

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
TUM School of Engineering and Design

Thermische Behandlung und mechanische Bewertung von Carbonfasern im Recyclingprozess

Dipl.-Ing. Frank Manis

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

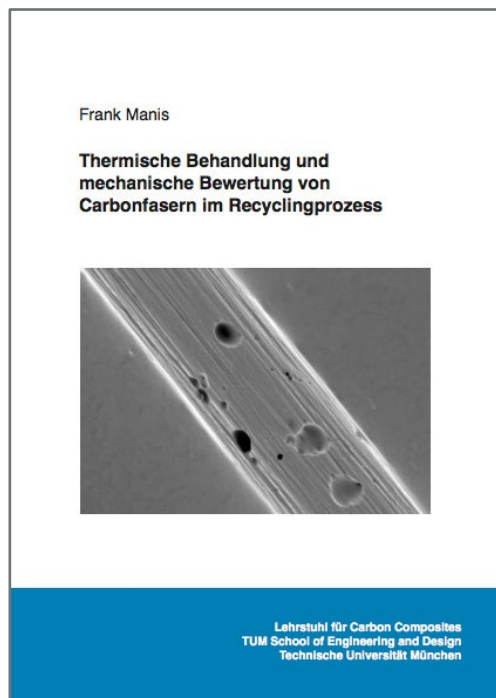
Prof. Dr.-Ing. Oskar J. Haidn

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Klaus Drechsler

2. Prof. Dr. Siegfried R. Horn

Die Dissertation wurde am 17.11.2020 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Luftfahrt, Raumfahrt und Geodäsie am 20.08.2021 angenommen.



Dieses PDF ist in Buchform unter der ISBN **978-3-8439-4994-1** in der Reihe „Ingenieurwissenschaften“ im Verlag Dr. Hut erschienen.

Frank Manis

Thermische Behandlung und mechanische Bewertung von Carbonfasern im Recyclingprozess

263 Seiten

Dissertation Technische Universität München (2021)

Softcover, A5

Technische Universität München
TUM School of Engineering and Design
Fakultät für Luftfahrt, Raumfahrt und Geodäsie
Lise-Meitner-Str. 9
85521 Ottobrunn

Tel.: + 49 (0) 89 / 289 - 55500
Fax: + 49 (0) 89 / 289 - 55509
Email: info@lrg.tum.de
Web: www.lrg.tum.de/

Danksagung

- Ich danke Professor Drechsler, und der Technischen Universität München für die Möglichkeit, meine Promotion an dieser Institution durchzuführen. Durch die Freiheiten, die Professor Drechsler mir während meiner Bearbeitung gelassen hat, konnte ich viel Mühe und Arbeit in diese stecken und auch außerhalb der wissenschaftlichen Bearbeitung viel Erfahrung sammeln und mich am Fraunhofer einbringen.
- Ich danke Professor Siegfried Horn für die Überprüfung, Korrektur und Bewertung meiner Arbeit sowie für die fachlichen Diskussionen.
- Ein besonderer Dank gilt Dr. Alexander Kurek, für die vielen wertvollen Treffen die wir hatten und all den Rat, den er mir hat zukommen lassen. Sein Wissen und seine Einschätzung haben einen merklichen Mehrwert in dieser Arbeit hinterlassen. Vielen Dank für die detaillierten Korrekturen, die zur Verbesserung meiner Arbeit geführt haben.
- Ich danke Iman Taha, die mir bei der Strukturierung dieser Arbeit und beim Erkennen und Sortieren des roten Fadens sehr geholfen hat.
- Ich danke Stephanie Lizak für die ausführliche Korrektur und die daraus resultierenden, teils aufreibenden Diskussionen, die wir hatten. Ich weiß, dass es nicht immer einfach war und es viel Zeit gekostet hat, aber das Resultat hat sich gelohnt. Viele Dank Steffi!
- Ich danke Lazarula Chatzigeorgiou für die Chance, am Fraunhofer IGCV in der Abteilung Recycling meine Fähigkeiten einzubringen und für die Rücken- deckung, die ich stets bei der Erstellung meiner Dissertation hatte. Nur durch die vielen spannende Projekte am IGCV war es mir möglich, ein so breites Wissen im Recycling von CFK aufzubauen und dieses auch in meine Promo- tion einzubringen.
- Ich danke Jakob Wölling für seine Unterstützung beim Anfertigen dieser Ar- beit. Als Abteilungsleiter der Abteilung „Recycling von Composites“ ist er maßgeblich an den Ergebnissen beteiligt. Er war immer für Diskussionen und einen fachlichen Austausch für mich da und hat meine Arbeits- und Schreib- weise positiv beeinflusst.
- Für die unzähligen Stunden die wir im Büro gefachsimpelt haben, danke ich Michael Sauer. Wir haben zusammen viele spannende Erkenntnisse gewon- nen, welche auch in diese Arbeit eingeflossen sind. Die Diskussionen mit dir Michael bringen mich und das Recycling Team immer einen Schritt weiter.

