialien bis zu einer Belastungsdauer von neun Minuten nicht signifikant angegriffen (Abbildung 6.18). Nach 12 Minuten ist die Bildung einer Verbrennungsschicht im CFK bei der Probe mit T6663-00 zu erkennen, die Probe mit WELA-Lack befindet sich weiterhin im Originalzustand.

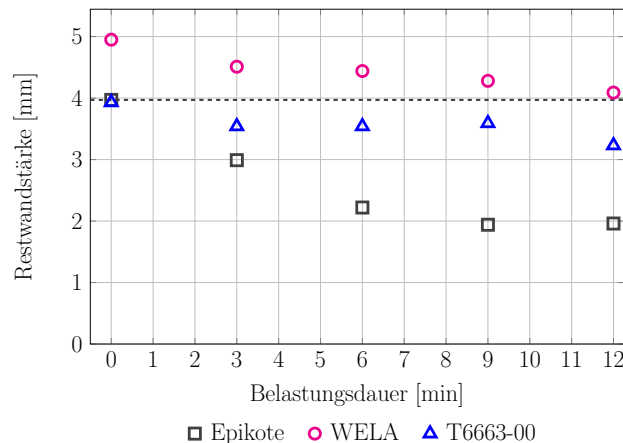
Im Vergleich zum CFK-Substrat ist eine Reaktion der Brandschutzschicht bereits nach den ersten drei Minuten zu erkennen. Werden die Dicken der Verkohlungs-schicht mit der von T700/Epikote verglichen, ist deutlich zu erkennen, dass beim WELA-Lack ausschließlich der





**Abbildung 6.18.:** Bildung einer Verkohlungsschicht bei der Temperaturbelastung von CFK-Proben mit den Brandschutzmaterialien T6663-00 (oben) und WELA (unten).

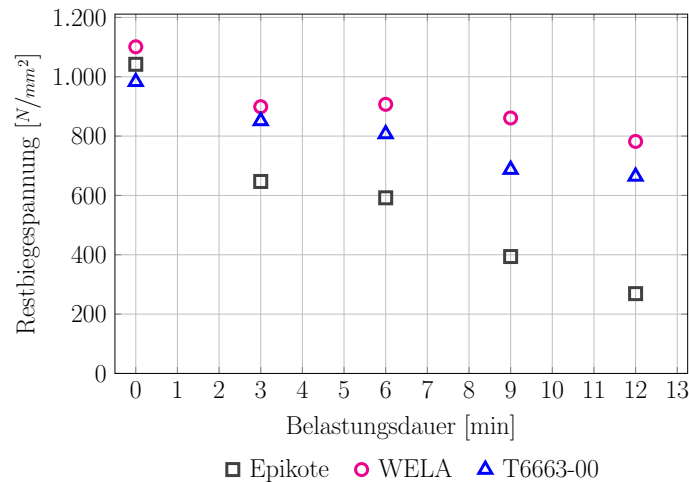
Lack reagiert und die CFK-Wandstärke bis zu einer Belastungsdauer von 12 Minuten nicht angegriffen wird (Abbildung 6.19).



**Abbildung 6.19.:** Restwandstärke von Proben mit den Brandschutzmaterialien WELA und T6663-00 bei 450 °C Temperaturbelastung für 3-12 Minuten.

Bei T6663-00 hingegen sinkt die Wandstärke der Probe bereits zu Beginn auf etwa 3,56 mm ab, bleibt danach aber für die weiteren neun Minuten Temperaturbelastung konstant. Dies lässt sich auf die Reaktion der eingebetteten Brandschutzmatte zurückführen, die die Zersetzung des CFK auf eine Belastungsdauer nach 9 Minuten verzögert.

Die Auswirkungen der Verkohlungsschicht auf die Restbiegespannung werden durch 3-Punkt-Biegeversuche an temperaturbelasteten Proben bestimmt (Kapitel 4.1.3). Die Restbiegespannung nimmt mit zunehmender Belastungsdauer ab (Abbildung 6.20). Hierbei sinkt



**Abbildung 6.20.:** Restbiegespannung nach Temperaturbelastung von Proben mit den Brandschutzmaterialien T6663-00 und WELA.

bei den Platten mit Brandschutzmaterialien bereits nach dreiminütiger Temperaturbelastung die Restbiegespannung unter den Wert von Epikote bei Raumtemperatur, obwohl aus der optischen Analyse noch keine Verkohlungsschicht zu erkennen ist. Bei detaillierter Betrachtung sind vor allem bei den Proben mit T6663-00 Risse im CFK zu erkennen. Diese könnten die Festigkeitsabnahme erklären. Ein weiterer Grund könnte eine verminderte Adhäsion zwischen Harz und Faser aufgrund der Temperaturbelastung sein, die die Krafteinleitung in die Fasern verschlechtert.

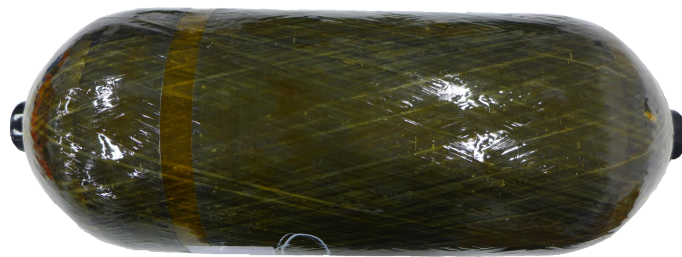
Die Abnahme der Restfestigkeit bei den Proben mit Brandschutzmaterial verläuft sehr viel langsamer als bei der Epikote-Probe. So werden nach 12 Minuten mit  $782 \text{ N/mm}^2$  für WELA und  $664 \text{ N/mm}^2$  für T6663-00 höhere Werte erreicht als die Epikote-Probe nach drei Minuten Temperaturbelastung mit  $269 \text{ N/mm}^2$  aufweist. Die Festigkeitswerte von WELA liegen durchwegs über den Werten von T6663-00. Der WELA-Lack erwies sich bereits in der Bewertung der Brandparameter den Konkurrenzmaterialien überlegen.

Allerdings ist für die automobilen Anwendung eines Brandschutzmaterials auch der Fertigungsaufwand von entscheidender Bedeutung. Dieser soll im folgenden Kapitel 6.3.4 beurteilt werden.

#### 6.3.4. Fertigung von Tanks mit Brandschutzmaterialien

Für die Brandversuche werden Tankprototypen mit den Brandschutzmaterialien Glasfaser, T6663-00, 60851A, WELA und Kork entwickelt. Sie werden wie der Standardtank mit T700/Epikote und identischem Lagenaufbau sowie FVG gefertigt. Je nach Art des Brandschutzmaterials benötigt die Aufbringung einen oder mehrere zusätzliche Fertigungsschritte.

Bei zusätzlichen Glasfaserschichten läuft die Fertigung analog zu den Standardbehältern. Auf die Carbonfaserschichten werden am Ende des Fertigungsprozesses zwei Helixlagen mit Glasfasern gewickelt (Abbildung 6.21). Der Mehraufwand ist dadurch sehr gering.



**Abbildung 6.21.:** Tankprototyp mit zusätzlichen Glasfaserschichten für Brandversuche.

Bei den Brandschutzmatten T6663-00 und 60851A wird nach der Tankproduktion das Vlies in einem Stück in das noch ungehärtete Harz eingelegt und anschließend mit Abreißgewebe fixiert. Im Bereich der Polkappen wird das Vlies in dreieckige Flächen geschnitten und mit geringer Überlappung auf die Polkappen gelegt. Das Abreißgewebe wird nach dem Aushärten wieder entfernt. Diese Arbeit muss manuell getätigt werden und ist mit einem hohen Zeitaufwand verbunden (Abbildung 6.22). Durch die Aussparung der Polkappen kann

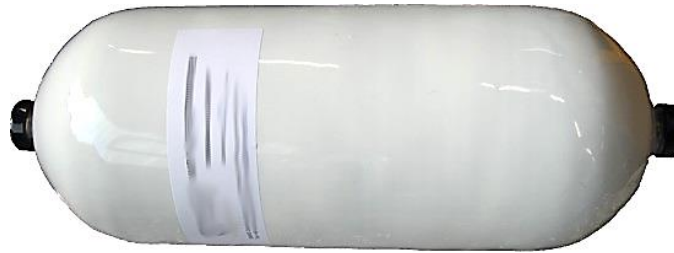


**Abbildung 6.22.:** Tankprototyp mit den Brandschutzmatten T6663-00 (links) und 60851A (rechts) für Brandversuche.

der Fertigungsaufwand allerdings reduziert werden.

Beim WELA-Lack wird der Behälter analog zum Standardtank gefertigt, mit Abreißgewebe umwickelt und gehärtet. Nach Entfernen des Abreißgewebes wird eine erste Schicht WELA-Lack manuell appliziert und mit Infrarotstrahlern für etwa 20 Minuten angehört. Danach wird eine weitere Schicht aufgetragen und die gesamte Lackschicht bei Raumtemperatur drehend

über Nacht gehärtet (Abbildung 6.23). Für den Einsatz in einer Serienproduktion könnte der



**Abbildung 6.23.:** Tankprototyp mit WELA-Brandschutzlack für Brandversuche.

streichfähige Lack durch eine sprühfähige Variante ersetzt werden, der eine Optimierung des manuellen Prozesses verspricht.

Bei Korkgewebe geschieht die Fertigung analog zu den Tanks mit Brandschutzmatten. Das Gewebe wird in das noch ungehärtete Harz gelegt, wobei der Dombereich durch dreieckige Stücke zusammengesetzt wird. Nach der Fixierung mit Abreißgewebe, Aushärtung und Entfernen des Abreißgewebes kann der Tank getestet werden (Abbildung 6.24). Auch diese



**Abbildung 6.24.:** Tankprototyp mit Kork für Brandversuche.

Fertigung ist durch den Zuschnitt der Dreiecksstücke sehr aufwendig und für einen Serienprozess nicht geeignet. Durch die Aussparung der Polkappen kann allerdings der Arbeitsaufwand deutlich gesenkt werden.

Die Fertigung ist in Tabelle 6.7 im Vergleich zum Standardtank bewertet. Hierbei ist der Produktionsaufwand das ausschlaggebende Kriterium.

**Tabelle 6.7.:** Bewertungstabelle für die Fertigung von Tanks mit Brandschutzmaterialien im Vergleich zum System T700/Epikote.