- Ich danke Tobias Betz, der mit seiner Masterarbeit den Grundstein dieser Arbeit mit beschriften hat und das Fundament für die Separation und Bewertung der recycelten Faser am IGCV gelegt hat.
- Ich danke Christopher Benka, Maren Schmiege, Ananda Schindler, Daniel Kuhn und Andreas Hiederer die wichtige Teile dieser Arbeit beigesteuert haben.
- Ich danke den Kollegen am IGCV und LCC, mit denen ich stets im regen Austausch war und die mir wichtige Tipps zur Anfertigung dieser Arbeit gegeben haben.
- Und ich danke meiner Familie, meinen Freunden und Bekannten die mich stets unterstützt haben und mit der Frage „Wann bist du denn jetzt endlich Doktor?“ mich und meine meine Arbeit voran getrieben haben. Ich hoffe ich kann ihnen bald eine Antwort auf diese Frage geben.

Kurzfassung

Carbonfaserverstärkte Kunststoffe sind nicht länger ein Nischenmarkt. Steigende Anwendungen sowie die damit einhergehende wachsende Jahresproduktion von Fasern belegen diesen Fakt auf eindrucksvolle Weise. Doch mit einem höheren Aufkommen an Bauteilen und Produkten steigt auch der in der Produktion und am Ende des Lebenszyklus anfallende Abfall an Kohlenstofffasern (im folgendem Carbonfasern genannt). Dieser wertvolle Sekundärstrom wird derzeit nur in geringem Maße dem Kreislauf zurückgeführt und sorgt somit zu einer nicht optimal ausgenutzten Emissions- und Energiebilanz der Carbonfasern.

Diese Arbeit ist eine Abhandlung über die Veränderung der mechanischen Eigenschaften sowie der Faser-Matrix Haftung von thermisch behandelten Fasern. Als thermische Behandlung werden Prozesse verstanden, wie sie beim Recycling von Carbonfasern sehr häufig auftreten. Der Fokus liegt hierbei auf Prozessen in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 400 °C und 800 °C. Dabei werden unterschiedliche Arten der Sauerstoffeinbringung und die Variation der Sauerstoffkonzentration in einem Batch-Laborofen untersucht. Dieser Ofen hat ein Volumen von 166 l und repräsentiert verglichen mit dem Stand der Technik einen großen Versuchsaufbau. Es werden Carbonfasern unterschiedlicher Hersteller, trockener Verschnittabfall sowie auch CFK mit unterschiedlichen Matrixsystemen untersucht. Die Haupt-Untersuchungsgrößen sind dabei Faserfestigkeit und -steifigkeit, die im Einzelfaserzugversuch bestimmt werden, aber auch die Veränderung der Faseroberfläche. Im nachfolgenden Kapitel werden ausgewählte thermisch behandelten Fasern in einem neuartigen Einzelfaser Pull-Out Test auf ihre Faser-Matrix Haftung untersucht. Besonders dem Einzelfaser Zugversuch sowie dem Pull-Out Test geht dabei eine ausführliche Charakterisierung von Mess- und Versuchsparametern voraus.

Des Weiteren werden größere CFK-Strukturen mit einem in der Arbeit eingeführten thermischen Verfahren behandelt und nachfolgend die einzelnen Lagen separiert. Anschließend werden diese infiltriert und der Verbund bestehend aus recycelten Fasern charakterisiert. Ziel dieser Untersuchung ist es, den Einfluss des zurückbleibenden Koks auf die Faser-Matrix Haftung besser zu verstehen. Aus diesem Grund werden unterschiedliche makroskopische Tests wie der ILSS-, Edge-Shear und Schubrahmentests durchgeführt und mit den Ergebnissen des Pull-Out Testes verglichen. Die wichtigsten Einflussgrößen, welche sich auf die mechanischen Eigenschaften eines Verbundwerkstoffes aus recycelten Carbonfasern auswirken, werden am Ende dieser Arbeit vorgestellt.