Parameter	Glasfaser	T6663-00	60851A	WELA	Kork
Fertigung	+	-	-	+	-

### 6.3.5. Brandversuche an Tanks mit Brandschutzmaterialien

Alle Tanks werden mit 40,2 g/L Wasserstoff bedrückt und mit hohem Wärmestrom belastet. Zum Vergleich der Brandschutzmaterialien werden die Parameter Druck- und Temperaturprofil im Tank sowie Feuerwiderstandszeit verwendet.

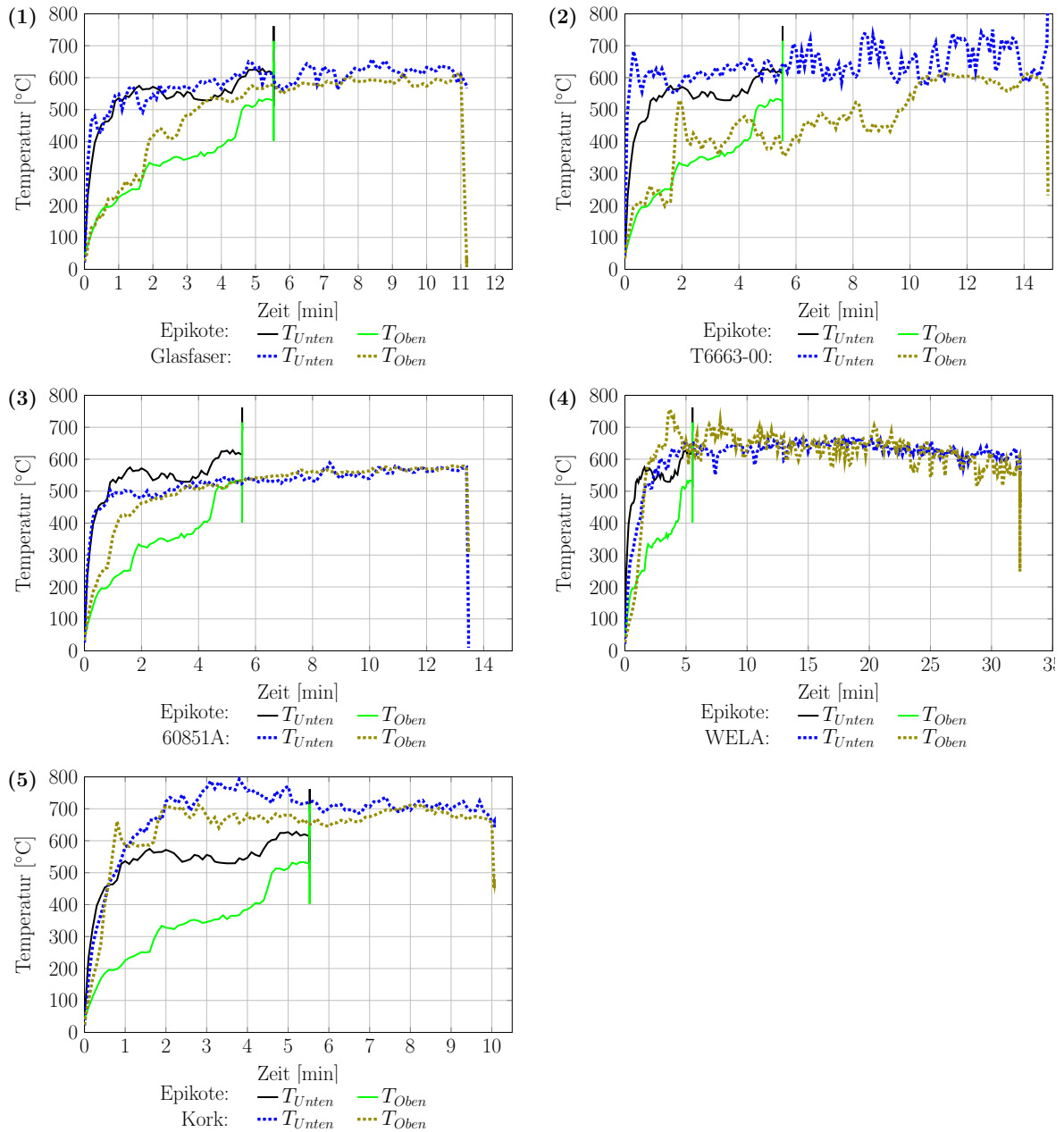
Um die Vergleichbarkeit der Versuche hinsichtlich der Belastungsintensität abzusichern, werden die maximalen Temperaturen auf der CFK-Oberfläche betrachtet. Der Übersichtlichkeit halber wird für jedes Brandschutzmaterial das Temperaturprofil mit dem Standardtank unter hohem Wärmestrom verglichen, wobei die maximalen Temperaturen auf der Tankunterseite und -oberseite als Vergleichswerte herangezogen werden (Abbildung 6.25). Abweichungen ergeben sich bei allen Versuchen durch Umwelteinflüsse.

Das Temperaturprofil des Versuchs mit zwei Helixlagen Glasfasern bestätigt die Vergleichbarkeit der thermischen Belastung mit dem Standardtank (Abbildung 6.25, 1). Aufgrund der gleichen Oberflächenbeschaffenheit des Glasfaser-Tanks mit dem Standardtank, ist eine einfache Reproduzierbarkeit des Temperaturverlaufs gewährleistet.

Für die beiden Brandschutzmatten T6663-00 und 60851A ist ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Temperaturprofile zu beobachten (Abbildung 6.25, 2 und 3). Auf der Oberseite des Tanks beim Versuch mit 60851A liegen die Temperaturen für einen Zeitraum von etwa 2 Minuten über denen des Standardtanks. Signifikante Unterschiede bei der Feuerwiderstandszeit sind aufgrund der für Brandversuche geringen Abweichung nicht zu erwarten.

Die Temperaturen auf der Tankunterseite und -oberseite liegen beim WELA-Lack über denen des Standardtanks (Abbildung 6.25, 4). Die Temperaturprofile bei reaktiven Brandschutzsystemen können von denen des Standardtanks abweichen, da bei der Reaktion Gase entstehen, die an der Tankoberfläche entlangströmen und die Temperaturmessung sowie die Strömungsbedingungen beeinflussen. Zudem führt das Aufblähen des Lacks dazu, dass die Temperatursensoren gegebenenfalls nicht mehr auf der Oberfläche aufliegen, sondern möglicherweise in die Reaktionsschicht eingebettet sind. Beim WELA-Lack kommt hinzu, dass die weiße Farbe zu einer veränderten Emissivität der Oberfläche führt. Die Vergleichbarkeit der Temperaturprofile wird dadurch erschwert. Nichtsdestotrotz liegen die maximalen Temperaturen an der Unterseite im Bereich derer des Standardtanks, die Temperaturüberschreitung auf der Oberseite muss bei der Bewertung berücksichtigt werden.

Die Temperaturprofile beim Versuch mit dem Tank mit Korkschicht liegen oberhalb des Standardtanks (Abbildung 6.25, 5). Dies kann durch die Veränderung der Oberfläche aufgrund



**Abbildung 6.25.:** Temperaturprofile auf der Tankoberfläche von Brandversuchen mit Brandschutzmaterialien: (1) Glasfaser, (2) T6663-00, (3) 60851A, (4) WELA, (5) Kork.

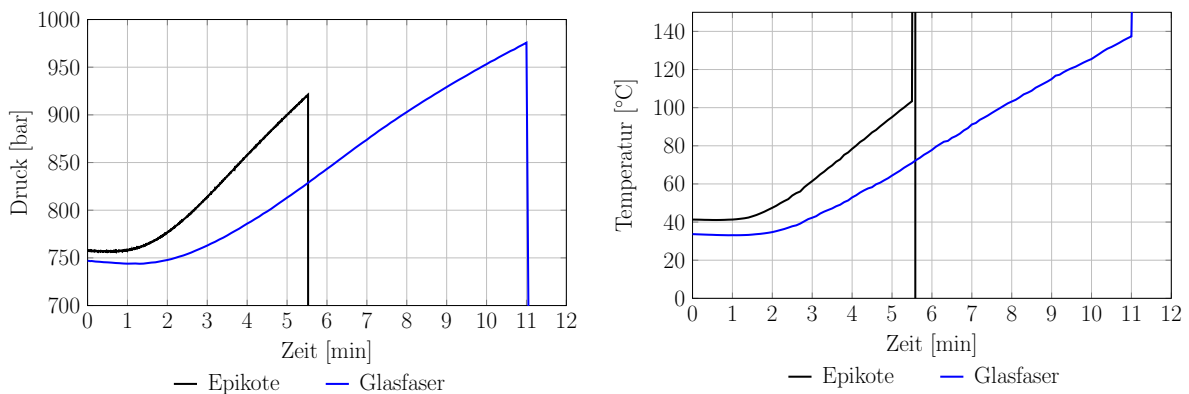


der Verkohlung des Korkmaterials zurückgeführt werden. Wie in den Versuchen zur Isolationswirkung beobachtet, findet der Verkohlungsprozess in einem sehr kurzen Zeitraum statt. Die Verkohlungsschicht verändert die Oberfläche und somit auch die Wärmeentwicklung auf dieser erheblich. Bei der Bewertung muss die gesteigerte Temperaturbelastung berücksichtigt werden.

Für alle Brandversuche bestätigt sich die Reproduzierbarkeit bei teilweiser Übersteigerung der Temperaturbelastung auf der Tankoberfläche. Eine realistische Bewertung der Versuche ist möglich, soweit Abweichungen bei der Temperaturbelastung einfließen.

Für die Bewertung der Effizienz der Brandschutzmaterialien werden zunächst jeweils die Temperatur- und Druckprofile im Tank mit dem des Standardtanks verglichen, um eine Aussage über die Isolationswirkung treffen zu können. Der Anstieg dieser beiden Parameter ist vor allem bei dem 7,5 L-Tank entscheidend, da sich durch die Druckerhöhung auch die mechanische Belastung auf die Tankwand erhöht. Bei größeren Tanks, die keinen signifikanten Temperaturanstieg zeigen, sind das Druck- und Temperaturprofil weniger entscheidend (Kapitel 5.2.3).