Abstract

Carbon fibre reinforced plastics are no longer a niche market. Growing numbers of applications and the associated increase in annual fibre production are an impressive proof of this fact. However, with a higher volume of components and products, the amount of carbon fibre waste, generated during production and at the end of their life cycle, also increases. The reuse of this valuable secondary waste stream is currently limited, leading to a non-optimal balance of the emission and energy consumption of carbon fibres.

This thesis is a treatise on the modification of mechanical properties and the fibre-matrix-bonding of thermally treated fibres. Thermal treatment is understood to be a process that is frequently used for the recycling of carbon fibres. The focus is on processes in nitrogen and oxygen atmosphere at temperatures between 400 °C and 800 °C. Different ways of oxygen flow and oxygen concentration are investigated in a lab-scale batch furnace. This furnace has a volume of 166 l and is therefore representing a rather large facility for thermals investigations on carbon fibres. For the material selection different carbon fibre manufacturers, dry waste as well as CFRP-waste is chosen and thermally treated. The main parameters to be investigated are the single fibre tensile strength and single fibre tensile stiffness but also the change of the fibre surface. Subsequently, a selected amount of treated fibres are examined for their fibre-matrix-adhesion in a new single-fiber pull-out test. In particular, the single-fiber tensile test and the pull-out test are preceded by a detailed characterization of measurement and test parameters.

Furthermore larger CFRP structures are treated and their layers are separated with a introduced thermal process. The aim behind is to investigate the influence of the residual fibre char that stick to the single filament and may influence the fibre-matrix-adhesion. The separated layers were infiltrated again, followed by macroscopic tests the compare the micromechanical and macro mechanical behaviour of carbon fibres in comparison to their CFRP. Here, the focus is on fibre-matrix-adhesion, which is why ILSS, edge-shear and shear frame tests were carried out in particular. The mayor influencing factor for good mechanical properties of recycled carbon fibre material are presented and explained at the end.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xv
Tabellenverzeichnis	xxiii
1 Einleitung	1
2 Ziel und Aufbau dieser Arbeit	5
 I Grundlagen	 7
3 Hintergrund und Motivation für das Recycling von Carbonfasern	9
3.1 Politisch motivierte Gründe	11
3.2 Ökologisch motivierte Gründe	13
3.3 Ökonomisch motivierte Gründe	14
3.4 Technische motivierte Gründe	16
4 Technologische Grundlagen des Recyclings	19
4.1 Stoffkreisläufe und Abfallströme	19
4.2 Stoffliche Verwertung von Carbonfasern	20
4.3 Die Faser-Matrix-Separation	22
4.4 Pyrolyse und Oxidation	23
4.4.1 Chemische Vorgänge bei der Pyrolyse	26
4.4.2 Chemische Vorgänge bei der Oxidation	26
4.4.3 Oxidation von Carbonfasern	28
4.4.4 Einfluss der Nutzung von recycelten Carbonfasern in CFK .	30
4.5 Prüfverfahren zur Bestimmung der Faser-Matrix Haftung	31
4.5.1 Einzelfaser Push-Out Test	32
4.5.2 Micro-Droplet Test	32
4.5.3 Fragmentation Test	34
4.5.4 Der Pull-Out Test	35
 II Experimentelle Untersuchung zur Entwicklung von Charakterisierungsmethoden	 41
5 Bewertung von Carbonfasern durch den Einzelfaserzugversuch	43
5.1 Prüfnormen des Einzelfaserzugversuchs	44
5.2 Versuchsdurchführung am FAVIMAT+	48
5.3 Einflüsse auf die Einzelfaserzugprüfung	54

5.4	Einfluss der Anzahl der geprüften Fasern	55
5.5	Einfluss der Schlichte auf die Einzelfaserprüfung	59
5.6	Prüfbedingte Einflüsse auf die Kennwerte	60
5.6.1	Einfluss der Prüfparameter	60
5.6.2	Einfluss der Feinheitmessung	62
5.7	Korrelation zwischen optischer und vibroskopischer Durchmesserbestimmung	65
6	Bewertung der Faser-Matrix Haftung durch den Pull-Out Test	69
6.1	Umsetzung des Pull-Out Test mittels des FIMATEST Systems . . .	69
6.2	Einflüsse auf den Pull-Out Test	73
6.3	Experimentelle Vorversuche zum Temperzyklus von Epoxiden für den Pull-Out Test	77
6.4	Experimentelle Vorversuche für den Pull-Out Test mit Polypropylen	80
6.5	Experimentelle Vorversuche für den Pull-Out Test mit Polyamid 6 .	84
6.6	Versuche zur Bestimmung der benötigten Faseranzahl	86
III	Einfluss der thermischen Behandlung auf die Eigenschaften von Carbonfasern	89
7	Beschreibung der Anlagen zur thermischen Behandlung	91
7.1	Thermogravimetrische Analyse - Netzsch TGA 209 F1 Libra	91
7.2	Thermische Behandlung im Muffelofen - Nabertherm LV3/11/ B180	93
7.3	Linn High Therm Pyrolyseofen KS-160-S	93
7.4	Angewandte Prozesse zur thermischen Behandlung	95
7.4.1	Oxidative Prozesse	95
7.4.2	Pyrolyseprozess	96
7.4.3	Kombinierter Zweistufiger Prozess	96
7.4.4	Nomenklatur für die Bezeichnung der thermischen Behandlung	97
8	Oxidation von Carbonfasern	99
8.1	Oxidation von trockenen Carbonfasern im Oxidationsprozess A . . .	99
8.1.1	Abhängigkeit der Probenmasse	100
8.1.2	Massenabnahme durch Oxidation bei unterschiedlichen Temperaturen	101
8.1.3	Abnahme des Durchmessers und Veränderung der Faserform	105
8.1.4	Untersuchung der mechanischen Degradation über dem Masseverlust	108
8.2	Oxidation von trockenen Carbonfasern im Oxidationsprozess B . . .	110
8.2.1	Einfluss der Durchflussmenge	111

8.2.2	Abhängigkeit der Probenmasse	113
8.2.3	Einfluss der Sauerstoffkonzentration	114
8.2.4	Abhängigkeit der Temperatur	116
8.2.5	Oberflächenporen und deren Einfluss	119
8.2.6	Mechanische Degradation durch eine Langzeitoxidation . . .	123
8.2.7	Einfluss der thermischen Behandlung auf die mechanischen Eigenschaften von Carbonfasern unterschiedlicher Faserher- steller	123
8.2.8	Einfluss der thermischen Behandlung auf die Topografie von Carbonfasern unterschiedlicher Faserhersteller	126
8.2.9	Darstellung des Unterschiedes vom Oxidationsprozess A zum Oxidationsprozess B	129
9	Pyrolyse von Carbonfasern	135
9.1	Unterschied von Argon und Stickstoff als Prozessgas	135
9.2	Einfluss der Temperatur und der Haltezeit der Pyrolyse auf trockene Carbonfasern	136
9.3	Pyrolyse von CFK-Strutturen	138
9.3.1	Herstellung von CFK-Proben	138
9.3.2	Definition des Temperaturfensters für die Pyrolyse von CFK	139
9.3.3	Zersetzung von CFK-Strukturen im Ofen	141
10	Oxidation als nachgeschalteter Prozess einer Pyrolyse	145
10.1	Parametervariation zur nachgeschalteten Oxidation von CFK Struk- turen	146
10.2	Unvollständige Oxidation von Epoxiden und Polyurethanen	149
IV	Einfluss der thermischen Behandlung auf die makrome- chanischen Eigenschaften von rCF-Verbundwerkstoffen in Bezug auf die Faser-Matrix Haftung	153
11	Faser-Matrix Haftung von rCF an unterschiedlichen Matrices	157
11.1	Pull-Out Tests mit Polypropylen und recycelten Carbonfasern . . .	158
11.2	Pull-Out Tests mit Polyamid 6 und recycelten Carbonfasern	160
11.3	Pull-Out Tests mit Epodixharz und recycelten Carbonfasern	162