Das Temperatur- und Druckprofil beim Brandversuch mit einem Tank mit zusätzlicher Glasfaserschicht zeigt einen geringeren Anstieg beider Parameter über die Versuchsdauer (Abbildung 6.26). Der über die Feuerwiderstandszeit gemittelte Wärmeeintrag in den Wasserstoff

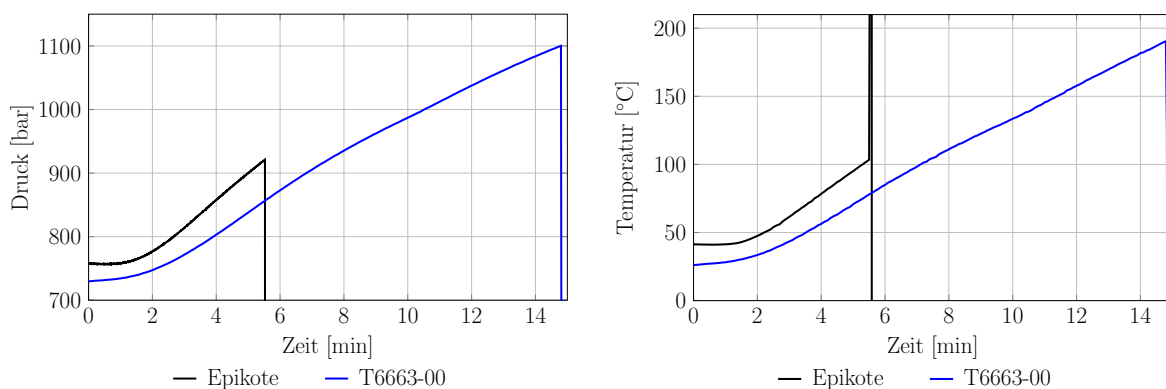


**Abbildung 6.26.:** Temperatur- und Druckprofil im Tank beim Brandversuch mit Glasfaserschichten.

ist durch die zusätzlichen Faserschichten mit 0,51 kW geringer als beim Standardtank mit 0,61 kW. Die Zeitdauer bis ein Temperaturanstieg im Tank gemessen werden kann, steigt von einer Minute auf zwei Minuten an. Zudem übersteigen Enddruck und -temperatur die Werte vom Vergleichsversuch mit Epikote. Der Enddruck beträgt beim Versuch mit Glasfaserschicht 979 bar bei einer Temperatur von 139 °C, und liegt somit über den Werten von Epikote mit

921 bar bei 104 °C. Dies zeigt, dass die strukturelle Integrität des Tanks durch zusätzliche Glasfaserschichten für einen längeren Zeitraum erhalten bleibt und die Geschwindigkeit der Festigkeitsreduktion verlangsamt wird. Auch zu einem späteren Zeitpunkt können noch deutlich höhere mechanische Kräfte von der Tankwandung aufgenommen werden. Die Feuerwiderstandszeit verlängert sich von 5,53 Minuten auf 11,15 Minuten, was einer fast 102 %-igen Steigerung entspricht. Jedoch wird die geforderte Feuerwiderstandszeit von 25 Minuten mit ausschließlich zwei Helixlagen aus Glasfasern nicht erreicht. Eine Erhöhung der Schichtenanzahl kann hier zielführend sein. Die geht jedoch mit einem gesteigerten Bauraum- und Kostenbedarf einher.

Die Brandschutzmatte T6663-00 zeigt ebenfalls einen geringfügig verlangsamen Anstieg des Drucks und der Temperatur im Tank im Vergleich zum Epikote-Tank (Abbildung 6.27). Die Isolationswirkung fällt jedoch deutlich geringer aus als beim Tank mit Glasfaserschutz.

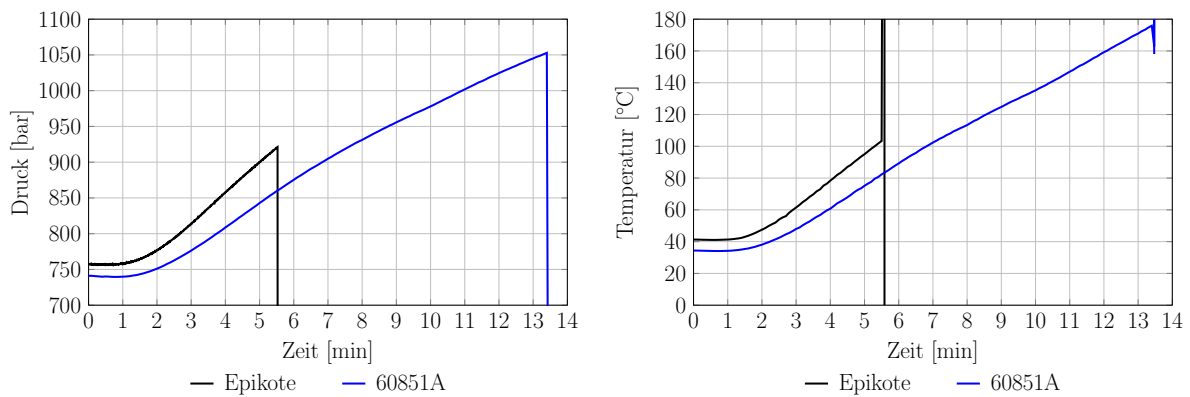


**Abbildung 6.27.:** Temperatur- und Druckprofil im Tank beim Brandversuch mit T6663-00.

Die erreichten Endwerte im Tank mit 1100 bar bei 192 °C liegen hierbei deutlich über denen vom Epikote-Versuch mit 921 bar bei 104 °C und die Feuerwiderstandszeit verlängert sich auf 14,78 Minuten, was einer Steigerung um 167 % im Vergleich zum ungeschützten Tank entspricht.

Wird der Druck- und Temperaturverlauf der Brandschutzmatte 60851A betrachtet, ist zu erkennen, dass die Isolationswirkung ebenfalls höher ist als beim Epikote-Tank (Abbildung 6.28). Die Wirkung übersteigt jedoch nicht die der Brandschutzmatte T6663-00, was sich bei der Betrachtung der Endzustände zeigt: Der Tank mit T6663-0 birst nach 14,78 Minuten bei 1100 bar und 192 °C, wohingegen der Tank mit 60851A bereits nach 13,45 Minuten bei einem Enddruck von 1054 bar und einer Endtemperatur von 177 °C versagt. Die etwas geringere Feuerwiderstandszeit kann auf die erhöhte Temperaturbelastung vor allem im oberen Tankbereich zurückgeführt werden. Es ist somit kein signifikanter Unterschied zwischen den

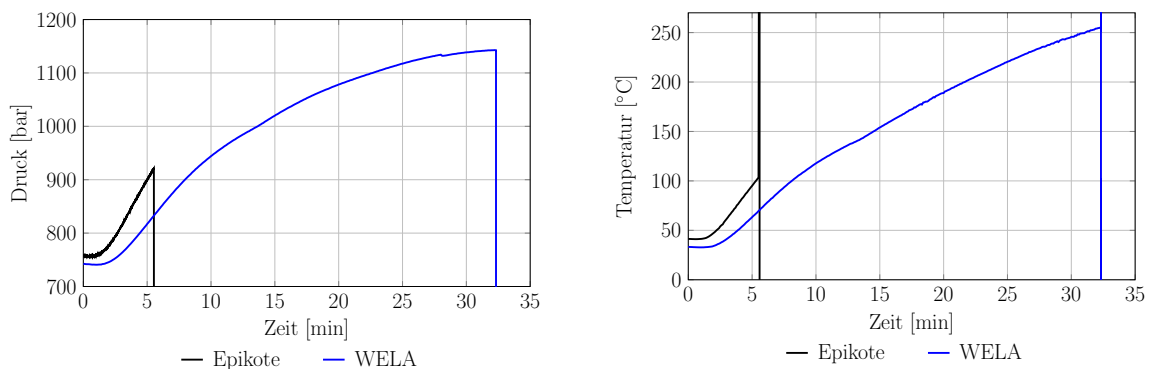




**Abbildung 6.28.:** Temperatur- und Druckprofil im Tank beim Brandversuch mit 60851A.

beiden Brandschutzmatten zu erkennen, wobei die geringere Dicke von T6663-00 mit 0,5 mm im Vergleich zu 1,0 mm eine geringfügige Platzeinsparung ermöglicht.

Der WELA-Lack isoliert den Tank und führt sowohl zu einer verlängerten Anfangsphase, in der kein Druck- und Temperaturanstieg zu verzeichnen sind, als auch zu einem flacheren Anstieg der beiden Parameter (Abbildung 6.29). Die Endwerte übertreffen mit 1143 bar bei



**Abbildung 6.29.:** Temperatur- und Druckprofil im Tank beim Brandversuch mit WELA-Lack.

255 °C erheblich die vom Standardtank mit 921 bar bei 104 °C. Der WELA-Tank birst bei diesem Zustand nach einer Feuerwiderstandszeit von 32,33 Minuten. Dies ist eine Steigerung von 485 % im Vergleich zum Epikote-Tank, obwohl die Temperaturbelastung die des ungeschützten Tanks vor allem auf der Tankoberseite deutlich übersteigt.

Im Zusammenhang mit diesem Brandversuch kann nochmals die Hypothese der Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur aufgegriffen werden. Die Endtemperatur liegt über den Temperaturen, bei denen die Brandversuche ohne Brandschutz bereits Leckagen zeigten (Abbildung 6.30). Wird die in Kapitel 5.3 aufgestellte Abhängigkeit 5.14 herangezogen, ergibt sich für den Druck von 1143 bar eine HDPE-Schmelztemperatur von 418 °C. Es gelingt in diesem

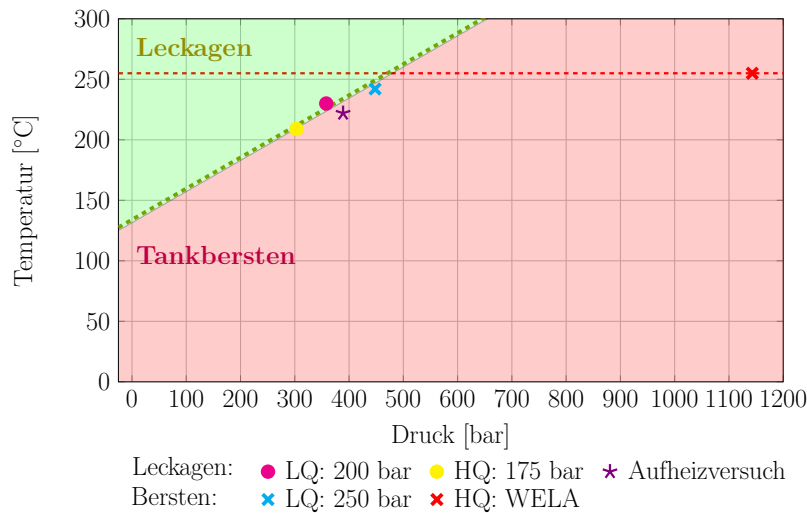


Abbildung 6.30.: Berstzustand vom WELA-Tank im Leckage-Berst-Diagramm.