12 Makromechanische Eigenschaften von thermisch behandelten CFK	167
12.1 Versuche an thermisch behandelten C W305 Geweben und C U300 Gelegen zur Bewertung der Korrelation von mikro- und makromechanischen Zugeigenschaften rezyklierter Verbundwerkstoffe	169
12.1.1 Pyrolyse, Oxidation und Reinfiltration von C W305 Geweben und C U300 Gelegen	169
12.1.2 Makromechanische Bewertung der thermisch behandelten C W305 Geweben und C U300 Gelegen durch den Zugversuch	175
12.2 Versuche an thermisch behandelten HPT320 Gelegen zur Bewertung der Faser-Matrix Haftung und makroskopischer Eigenschaften rezyklierter Verbundwerkstoffe	181
12.2.1 Pyrolyse, Oxidation und Reinfiltration von HPT320 Gelegen	181
12.2.2 Makromechanische Bewertung von HPT320 Gelegen	186
12.2.3 Vergleich der makroskopischen Kennwerte und Abgleich zu mikroskopischen Kennwerten	196
13 Zusammenfassung und Ausblick	201
13.1 Zusammenfassung	201
13.2 Ausblick	204
Literaturverzeichnis	207
A Veröffentlichungen	221
B Betreute studentische Arbeiten	223
C Anhang	225
C.1 Erklärung der Energiefreisetzungsrate	225
C.2 Einfluss der Trocknung von Polyamid 6 auf den Pull-Out Test . . .	228
C.3 Beispielhafte Pull-Out Kurven von Carbonfasern aus PP und PA6	230
C.4 Tabellarische Zusammenfassung des Oxidationsprozess A	232
D Lebenslauf	233

Abbildungsverzeichnis

1-1	Ressourcenverbrauch von fossilen Energieträgern, Erzen, mineralische Rohstoffen und Biomassen seit 1900 [1].	1
1-2	Entwicklung der Weltbevölkerung seit 1800 mit unterschiedlichen Prognosen bis 2100 [2].	2
3-1	Primärenergiebedarf unterschiedlicher Fasern und Matrixmaterialien für Leichtbauanwendungen [3].	13
3-2	CO ₂ -Äquivalent einer pyrolytisch separierten Faser im Vergleich zur Neufaser (Graph in Anlehnung an [4]).	14
3-3	Typische Fraktion aus einer kommerziellen Charge recycelter Carbonfasern.	15
3-4	Carbonfasern aus der Müllverbrennung (rechts) und aus der Sondermüllverbrennung (links) [5].	17
4-1	Abfallhierarchie, definiert im Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) [6].	21
4-2	Übersicht und Untergliederung von CF-Abfallarten sowie bekannte Verfahren zur Aufbereitung und Behandlung.	23
4-3	Darstellung des Boudouard-Gleichgewichts bei Umgebungsdruck. Gezeigt ist die temperaturabhängige Verteilung der Volumenanteile zwischen Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid. Nach [7]. . . .	27
4-4	REM-Darstellung einer bei 700 °C für eine Stunde oxidierte Carbonfaser [8].	29
4-5	Dastellung einer mittels des Push-Out Test ausgedrückten Carbonfasern an der Universität Augsburg, im REM (links) und stilistisch (rechts) [9].	33
4-6	Dastellung des Micro-Droplet Tests in einer schematischen Darstellung (links) und unter Realbedingungen [10].	33
4-7	Dastellung des Fragmentation Tests in einer schematischen Darstellung (oben) und als Bruchanalyse (unten) [11].	34
4-8	Dastellung der Kraft-Verschiebungskurve des Pull-Out Tests mit eingetragenen Messpunkten zur Bestimmung der Kennwerte [12]. .	36
4-9	Unterschiedliche Stadien des Auszuges einer Faser aus einem Polymertropfen beim Pull-Out Test [12]	36
5-1	Aufbau des Faseraufnahme mit Papierrahmen und Abmessungen (links) und schematischer Darstellung einer eingeklebten Carbonfasern (rechts).	46