Versuch nicht, sie zu erreichen und dadurch eine Druckentlastung über die Tankwandung herbeizuführen.

Der Versuch mit WELA-Lack lässt die Schlussfolgerung zu, dass dieser sowohl isolierend wirkt als auch die ursprüngliche CFK-Schicht schützt und den Abbauprozess erheblich verlangsamt. Die in Kapitel 3.3 geforderten 25 Minuten Feuerwiderstandszeit werden mit diesem Lack erfüllt.

Als letzter Brandschutz soll noch Kork betrachtet werden. Die Druck- und Temperaturprofile zeigen (Abbildung 6.31), dass auch bei diesem Brandschutz die Anstiege geringer ausfallen

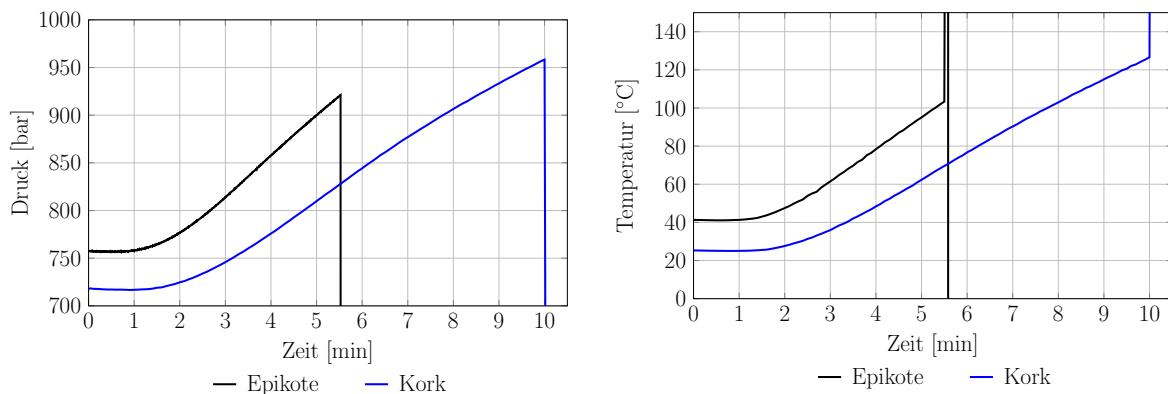
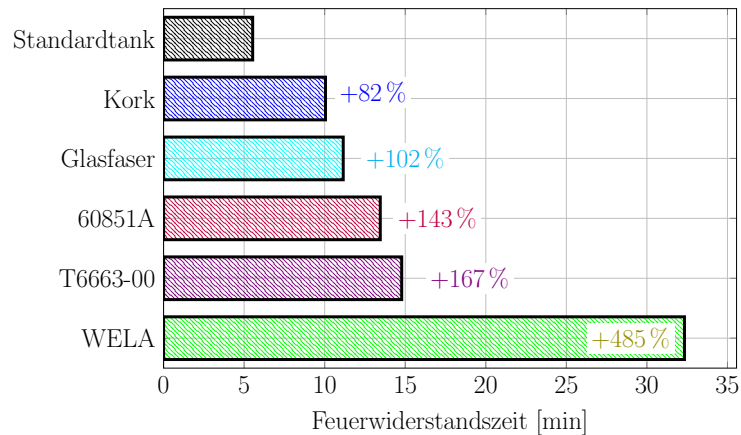


Abbildung 6.31.: Temperatur- und Druckprofil im Tank beim Brandversuch mit Kork.

als beim Epikote-Tank und die zum Berstzeitpunkt erreichten Werte mit 959 bar bei 127 °C deutlich über denen des Standardtanks mit 921 bar bei 104 °C liegen. Die Feuerwiderstandszeit verlängert sich auf 10,05 Minuten, was einer Steigerung im Vergleich zum ungeschützten Tank von 82 % entspricht.

Die geringere Feuerwiderstandszeit im Vergleich zu den Glasfaserschichten und den Brandschutzmatten kann auch auf eine deutlich höhere Temperaturbelastung im oberen Bereich des Tanks zurückgeführt werden. Die Wirksamkeit der Brandschutzmaterialien Glasfaser, Brandschutzmatten und Kork wird als vergleichbar eingestuft.

Die Gegenüberstellung der Feuerwiderstandszeit zeigt, dass alle Brandschutzmaterialien eine positive Auswirkung auf die Feuerresistenz haben (Abbildung 6.32). Jedoch ist der



**Abbildung 6.32.:** Vergleich der Feuerwiderstandszeiten von Tanks mit unterschiedlichen Brandschutzmaterialien zum Standardtank ohne Brandschutz.

WELA-Lack mit einer Steigerung der Feuerwiderstandszeit um 485 % deutlich effektiver als die anderen Schutzmaterialien.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund des Gefährdungspotentials, das ein feuerbelasteter, CFK-verstärkter Wasserstoffhochdrucktank mit dem Berstereignis birgt, widmet sich diese Dissertation der detaillierten Untersuchung der auftretenden Phänomene bei der Unterfeuerung des Drucktanks im automobilen Einsatz.

Zunächst werden auf Grundlage der Analyse von Fahrzeugbränden aus der Literatur Anforderungen hinsichtlich der Feuerfestigkeit des Hochdrucktanks definiert: Die intrinsische Feuerwiderstandszeit des Tanks muss 25 Minuten betragen, wobei die Feuerbelastungstemperatur bei 800 °C liegt.

Für ein detailliertes Verständnis der auftretenden Phänomene bei der Unterfeuerung von Wasserstofftanks werden sowohl Versuche an Probekörpern als auch an Tankprototypen neu entwickelt und durchgeführt. Für die Versuche an Probekörpern eignen sich die TGA, DSC und LFA für die Analyse der Materialeigenschaften sowie die Cone-Kalorimetrie zur Bestimmung der Brandparameter. Da für den Einsatz eines Materials bei Wasserstofftanks die Festigkeit entscheidend ist, wurden Biegeversuche mit simultaner thermischer Belastung entwickelt. Mittels numerischen Berechnungen über die Wärmeleitungsgleichung von Henderson lassen sich die Ergebnisse an Plattenproben validieren.

Die Untersuchungen an Probekörpern zeigen, dass ab einer materialspezifischen Zersetzungstemperatur von 330 °C das Harz degradiert und eine Verkohlungs-schicht gebildet wird. Dadurch können sich die Fasern gegeneinander verschieben, was zu einer Verringerung der Festigkeit der CFK-Probe führt. Eine Faserdegradation an sich tritt hierbei nicht auf.

Brandversuche an CFK-verstärkten Tankprototypen bestätigen die Übertragbarkeit dieser Erkenntnisse auf Wasserstofftanks und offenbaren die Abhängigkeit der Feuerwiderstandszeit von der aufbrachten Wärmemenge, der Belastungsfläche und dem Wasserstoffinitialdruck. Aus den Versuchsergebnissen lassen sich die Theorien zu den Phänomenen, die zum Tankbersten beziehungsweise zur Leckagebildung führen, konkretisieren.

Beim Tankbersten degradiert die CFK-Wandung ab einer materialspezifischen Zersetzungstemperatur. Zu welchem Zeitpunkt diese erreicht wird, hängt von der Temperaturverteilung auf der gesamten CFK-Tankoberfläche ab. Durch die Wärmeleitung in Faserrichtung kann bei inhomogener Temperaturverteilung auf der Tankoberfläche die Wärme auf eine größere Fläche verteilt werden. Dadurch sinkt die lokale Temperatur im Material und der Zeitpunkt des Erreichens der Zersetzungstemperatur wird verzögert. Die Feuerwiderstandszeit des Tanks verlängert sich dadurch. Weiterführende Untersuchungen zur detaillierten Temperaturverteilung in der CFK-Tankwandung und die Verteilung bei inhomogener Temperaturbelastung können hierzu detailliertere Informationen liefern.

Zudem führt die Verringerung der Belastungsfläche zu einem späteren Berstzeitpunkt. Bei einer kleinen Feuerbelastungsfläche ist die freie Faserlänge, die durch die Harzdegradation im Belastungsbereich entsteht, gering. Die Festigkeitsabnahme findet dadurch in einem geringeren Maße statt, als wenn eine große freie Faserlänge durch die feuerbedingte Harzverarmung eines größeren Bereichs entsteht.

Diese Erkenntnisse sind für die Auslegung von Brandversuchen, zum Beispiel für deren Zertifizierung, entscheidend. Um Wasserstofftanks vergleichbar testen zu können, müssen diese über den gesamten Tankumfang homogen belastet werden. Die Messung der Temperatur ausschließlich im Feuer, so wie es in den aktuellen Normen und Regularien vorgegeben ist, reicht hierfür nicht aus. Die Festlegung von neuen Versuchsvorschriften, die die Vergleichbarkeit von Brandversuchen garantieren, ist erforderlich.

Zudem zeigen die in dieser Dissertation gewonnenen Ergebnisse, dass die 1-D-Simulation für die Anwendung auf Wasserstofftanks nur beschränkt geeignet ist. Die komplexen Phänomene, die durch eine inhomogene Temperaturverteilung über die Tankoberfläche auftreten sowie die Wärmeleitungsvorgänge im Material lassen sich mit diesem vereinfachten Modell nicht abbilden. Auch die Anwendung von vereinfachten Geometrien, wie Tanksegmenten, wäre in weiterführenden Arbeiten zu überprüfen.

Die Leckagebildung ist, wie bereits von Bustamante-Valencia et al. [27] beschrieben, auf das Schmelzen des Liners zurückzuführen. Die Brandversuche aus dieser Dissertation zeigen, dass die Schmelztemperatur vom Tankinnendruck abhängt: Mit steigendem Tankinnendruck erhöht sich auch die Linerschmelztemperatur. Eine weiterführende Untersuchung dieser Abhängigkeit ist für zukünftige Arbeiten zu empfehlen. Zudem ist die Entwicklung von Linermaterialien mit geringer Druckabhängigkeit für den Einsatz in Wasserstofftanks empfehlenswert.

Bei den Brandversuchen wurden zudem zahlreiche Messungen zur Druckwelle durchgeführt. Für eine detaillierte Bestimmung der Gefährdungzone sollten diese Daten analysiert und ein Berechnungsmodell entwickelt werden. Hierfür können die in der Literatur beschriebenen Modelle von Molkov et al. [56] als Ausgangspunkt verwendet werden.

Als Optimierungsmaßnahmen werden die Variation des Sicherheitsfaktors, die Verwendung von alternativen Harzsystemen und die Applikation von Brandschutzmaterialien untersucht.

Die Erhöhung des Sicherheitsfaktors führt zu einer Verlängerung der Feuerwiderstandszeit jedoch steigt parallel der Platz-, Material- und Kostenbedarf. Für die Erreichung des Ziels einer Feuerwiderstandszeit von 25 Minuten müsste der 7,5 L-Tank mit einer CFK-Wandung von 22 mm, was einem Sicherheitsfaktor von 3,5 entspricht, gefertigt werden.

Die Variation des Harzsystems führt zur Veränderung der gesamten Tankeigenschaften, weshalb bei der Veränderung des Harzes eine zeit- und kostenintensive Gesamtabsicherung notwendig wird. Etablierte feuerbeständige Harzsysteme eignen sich für die Anwendung im Wasserstofftank nicht, da diese zu einer raschen Verkohlungs-schichtbildung neigen, was zwar die Feuerausbreitung verlangsamt, jedoch auch die Restfestigkeit schnell reduziert. Das Nanopartikelharz von 3M hat sich für die Anwendung als vergleichbares Harzsystem zum Epoxidharz Epikote gezeigt, ist jedoch aufgrund der Nanopartikel in der Verarbeitung aufwendiger und teurer. Ob durch dieses Harzsystem tatsächlich eine nennenswerte Festigkeitssteigerung und eine Verlängerung der Feuerwiderstandszeit erreicht werden kann, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend verifiziert werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen in dieser Arbeit legen die Entwicklung eines feuerresistenten, gleichzeitig langsam verkohlenden Harzes für die Anwendung für Wasserstofftanks nahe.

Die zusätzliche Applikation von Brandschutzmaterial hat im Vergleich zur Änderung des Harzsystems den Vorteil, dass die Grundeigenschaften des Tanks erhalten bleiben. In den Versuchen zeigt sich, dass von den getesteten Materialien Brandschutzmatten, Kork und Glasfaserschichten der Brandschutzlack der Firma WELA die in dieser Dissertation geforderten Brandschutzanforderung erfüllten. Die Feuerwiderstandszeit überschreitet die geforderten 25 Minuten, bevor der Tank birst. Eine Absicherung, dass in allen Betriebszuständen die Haftung des Lacks zur Tankoberfläche erhalten bleibt, ist sicherzustellen.





# A. Anhang

**Tabelle A.1.:** Materialparameter des Materialsystems H41N von Henderson [41].

Eigenschaften	Wert
Dichte Ursprungsmaterial [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	1810
Dichte Pyrolyseschicht [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	1440
Dichte nach Carbon-Silica-Reaktion [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	880
Wärmeleitfähigkeit Ursprungsmaterial [ $\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$ ]	$0,804 + 2,76 \times 10^{-4}T$
Wärmeleitfähigkeit Pyrolyseschicht [ $\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$ ]	$0,955 + 8,42 \times 10^{-4}T$ $-4,07 \times 10^{-6}T^2 + 5,32 \times 10^{-9}T^3$
Spezifische Wärmekapazität Ursprungsmaterial [ $\text{kJ}/\text{kg}^\circ\text{C}$ ]	$1,089 + 1,09 \times 10^{-3}T$
Spezifische Wärmekapazität Pyrolyseschicht [ $\text{kJ}/\text{kg}^\circ\text{C}$ ]	$0,870 + 1,02 \times 10^{-3}T$
Spezifische Wärmekapazität des Gases [ $\text{kJ}/\text{kg}^\circ\text{C}$ ]	9,63
Aktivierungsenergie (Pyrolyse) [ $\text{kJ}/\text{kmol}$ ]	$2,60 \times 10^5$
Präexponentieller Faktor (Pyrolyse) [s]	$1,98 \times 10^{29}$ für $F \geq 0,91$ $8,16 \times 10^{18}$ für $F < 0,91$
Reaktionsordnung (Pyrolyse) [-]	17,33 für $F \geq 0,91$ 6,3 für $F < 0,91$
Zersetzungsenergie (Pyrolyse) [ $\text{kJ}/\text{kg}$ ]	234,0
Aktivierungsenergie (Carbon-Silica-Reak.) [ $\text{kJ}/\text{kmol}$ ]	$3,54 \times 10^5$
Präexponentieller Faktor (Carbon-Silica-Reak.) [s]	$2,61 \times 10^7$

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

**Tabelle A.1.:** Materialparameter des Materialsystems H41N von Henderson [41] (Fortsetzung).

Eigenschaften	Wert
Reaktionsordnung (Carbon-Silica-Reak.) [-]	0,53
Zersetzungsenergie (Carbon-Silica-Reak.) [ $\text{kJ/kg}$ ]	2093,0
Oberflächenemissivität [-]	0.9

**Tabelle A.2.:** Berstereignisse von Wasserstofftanks des Typs IV aufgrund einer Feuerbelastung aus Versuchen, dokumentiert in der Literatur.

$V_{Tank}$ [L]	$p_s$ [bar]	Feuerart	$T_{m,F}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$t_{FWZ}$ [s]	Versagensart	Quelle
72,4	343	global	n.v.	387	Bersten	[88]
36	703	global	771	392	Bersten	[64]
36	706	lokal	529	320	Bersten	[64]
36	356	global	771	589	Bersten	[64]
36	178	global	771	664	Leckage	[64]
36	701	global	808	484	Bersten	[54]
36	700	global	632	983	Bersten	[54]
36	700	global	967	238	Bersten	[40]
36	525	global	967	311	Bersten	[40]
36	250	global	967	400	Leckage	[40]
36	100	global	967	490	Leckage	[40]
37	700	global	731	805	Bersten	[73]
37	350	global	795	906	Bersten	[73]
19	700	global	967	159	Bersten	[24]
19	467	global	967	177	Bersten	[24]
100	700	global	895	353	Bersten	[27]
100	525	global	968	422	Bersten	[27]

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

**Tabelle A.2.:** Berstereignisse von Wasserstofftanks des Typs IV aufgrund einer Feuerbelastung aus Versuchen, dokumentiert in der Literatur (Fortsetzung).

$V_{Tank}$ [L]	$p_s$ [bar]	Feuerart	$T_{m,F}$ [°C]	$t_{FWZ}$ [s]	Versagensart	Quelle
100	250	global	834	573	Leckage	[27]
100	100	global	807	660	Leckage	[27]

**Tabelle A.3.:** Abhängigkeit der Dichte vom Druck im Bereich von 100-290 bar und Temperaturen von 0-85°C für Wasserstoff im Gleichgewichtszustand.

P [bar]/ T[°C]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85
100	8.34	8.19	8.05	7.92	7.79	7.66	7.54	7.43	7.31	7.20	7.10	6.99	6.89	6.79	6.70	6.61	6.52	6.43
110	9.11	8.96	8.81	8.66	8.52	8.38	8.25	8.12	8.00	7.88	7.76	7.65	7.54	7.43	7.33	7.23	7.13	7.04
120	9.88	9.71	9.55	9.39	9.24	9.09	8.95	8.81	8.68	8.55	8.42	8.30	8.18	8.07	7.96	7.85	7.74	7.64
130	10.64	10.46	10.28	10.11	9.95	9.79	9.64	9.49	9.35	9.21	9.08	8.94	8.82	8.69	8.57	8.46	8.34	8.23
140	11.39	11.19	11.01	10.83	10.65	10.49	10.32	10.17	10.01	9.86	9.72	9.58	9.45	9.31	9.19	9.06	8.94	8.82
150	12.13	11.92	11.73	11.53	11.35	11.17	11.00	10.83	10.67	10.51	10.36	10.21	10.07	9.93	9.79	9.66	9.53	9.41
160	12.86	12.64	12.43	12.23	12.04	11.85	11.67	11.49	11.32	11.15	10.99	10.84	10.68	10.54	10.39	10.25	10.12	9.99
170	13.58	13.35	13.13	12.92	12.72	12.52	12.33	12.14	11.96	11.79	11.62	11.45	11.29	11.14	10.99	10.84	10.70	10.56
180	14.29	14.05	13.82	13.60	13.39	13.18	12.98	12.78	12.60	12.41	12.24	12.06	11.90	11.73	11.57	11.42	11.27	11.12
190	14.99	14.74	14.51	14.27	14.05	13.83	13.62	13.42	13.22	13.03	12.85	12.67	12.49	12.32	12.16	12.00	11.84	11.69
200	15.69	15.43	15.18	14.94	14.71	14.48	14.26	14.05	13.84	13.65	13.45	13.26	13.08	12.90	12.73	12.56	12.40	12.24
210	16.37	16.10	15.85	15.60	15.35	15.12	14.89	14.67	14.46	14.25	14.05	13.86	13.67	13.48	13.30	13.13	12.96	12.79
220	17.05	16.77	16.50	16.24	15.99	15.75	15.52	15.29	15.07	14.85	14.64	14.44	14.24	14.05	13.87	13.68	13.51	13.34
230	17.72	17.43	17.15	16.89	16.63	16.38	16.13	15.90	15.67	15.44	15.23	15.02	14.82	14.62	14.42	14.24	14.05	13.88
240	18.38	18.08	17.80	17.52	17.25	16.99	16.74	16.50	16.26	16.03	15.81	15.59	15.38	15.18	14.98	14.78	14.60	14.41
250	19.03	18.72	18.43	18.15	17.87	17.60	17.34	17.09	16.85	16.61	16.38	16.16	15.94	15.73	15.53	15.33	15.13	14.94
260	19.67	19.36	19.06	18.76	18.48	18.21	17.94	17.68	17.43	17.19	16.95	16.72	16.50	16.28	16.07	15.86	15.66	15.47
270	20.31	19.99	19.68	19.38	19.08	18.80	18.53	18.26	18.01	17.75	17.51	17.28	17.05	16.82	16.60	16.39	16.19	15.98
280	20.94	20.61	20.29	19.98	19.68	19.39	19.11	18.84	18.57	18.32	18.07	17.82	17.59	17.36	17.14	16.92	16.71	16.50
290	21.56	21.22	20.89	20.58	20.27	19.98	19.69	19.41	19.14	18.87	18.62	18.37	18.13	17.89	17.66	17.44	17.22	17.01

**Tabelle A.4.:** Abhängigkeit der Dichte vom Druck im Bereich von 300-490 bar und Temperaturen von 0-85°C für Wasserstoff im Gleichgewichtszustand.