5-2	Unterschiedliche Möglichkeiten zur Bestimmung der Fasersteifigkeit bei einem Material mit Hookschen Bereich B-C bestimmt die Steifigkeit des “initial Modulus”. Abbildung in Anlehnung an [13] . . .	47
5-3	FAVIMAT+ der Firma Textechno Herbert Stein & Co. KG. Rechts dargestellt das automatische Faserwechselaggregat [14].	49
5-4	Prinzip der schwingenden Seite zur Bestimmung des Durchmessers eines Filamentes am FAVIMAT+ in Abhängigkeit der Einspannlänge L der gemessenen Kraft F . Abbildung in Anlehnung an [14]. . .	50
5-5	Ablauf des Einzelfaserzugversuches mit den Schritten von links oben nach rechts unten: Entnahme der Faser aus den Rovings, Befestigen an den oberen Klemmen, schließen der unteren Klemmen und Zugversuch am Filament.	52
5-6	Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul der getesteten Neufaser in Abhängigkeit der getesteten Faseranzahl.	56
5-7	Durchmesser und Titer der getesteten Neufaser in Abhängigkeit der getesteten Faseranzahl.	58
5-8	Zugfestigkeit und Massenverlust von Neu- und entschlichteten Fasern.	59
5-9	Darstellung der ermittelten Zugfestigkeit, der Steifigkeit, des Durchmessers und der Feinheit in Abhängigkeit der Vorspannung und der Einspannlänge.	64
5-10	Schliffbilder einer Probe mit eingebetteten Carbonfasern (links). Diese zeigen einen ovalen und nicht runden Querschnitt.	65
5-11	(a): Schliffbild einer unidirektionalen eingebetteten Probe. (b): Gruppierter Durchmesser, farblich dargestellt. (c): Auswertung der Gruppen nach Häufigkeit und Äquivalenzdurchmesser.	66
5-12	Durchmesser der optischen und der vibroskopischen Messungen im Vergleich für drei unterschiedliche Carbonfasern.	68
6-1	Anlagenkomponenten des FIMATEST bestehend aus FIMABOND (links) und FAVIMAT+ (rechts).	70
6-2	Ablauf der Pull-Out Messung. a) Aufschmelzen eines Thermoplastes bzw. Applizieren eines duromerischen Tropfens, b) Positionierung der Faser, c) Einbettung der Faser d) Erstarrung des Polymers e) Auszug [15].	71
6-3	a) Position der Faser zwischen den Klemmbacken vor dem Versuch, b) Schließen der der Klemmen, c) Öffnen der Klemme nach dem Test [15].	72

6-4	a) Zwei unterschiedliche Thermoplastgranulate und Probenhalterung, b) geschnittene Thermoplastfasern, c) gängige Thermoplastfasern für die Vliesproduktion, d) Thermoplastfasern in der Kyromühle, e) gemahlene Thermoplastfasern, f) Dosierpipette für die EP-Vorbereitung und g) gemahlenes TP-Pulver nach dem Mühlvorgang.	76
6-5	Beispielshafter Ablauf für das Einbetten der Carbonfaser in das Epoxidharz.	77
6-6	Interfacial und local shear strength sowie Energiefreisetzungsrates von CF/EP bei unterschiedlichen Härteverfahren und unterschiedliche Harzvorbereitung.	80
6-7	Beispielshafter Ablauf für das Aufschmelzen einer gepressten PP Tablette bis hin zum Einbetten und zur Erstarrung des Thermoplasten.	81
6-8	Unterschiedliche Kraft-Dehnungskurven von Pull-Outs an PP/CF bei niedriger und hoher Einbetttiefe.	82
6-9	Interfacial shear strength, local shear strength und Energiefreisetzungsrates an CF/PP in Abhängigkeit der Einbettlänge.	83
6-10	Exemplarisches Kraft-Weg-Diagramm für CF/EP mit eingetragem gut sichtbarer Debonding Force F_d	84
6-11	Beispiel für eine nicht oxidierte (links) und eine stark oxidierte (rechts) PA6 Probe in Abhängigkeit der Stickstoff Spülmengen.	85
6-12	Beispielshafter Ablauf für das Aufschmelzen einer gepressten PA6 Tablette bis hin zum Einbetten und zur Erstarrung des Thermoplasten.	86
7-1	Unterschied des Signales des Massenabbaus zwischen klassischer und dynamischer TGA [16].	92
7-2	Bild des in dieser Arbeit eingesetzten Pyrolyse- und Oxidationsofen der Firma Linn High Therm. Links: Ofenmuffel mit Gasmischsation, rechts: Schematische Darstellung der Einzelkomponenten.	94
8-1	Relative Massenabnahme über der Masse der Probe aufgetragen mit asymptotischen fit des Verlaufes.	101
8-2	TGA einer SGL C30 Faser unter technischer Luft mit und ohne Super-Res-Messung [16]	102
8-3	Massenabnahme von Carbonfasern im Linn High Therm Ofen bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten.	103
8-4	Zersetzte Fasern bei 900 °C (links) und 1000 °C (rechts) bei 20,9 % Sauerstoff.	104
8-5	In EP eingebettete originäre Carbonfasern (links) und bei 1000 °C thermische behandelte Carbonfasern (rechts).	106

8-6	Durchmesserabnahme der bei 600 °C, 800 °C und 1000 °C thermisch behandelten Carbonfasern).	106
8-7	Darstellung der Häufigkeit des Längen-Breiten-Verhältnisses von unterschiedlich thermisch behandelten Fasern.	107
8-8	Massenabnahme, Festigkeit und Steifigkeit einer unterschiedlich thermisch behandelten Faser im Oxidationsprozess A.	109
8-9	REM-Bilder unterschiedlich thermisch behandelten Fasern. a) Neufaser, b) und c) bei 600_30 oxidierte Faser, d), e) und f) bei 900_30 oxidierte Faser.	110
8-10	Massenabnahme und Zugfestigkeit bei unterschiedlichen Stickstoff-Durchflussraten.	112
8-11	Massenabnahme und Zugfestigkeit bei unterschiedlichen Stickstoff-Durchflussraten.	113
8-12	Massenabnahme und Zugfestigkeit bei unterschiedlichen Stickstoff-Durchflussraten.	114
8-13	AFM-Bilder von Carbonfasern die bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen thermisch behandelt wurden.	116
8-14	Zugfestigkeit und Zugsteifigkeit von Carbonfasern die bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch behandelt wurden.	117
8-15	AFM-Bilder von Carbonfasern die bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch behandelt wurden.	118
8-16	Zugfestigkeit von thermisch behandelten Carbonfasern bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffkonzentrationen im Vergleich.	119
8-17	REM-Bilder der Faseroberfläche der im Oxidationsprozess B behandelten Fasern: (a) 500_30_1, (b) 500_30_20 und (c) 600_30_1.	120
8-18	Normierte Zugfestigkeit über der spezifischen Oberfläche bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Sauerstoffanteilen.	122
8-19	Spezifisches Porenvolumen über den Relativdruck bei unterschiedlich thermisch behandelten Fasern.	122
8-20	Zugfestigkeit und Zugsteifigkeit einer Neufaser und einer bei 400_30_20 und bei 400_270_20 behandelten Faser.	124
8-21	Zugfestigkeit unterschiedlicher Carbonfaserhersteller als Neufaser sowie nach drei unterschiedlichen thermischen Behandlungen.	125
8-22	REM-Aufnahmen der thermische behandelten Fasern. Faser a) SGL-Sigrafil-, b) Mitshubishi-, c) Hexcel-, d) DowAksa- und e) Zoltek-Faser.	127
8-23	AFM-Aufnahmen der thermische behandelten Fasern. Faser a) SGL-Sigrafil-, b) Mitshubishi-, c) Hexcel-, d) DowAksa- und e) Zoltek-Faser.	128
8-24	Höhenprofil der Carbonfasern gemessen über AFM-Linienmittlung an einem 3 µm x 3 µm Messausschnitt.	129