P [bar]/ T[°C]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85
300	22.17	21.83	21.49	21.17	20.86	20.55	20.26	19.97	19.69	19.42	19.16	18.91	18.66	18.42	18.18	17.95	17.73	17.51
310	22.78	22.42	22.08	21.75	21.43	21.12	20.82	20.53	20.24	19.97	19.70	19.44	19.19	18.94	18.70	18.46	18.24	18.01
320	23.37	23.02	22.67	22.33	22.00	21.69	21.38	21.08	20.79	20.51	20.23	19.97	19.71	19.46	19.21	18.97	18.74	18.51
330	23.97	23.60	23.24	22.90	22.57	22.24	21.93	21.63	21.33	21.04	20.76	20.49	20.22	19.97	19.71	19.47	19.23	19.00
340	24.55	24.18	23.82	23.46	23.13	22.80	22.48	22.16	21.86	21.57	21.28	21.01	20.74	20.47	20.22	19.97	19.72	19.49
350	25.13	24.75	24.38	24.02	23.68	23.34	23.01	22.70	22.39	22.09	21.80	21.52	21.24	20.97	20.71	20.46	20.21	19.97
360	25.70	25.31	24.94	24.57	24.22	23.88	23.55	23.23	22.91	22.61	22.31	22.02	21.74	21.47	21.20	20.94	20.69	20.44
370	26.26	25.87	25.49	25.12	24.76	24.41	24.08	23.75	23.43	23.12	22.82	22.53	22.24	21.96	21.69	21.43	21.17	20.92
380	26.82	26.42	26.03	25.66	25.29	24.94	24.60	24.27	23.94	23.63	23.32	23.02	22.73	22.45	22.17	21.90	21.64	21.39
390	27.37	26.96	26.57	26.19	25.82	25.46	25.12	24.78	24.45	24.13	23.82	23.51	23.22	22.93	22.65	22.38	22.11	21.85
400	27.91	27.50	27.10	26.72	26.34	25.98	25.63	25.28	24.95	24.62	24.31	24.00	23.70	23.41	23.12	22.84	22.57	22.31
410	28.45	28.03	27.63	27.24	26.86	26.49	26.13	25.78	25.45	25.12	24.79	24.48	24.18	23.88	23.59	23.31	23.03	22.77
420	28.98	28.56	28.15	27.76	27.37	27.00	26.63	26.28	25.94	25.60	25.28	24.96	24.65	24.35	24.06	23.77	23.49	23.22
430	29.51	29.08	28.67	28.27	27.88	27.50	27.13	26.77	26.42	26.08	25.75	25.43	25.12	24.81	24.52	24.22	23.94	23.66
440	30.02	29.59	29.18	28.77	28.38	27.99	27.62	27.26	26.90	26.56	26.23	25.90	25.58	25.27	24.97	24.68	24.39	24.11
450	30.54	30.10	29.68	29.27	28.87	28.48	28.10	27.74	27.38	27.03	26.69	26.36	26.04	25.73	25.42	25.12	24.83	24.55
460	31.05	30.61	30.18	29.76	29.36	28.97	28.59	28.21	27.85	27.50	27.16	26.82	26.50	26.18	25.87	25.57	25.27	24.98
470	31.55	31.10	30.67	30.25	29.84	29.45	29.06	28.68	28.32	27.96	27.62	27.28	26.95	26.63	26.31	26.01	25.71	25.42
480	32.04	31.59	31.16	30.73	30.32	29.92	29.53	29.15	28.78	28.42	28.07	27.73	27.39	27.07	26.75	26.44	26.14	25.84
490	32.54	32.08	31.64	31.21	30.80	30.39	30.00	29.61	29.24	28.88	28.52	28.17	27.84	27.51	27.19	26.87	26.57	26.27

**Tabelle A.5.:** Abhängigkeit der Dichte vom Druck im Bereich von 500-690 bar und Temperaturen von 0-85°C für Wasserstoff im Gleichgewichtszustand.

P [bar]/ T[°C]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85
500	33.02	32.56	32.12	31.69	31.27	30.86	30.46	30.07	29.69	29.32	28.97	28.62	28.28	27.94	27.62	27.30	26.99	26.69
510	33.50	33.04	32.59	32.15	31.73	31.32	30.91	30.52	30.14	29.77	29.41	29.05	28.71	28.37	28.05	27.72	27.41	27.11
520	33.98	33.51	33.06	32.62	32.19	31.77	31.37	30.97	30.59	30.21	29.85	29.49	29.14	28.80	28.47	28.15	27.83	27.52
530	34.45	33.98	33.52	33.08	32.64	32.22	31.81	31.42	31.03	30.65	30.28	29.92	29.57	29.22	28.89	28.56	28.24	27.93
540	34.91	34.44	33.98	33.53	33.09	32.67	32.26	31.86	31.46	31.08	30.71	30.34	29.99	29.64	29.30	28.97	28.65	28.34
550	35.37	34.90	34.43	33.98	33.54	33.11	32.70	32.29	31.90	31.51	31.13	30.77	30.41	30.06	29.72	29.38	29.06	28.74
560	35.83	35.35	34.88	34.42	33.98	33.55	33.13	32.72	32.32	31.93	31.56	31.18	30.82	30.47	30.13	29.79	29.46	29.14
570	36.28	35.79	35.32	34.87	34.42	33.99	33.56	33.15	32.75	32.36	31.97	31.60	31.23	30.88	30.53	30.19	29.86	29.54
580	36.72	36.24	35.76	35.30	34.85	34.41	33.99	33.57	33.17	32.77	32.39	32.01	31.64	31.28	30.93	30.59	30.26	29.93
590	37.17	36.68	36.20	35.73	35.28	34.84	34.41	33.99	33.58	33.19	32.80	32.42	32.05	31.69	31.33	30.99	30.65	30.32
600	37.60	37.11	36.63	36.16	35.71	35.26	34.83	34.41	34.00	33.59	33.20	32.82	32.45	32.08	31.73	31.38	31.04	30.71
610	38.03	37.54	37.06	36.58	36.13	35.68	35.24	34.82	34.40	34.00	33.61	33.22	32.84	32.48	32.12	31.77	31.42	31.09
620	38.46	37.96	37.48	37.00	36.54	36.09	35.65	35.23	34.81	34.40	34.01	33.62	33.24	32.87	32.51	32.15	31.81	31.47
630	38.89	38.38	37.90	37.42	36.96	36.50	36.06	35.63	35.21	34.80	34.40	34.01	33.63	33.26	32.89	32.54	32.19	31.85
640	39.31	38.80	38.31	37.83	37.36	36.91	36.46	36.03	35.61	35.20	34.79	34.40	34.02	33.64	33.27	32.91	32.56	32.22
650	39.72	39.21	38.72	38.24	37.77	37.31	36.86	36.43	36.00	35.59	35.18	34.79	34.40	34.02	33.65	33.29	32.94	32.59
660	40.13	39.62	39.13	38.64	38.17	37.71	37.26	36.82	36.39	35.98	35.57	35.17	34.78	34.40	34.03	33.66	33.31	32.96
670	40.54	40.03	39.53	39.04	38.57	38.10	37.65	37.21	36.78	36.36	35.95	35.55	35.16	34.77	34.40	34.03	33.68	33.33
680	40.95	40.43	39.93	39.44	38.96	38.50	38.04	37.60	37.17	36.74	36.33	35.93	35.53	35.15	34.77	34.40	34.04	33.69
690	41.35	40.83	40.32	39.83	39.35	38.88	38.43	37.98	37.55	37.12	36.71	36.30	35.90	35.52	35.14	34.77	34.40	34.05

**Tabelle A.6.:** Abhängigkeit der Dichte vom Druck im Bereich von 700-890 bar und Temperaturen von 0-85°C für Wasserstoff im Gleichgewichtszustand.

P [bar]/ T[°C]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85
700	41.74	41.22	40.71	40.22	39.74	39.27	38.81	38.36	37.92	37.50	37.08	36.67	36.27	35.88	35.50	35.13	34.76	34.40
710	42.13	41.61	41.10	40.61	40.12	39.65	39.19	38.74	38.30	37.87	37.45	37.04	36.64	36.24	35.86	35.49	35.12	34.76
720	42.52	42.00	41.49	40.99	40.50	40.03	39.56	39.11	38.67	38.24	37.81	37.40	37.00	36.60	36.22	35.84	35.47	35.11
730	42.91	42.38	41.87	41.37	40.88	40.40	39.94	39.48	39.04	38.60	38.18	37.76	37.36	36.96	36.57	36.19	35.82	35.46
740	43.29	42.76	42.25	41.74	41.25	40.77	40.30	39.85	39.40	38.97	38.54	38.12	37.71	37.32	36.93	36.54	36.17	35.80
750	43.67	43.14	42.62	42.11	41.62	41.14	40.67	40.21	39.76	39.32	38.90	38.48	38.07	37.67	37.27	36.89	36.52	36.15
760	44.04	43.51	42.99	42.48	41.99	41.51	41.03	40.57	40.12	39.68	39.25	38.83	38.42	38.02	37.62	37.24	36.86	36.49
770	44.41	43.88	43.36	42.85	42.35	41.87	41.39	40.93	40.48	40.04	39.60	39.18	38.77	38.36	37.97	37.58	37.20	36.83
780	44.78	44.25	43.72	43.21	42.71	42.23	41.75	41.28	40.83	40.39	39.95	39.53	39.11	38.71	38.31	37.92	37.54	37.16
790	45.15	44.61	44.08	43.57	43.07	42.58	42.10	41.64	41.18	40.73	40.30	39.87	39.45	39.05	38.65	38.25	37.87	37.50
800	45.51	44.97	44.44	43.93	43.42	42.93	42.45	41.99	41.53	41.08	40.64	40.21	39.79	39.38	38.98	38.59	38.20	37.83
810	45.87	45.33	44.80	44.28	43.78	43.28	42.80	42.33	41.87	41.42	40.98	40.55	40.13	39.72	39.32	38.92	38.53	38.15
820	46.22	45.68	45.15	44.63	44.13	43.63	43.15	42.68	42.21	41.76	41.32	40.89	40.47	40.05	39.65	39.25	38.86	38.48
830	46.58	46.03	45.50	44.98	44.47	43.98	43.49	43.02	42.55	42.10	41.66	41.22	40.80	40.38	39.98	39.58	39.19	38.80
840	46.92	46.38	45.84	45.32	44.81	44.32	43.83	43.35	42.89	42.44	41.99	41.55	41.13	40.71	40.30	39.90	39.51	39.13
850	47.27	46.72	46.19	45.67	45.15	44.66	44.17	43.69	43.22	42.77	42.32	41.88	41.46	41.04	40.63	40.22	39.83	39.44
860	47.61	47.07	46.53	46.00	45.49	44.99	44.50	44.02	43.55	43.10	42.65	42.21	41.78	41.36	40.95	40.54	40.15	39.76
870	47.96	47.40	46.87	46.34	45.83	45.32	44.83	44.35	43.88	43.42	42.97	42.53	42.10	41.68	41.27	40.86	40.46	40.08
880	48.29	47.74	47.20	46.67	46.16	45.66	45.16	44.68	44.21	43.75	43.30	42.86	42.42	42.00	41.58	41.18	40.78	40.39
890	48.63	48.08	47.53	47.01	46.49	45.98	45.49	45.01	44.53	44.07	43.62	43.17	42.74	42.32	41.90	41.49	41.09	40.70

155

**Tabelle A.7.:** Abhängigkeit der Dichte vom Druck im Bereich von 900-1000 bar und Temperaturen von 0-85°C für Wasserstoff im Gleichgewichtszustand.

P [bar]/ T[°C]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85
900	48.96	48.41	47.86	47.33	46.82	46.31	45.81	45.33	44.85	44.39	43.94	43.49	43.06	42.63	42.21	41.80	41.40	41.01
910	49.29	48.74	48.19	47.66	47.14	46.63	46.14	45.65	45.17	44.71	44.25	43.81	43.37	42.94	42.52	42.11	41.71	41.31
920	49.62	49.06	48.52	47.98	47.46	46.95	46.46	45.97	45.49	45.02	44.57	44.12	43.68	43.25	42.83	42.42	42.01	41.62
930	49.94	49.38	48.84	48.30	47.78	47.27	46.77	46.28	45.80	45.34	44.88	44.43	43.99	43.56	43.14	42.72	42.32	41.92
940	50.27	49.71	49.16	48.62	48.10	47.59	47.09	46.60	46.12	45.65	45.19	44.74	44.30	43.86	43.44	43.02	42.62	42.22
950	50.59	50.02	49.48	48.94	48.41	47.90	47.40	46.91	46.43	45.96	45.49	45.04	44.60	44.17	43.74	43.32	42.92	42.51
960	50.90	50.34	49.79	49.25	48.73	48.21	47.71	47.22	46.73	46.26	45.80	45.35	44.90	44.47	44.04	43.62	43.21	42.81
970	51.22	50.65	50.10	49.56	49.04	48.52	48.02	47.52	47.04	46.57	46.10	45.65	45.20	44.77	44.34	43.92	43.51	43.10
980	51.53	50.97	50.41	49.87	49.34	48.83	48.32	47.83	47.34	46.87	46.40	45.95	45.50	45.06	44.63	44.21	43.80	43.40
990	51.84	51.27	50.72	50.18	49.65	49.13	48.63	48.13	47.64	47.17	46.70	46.24	45.80	45.36	44.93	44.51	44.09	43.69
1000	52.15	51.58	51.03	50.48	49.95	49.43	48.93	48.43	47.94	47.46	47.00	46.54	46.09	45.65	45.22	44.80	44.38	43.97



## B. Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN ISO 11357. Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC). *Deutsches Institut für Normung e. V.*, August, 2016.
- [2] DIN EN ISO 11358. Kunststoffe - Thermogravimetrie (TG) von Polymeren. *Deutsches Institut für Normung e. V.*, Juni, 2014.
- [3] DIN EN ISO 14125:2011-05. Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften. *Deutsches Institut für Normung e. V.*, Mai, 2011.
- [4] ISO/DIS 15869.3. Gaseous hydrogen and hydrogen blends - Land vehicle fuel tanks. *International Organization for Standardization*, Juli, 2011.
- [5] DIN EN ISO 22007-4. Kunststoffe - Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturleitfähigkeit - Teil 4: Laserblitzverfahren. *Deutsches Institut für Normung e. V.*, Juni, 2017.
- [6] DIN EN 2561. Luft- und Raumfahrt - Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe - Unidirektionale Lamine - Zugprüfung parallel zur Faserrichtung. *Deutsches Institut für Normung e. V.*, September, 1995.
- [7] DIN EN 2564. Luft- und Raumfahrt - Kohlenstofffaser-Lamine - Bestimmung der Faser-, Harz- und Porenanteile. *Deutsches Institut für Normung e. V.*, August, 1998.
- [8] FAR 25.853. Flammability requirements for aircraft seat cushions. *Federal Aviation Administration*, September, 1986.
- [9] ISO 3795. Road vehicles, and tractors and machinery for agriculture and forestry - Determination of burning behaviour of interior materials. *International Organization for Standardization*, 1989.
- [10] 3M. *Technical data sheet: 3M™ Matrix Resin 8831*.

- [11] DIN EN 45545-2. Bahnanwendungen - Brandschutz in Schienenfahrzeugen - Teil 2: Anforderungen an das Brandverhalten von Materialien und Komponenten. *Deutsches Institut für Normung e. V.*, Februar, 2016.
- [12] DIN 5510-2. Vorbeugender Brandschutz in Schienenfahrzeugen - Teil 2: Brennverhalten und Brandnebenerscheinungen von Werkstoffen und Bauteilen - Klassifizierung, Anforderungen und Prüfverfahren. *Deutsches Institut für Normung e. V.*, Mai, 2009.
- [13] ISO 5660-1:2015(E). Reaction-to-fire-test - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement). *International Organization for Standardization*, März, 2015.
- [14] Z. Acem, D. Brissinger, A. Collin, G. Parent, P. Boulet, T. H. Y. Quach, B. Batiot, F. Richard, and T. Rogaume. Surface temperature of carbon composite samples during thermal degradation. *International Journal of Thermal Sciences*, 112:427–438, 2017.
- [15] M. Ahrens. Highway vehicle fire data based on the experiences of us fire departments. *Fire and Materials*, 37(5):401–412, 2013.
- [16] Air Liquide, Hexagon Composites, HSL, INERIS, CNRS Pprime & CNRS LEMTA, SIEMENS, Edinburgh University, and Alma CG. Modelling the thermo-mechanical behaviour of high pressure vessel in compositematerials when exposed to fire conditions: Grant agreement no. 325329. *Project Final Report FireComp*, 29. Juli, 2016.
- [17] A. Anjang, V. S. Chevali, B. Y. Lattimer, S. W. Case, S. Feih, and A. P. Mouritz. Post-fire mechanical properties of sandwich composite structures. *Composite Structures*, 132:1019–1028, 2015.
- [18] Y. Bai, T. Vallée, and T. Keller. Modeling of thermo-physical properties for FRP composites under elevated and high temperature. *Composites Science and Technology*, 67(15-16):3098–3109, 2007.
- [19] Y. Bai, T. Vallée, and T. Keller. Modeling of thermal responses for FRP composites under elevated and high temperatures. *Composites Science and Technology*, 68(1):47–56, 2008.
- [20] H. Barthelemy, M. Weber, and F. Barbier. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11):7254–7262, 2017.

- [21] A. Benelfellah, T. H. Y. Quach, D. Halm, T. Rogaume, and D. Bertheau. Residual mechanical properties of a carbon/epoxy wound composite exposed to fire. *22ème Congrès Français de Mécanique*, 24.-28. August, 2015.
- [22] V. Biasi and N. Hupp. Calculation of the temperature profile in cfrp due to fire. *Persönliche Korrespondenz per E-Mail*, 16.04.2018.
- [23] V. Biasi, G. Leplat, F. Feyel, and P. Beauchêne. Heat and mass transfer within decomposing carbon fibers/ epoxy resin composite materials. *11th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, 16.-20. Juni, 2014.
- [24] P. Blanc-Vannet, S. Jallais, B. Fuster, D. Halm, T. van Eeckelen, S. Welch, P. Breuer, and S. Hawksworth. Fire tests carried out in FCH JU FireComp project, recommendations and application to safety of gas storage systems. *International Conference of Hydrogen Safety*, 11.-13. September, 2017.
- [25] J. Blossfeld. Brandkurven für den baulichen Brandschutz von Straßentunneln: Bericht zum Forschungsprojekt F 1100.2306000 des Arbeitsprogrammes der Bundesanstalt für Straßenwesen. *Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen*, 67, 2009.
- [26] J. E. Brown, E. Braun, and W. H. Twilley. Cone calorimeter evaluation of the flammability of composite materials. *National Bureau of Standards*, 1988.
- [27] L. Bustamante-Valencia, P. Blanc-Vannet, D. Domergue, L. Heudier, and D. Jamois. Thermal history resulting in the failure of lightweight fully-wrapped composite pressure vessel for hydrogen in a fire experimental facility. *Fire Technology*, 52(2):421–442, 2016.
- [28] ASTM D2290-12. Test method for apparent hoop tensile strength of plastic or reinforced plastic pipe. *ASTM International*, 2012.
- [29] T. H. Dailey. Fire retardant resin alternatives: A comparison by cone calorimeter. *47th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry*, 3.-6. Februar, 1992.
- [30] D. Q. Dao, J. Luche, F. Richard, T. Rogaume, C. Bourhy-Weber, and S. Ruban. Determination of characteristic parameters for the thermal decomposition of epoxy resin/carbon fibre composites in cone calorimeter. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(19):8167–8178, 2013.

- [31] D. Q. Dao, R. Rogaume, J. Luche, F. Richard, L. Bustamente-Valencia, and S. Ruban. Fire protective performance of intumescent paint and ablative elastomer used for high pressure hydrogen composite cylinder. *Fire Safety Science*, 11:794–807, 2014.
- [32] D. Q. Dao, T. H. Tran, T. Rogaume, J. Luche, F. Richard, B. Batiot, and L. Bustamante-Valencia. Testing fire protective performance of intumescent flexible foam and cork material used for high pressure composite cylinders. *Ninth Mediterranean Combustion Symposium*, 7.-11. Juni, 2015.
- [33] ASTM E176-10. Standard terminology of fire standards. *ASTM International*, 2010.
- [34] Europäisches Parlament und Rat der europäischen Union. Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des europäischen Parlaments und des Rates zur Freisetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen. 23. April, 2009.
- [35] Europäisches Parlament und Rat der europäischen Union. Verordnung (EU) Nr. 406/2010 der Kommission vom 26. April 2010 zur Durchführung der Verordnung (EG) Nr. 79/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von wasserstoffbetriebenen Kraftfahrzeugen: (EG) No. 79/2009 (EU) No. 406/2010. 26. April, 2010.
- [36] S. Feih, Z. Mathys, A. G. Gibson, and A. P. Mouritz. Modelling the tension and compression strengths of polymer laminates in fire. *Composites Science and Technology*, 67(3-4):551–564, 2007.
- [37] A. G. Gibson. Laminate theory analysis of composites under load in fire. *Journal of Composite Materials*, 40(7):639–658, 2005.
- [38] P. Gummert and K.-A. Reckling. *Mechanik*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1986.
- [39] H2FC European Infrastructure. Integrating european infrastructure to support science and development of hydrogen- and fuel cell technologies towards european strategy for sustainable, competitive and secure energy: Grant agreement no.: FP7-284522. *FP7 project H2FC*, 2013.

- [40] D. Halm, F. Fouillen, E. Lainé, M. Gueguen, D. Bertheau, and T. van Eekelen. Composite pressure vessels for hydrogen storage in fire conditions: Fire tests and burst simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31):20056–20070, 2017.
- [41] J. B. Henderson and Y. P. Verma. Measurement of the thermal conductivity of polymer composites to high temperatures using the line source technique. *Polymer Composites*, 4(4):219–224, 1983.
- [42] J. B. Henderson, J. A. Wiebelt, and M. R. Tant. A model for the thermal response of polymer composite materials with experimental verification. *Journal of Composite Materials*, 19(6):579–595, 1985.
- [43] J. B. Henderson and T. E. Wiecek. A mathematical model to predict the thermal response of decomposing, expanding polymer composites. *Journal of Composite Materials*, 21(4):373–393, 1987.
- [44] R. Herz. *Grundlagen der Rohrleitungs- und Apparatechnik*. Vulkan-Verlag, Essen, 2009.
- [45] Hexion. *Technical data sheet: EPIKOTE™ Resin MGS™ LR940*.
- [46] M. Horn, E. Johansen, N. Ludvigsen, F. Lund, S. Schenk, and C. Tryggestad. Assessing hydrogen’s future role in powering passenger cars.
- [47] J. Hu, J. Chen, S. Sundararaman, K. Chandrashekhara, and W. Chernicoff. Analysis of composite hydrogen storage cylinders subjected to localized flame impingements. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(11):2738–2746, 2008.
- [48] J. Hume. Assessing the fire performance characteristics of GRP composites. *International Conference on Materials and Design Against Fire*, 1992.
- [49] G. Kalogiannakis, D. van Hemelrijck, and G. van Assche. Measurements of thermal properties of carbon/epoxy and glass/epoxy using modulated temperature differential scanning calorimetry. *Journal of Composite Materials*, 38(2):163–175, 2016.
- [50] Y. Kim, D. Makarov, S. Kashkarov, and V. Molkov. Modelling heat transfer in an intumescent paint and its effect on fire resistance of on-board hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11):7297–7303, 2017.

- [51] H. E. Kissinger. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 1956.
- [52] D. Li, G. Zhu, H. Zhu, Z. Yu, Y. Gao, and X. Jiang. Flame spread and smoke temperature of full-scale fire test of car fire. *Case Studies in Thermal Engineering*, 10:315–324, 2017.
- [53] G.W. Mair. *Sicherheitsbewertung von Composite- Druckgasbehältern: Potential statistischer Methoden jenseits aktueller Vorschriften*. Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [54] D. Makarov, Y. Kim, S. Kashkarov, and V. Molkov. Thermal protection and fire resistance of high-pressure hydrogen storage. *Eighth International Seminar on Fire and Explosion Hazards (ISFEH8)*, 2016.
- [55] V. Molkov. Fundamentals of hydrogen safety engineering. *bookboon.com*, 2012.
- [56] V. Molkov and S. Kashkarov. Blast wave from a high-pressure gas tank rupture in a fire: Stand-alone and under-vehicle hydrogen tanks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(36):12581–12603, 2015.
- [57] A. P. Mouritz. Simple models for determining the mechanical properties of burnt FRP composites. *Materials Science and Engineering: A*, 359(1-2):237–246, 2003.
- [58] A. P. Mouritz and A. G. Gibson. *Fire properties of polymer composite materials: Solid mechanics and its applications*. Springer, 2006.
- [59] K. Okamoto, T. Otake, H. Miyamoto, M. Honma, and N. Watanabe. Burning behavior of minivan passenger cars. *Fire Safety Journal*, 62(C):272–280, 2013.
- [60] H. Otsubo, M. Mizuno, Y. Negishi, and N. Ogami. High-pressure hydrogen tank for FCHV. *SAE Technical Paper 2007-01-2009*, 2007.
- [61] T. Ozawa. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(11):1881–1886, 1965.
- [62] PTEC Pressure Technology GmbH. Properties of the product - 87,5 MPa TPRD. [www.ptec-gmbh.com](http://www.ptec-gmbh.com) (01.08.2018).
- [63] R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH. *Korkgewebe 320 g/m<sup>2</sup> (Leinwand) 100 cm*.

- [64] S. Ruban, L. Heudier, D. Jamois, C. Proust, L. Bustamante-Valencia, S. Jallais, K. Kremer-Knobloch, C. Maugy, and S. Villalonga. Fire risk on high-pressure full composite cylinders for automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(22):17630–17638, 2012.
- [65] Z. Saldi and J.X. Wen. Modeling thermal response of polymer composite hydrogen cylinders subjected to external fires. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11):7513–75200, 2017.
- [66] G. W. Scheffler, M. McClory, M. Veenstra, N. Kinoshita, H. Fukumoto, T. W.-L. Chang, M. L. Halberstadt, L. Gambone, and G. Sage. Establishing localized fire test methods and progressing safety standards for FCVs and hydrogen vehicles. *SAE Technical Paper 2011-01-0251*, 2011.
- [67] Schrader. Fluid control: Highly engineered valves. [www.schrader.fr](http://www.schrader.fr) (01.08.2018).
- [68] L. Shi and M. Y. L. Chew. A review of fire processes modeling of combustible materials under external heat flux. *Fuel*, 106:30–50, 2013.
- [69] Solvay. *Ryton<sup>®</sup> PPS - Technical Library*.
- [70] Solvay. *Technical data sheet: MTM<sup>®</sup> 348FR: Prepreg*.
- [71] P. T. Summers, B. Y. Lattimer, S. Case, and S. Feih. Predicting compression failure of composite laminates in fire. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(5):773–782, 2012.
- [72] I. Szabó. *Höhere Technische Mechanik*. Klassiker der Technik. Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [73] Y. Tamura, K. Yamazaki, K. Maeda, and K. Sato. The residual strength of automotive hydrogen cylinders after exposure to flames. *International Conference of Hydrogen Safety*, 11.-13. September, 2017.
- [74] Technical Fibre Products Ltd. *Technical Data Sheet 60851A - Mineral Intumescent Mat.* 2014.
- [75] Technical Fibre Products Ltd. *Technical Data Sheet T6663-00 - Glass Intumescent Mat.* 2015.

- [76] P. Tranchard, F. Samyn, S. Duquesne, B. Estèbe, and S. Bourbigot. Modelling behaviour of a carbon epoxy composite exposed to fire: Part I - Characterisation of thermophysical properties. *Materials (Basel, Switzerland)*, 10(5), 2017.
- [77] S. Tretsiakova-McNally and D. Makarov. Lecture. Safety of hydrogen storage: Grant agreement No: 325348. *HyResponse*, 2018.
- [78] X. Úbeda, P. Pereira, L. Outeiro, and D. A. Martin. Effects of fire temperature on the physical and chemical characteristics of the ash from two plots of cork oak (*quercus suber*). *Land Degradation & Development*, 20(6):589–608, 2009.
- [79] Vereinte Nationen. Protokoll von Kyoto zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen. 11. Dezember, 1997.
- [80] Vereinte Nationen. Draft global technical regulation (gtr) on hydrogen fuelled vehicle: ECE-TRANS-WP.29-GRSP-2012-12e. 7. März, 2012.
- [81] Vereinte Nationen. Uniform provisions concerning the approval of motor vehicles and their components with regard to the safety-related performance of hydrogen-fuelled vehicles (hfcv): Addendum 133 - Regulation No. 134. 15. Juni, 2015.
- [82] S. Villalonga, F. Nony, C. Magnier, J. L. Yvernes, C. Thomas, B. Delmas, and P. Mazabraud. Composite 700 bar-vessel for on-board compressed gaseous hydrogen storage. *International Committee on Composite Materials 17*, 27.-31. Juli, 2009.
- [83] WELA. *Technical Data Sheet WELA-FLAMMSTOP, EP-GELCOAT-SYSTEME*. 2006.
- [84] N. Weyandt. Vehicle bonfire to induce catastrophic failure of a 5,000-psig hydrogen cylinder installed on a typical SUV. *Motor Vehicle Fire Research Institute*, 14. Dezember, 2006.
- [85] T. A. Yersak, D. R. Baker, Y. Yanagisawa, S. Slavik, R. Immel, A. Mack-Gardner, M. Herrmann, and M. Cai. Predictive model for depressurization-induced blistering of type IV tank liners for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(48):28910–28917, 2017.
- [86] R. Zalosh. Blast waves and fireballs generated by hydrogen fuel tank rupture during fire exposure. *5th International Seminar on Fire and Explosion Hazards*, 23.-27. April, 2007.



- [87] R. Zalosh. CNG and hydrogen vehicle fuel tank failure incidents, testing, and preventive measures. *Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE)*, 2008.
- [88] R. Zalosh and N. Weyandt. Hydrogen fuel tank fire exposure burst test. *SAE Technical Paper 2005-01-1886*, 2005.
- [89] J. Zheng, H. Bie, P. Xu, H. Cheng, P. Liu, X. Li, and Y. Liu. Experimental and numerical studies on the bonfire test of high-pressure hydrogen storage vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15):8191–8198, 2010.
- [90] J. Zheng, H. Bie, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, H. Cheng, X. Liu, and Z. Lei. Numerical simulation of high-pressure hydrogen jet flames during bonfire test. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:783–790, 2012.
- [91] J. Zheng, K. Ou, Z. Hua, Y. Zhao, P. Xu, J. Hu, and B. Han. Experimental and numerical investigation of localized fire test for high-pressure hydrogen storage tanks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25):10963–10970, 2013.