8-25	Zugfestigkeit und -Steifigkeit sowie der Masseverlust von zwei Prozessen mit der Oxidation A und zwei mit der Oxidation B im Vergleich.	130
8-26	SGL Sigratex Gewebe oxidiert mit Oxidationsprozess A (links) und B (rechts).	131
8-27	AFM-Bilder der mit Oxidationsprozess A behandelten Faser (links) und der mit Oxidationsprozess B behandelten Faser (rechts).	133
9-1	Einzelfaserfestigkeit und -Steifigkeit bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen.	136
9-2	Links - Faser aus dem Sigratex Gewebe nach der Pyrolyse. Rechts - vCF nach Entschlichtung mit Aceton 550 °C 8 Stunden.	137
9-3	TGA und Super-Res TGA Signal an einer untersuchten Epoxyd kompatiblen kommerziellen Schlichte [16].	137
9-4	TGA-Signal des Massenverlustes von drei unterschiedlichen Epoxidharzen.	140
9-5	TGA-Signal des Massenverlustes einer SGL Sigrafil C T50-4.0/240-UN (unbeschlichteten) Faser. [16]	141
9-6	Abbildung des verkoksten pyrolysierten Geleges und Gewebes.	142
10-1	TGA-Signal des Massenverlustes einer in RTM6 (links) und ebalta (rechts) eingebetteten SGL Sigrafil C T50-4.0/240-UN (unbeschlichteten) Faser unter technischer Luft und Super-Res-Messung.	146
10-2	Bewertung der pyrolysierten und oxidierten Probe nach haptischen Kriterien.	147
10-3	Zugfestigkeit und Zugsteifigkeit der pyrolysierten und oxidierten Proben bei unterschiedlichen Temperaturen.	148
10-4	Gegenüberstellung des Matrixverlustes von EP und der Einzelfaserfestigkeit nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen [S4].	150
10-5	Links: CFK-EP nach 30-minütiger Pyrolyse bei 500 °C. Mitte und Rechts: REM-Aufnahme der Fasern von CFK-EP nach 30-minütiger Pyrolyse bei 550 °C und anschließender 60-minütiger Oxidation bei 500 °C mit einem Spülgasstrom von 300 l/h synthetischer Luft [S4].	151
10-6	Gegenüberstellung des Matrixverlustes von PUR und der Einzelfaserfestigkeit nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen [S4].	152
10-7	Links: REM-Aufnahme der Fasern von CFK-PUR nach 30-minütiger Pyrolyse bei 500 °C. Mitte und Rechts: CFK-PUR nach 3-minütiger Pyrolyse bei 500 °C und anschließender 30-minütiger Oxidation bei 550 °C mit einem Spülgasstrom von 300 l/h synthetischer Luft [S4].	152
10-8	Übersicht von Eigenschaften von der Einzelfaser bis hin zum Verbundwerkstoff.	155

11-1	Pull-Out Ergebnisse von unterschiedlichen recycelten und originären Carbonfasern in PP eingebettet.	159
11-2	Pull-Out Ergebnisse einer recycelter und originärer Carbonfaser in PP, additiviert mit unterschiedlichen Anteilen von Maleinsäureanhydrid.	160
11-3	Pull-Out Ergebnisse von unterschiedlichen Fasern in PA6 eingebettet.	161
11-4	Pull-Out Ergebnisse von unterschiedlichen Fasern in EP eingebettet.	162
11-5	Pull-Out Ergebnisse von unterschiedlichen Fasern in EP eingebettet.	163
12-1	Eingesetzte Gelege zur Infiltration und Separation der SGL Carbon.	168
12-2	Verschiebung der Fasern und dazugehöriger Gap-Bildung bei einer Kalottenhöhe von 80 mm, ermittelt durch den Drapetester. Links: Neufasergewebe, mitte: 500_60 oxidiertes Gewebe, rechts: 475_30 oxidiertes Gewebe. [17]	171
12-3	Änderung des Faservolumengehaltes der Dicke durch die Pyrolyse und anschließende Oxidation.	173
12-4	Schliffbilder des Neufasergewebes im Vergleich zum reinfiltrierte Gewebes mir der thermischen Behandlung 500_60_20 bei unterschiedlichen Auflösungen. Harzanhäufungen zwischen den Faserbündeln „intra-tow-resin-area“(I), Harzanhäufungen in den Faserbündeln „inter-tow-pure-resin-area“(R) und Poren „voids“(V) sind extra gekennzeichnet [17].	174
12-5	Schliffbilder des Neufasergeleges im Vergleich zum reinfiltrierte Gelege mir der thermischen Behandlung 500_30_20 bei unterschiedlichen Auflösungen. Harzanhäufungen zwischen den Faserbündeln „intra-tow-resin-area“(I), Harzanhäufungen in den Faserbündeln „inter-tow-pure-resin-area“(R) und Poren „voids“(V) sind extra gekennzeichnet [17].	175
12-6	Gebrochene Proben nach dem Zugversuch mit den typischen Fehlerbildern: (a) angle gage middle (b) lateral gage middle (c) angled multiple areas various, (d) lateral at grip/tab, (e) edge delamination gage various, (f) long splitting gage middle [17]	176
12-7	Restfestigkeit und -steifigkeit der Gewebe und Gelege nach der thermischen Behandlung.	177
12-8	Korrelation der Einzelfaserfestigkeit mit den Verbundeigenschaften von C W305 Geweben und C U300 Gelegen.	180
12-9	Korrelation der Einzelfasersteifigkeit mit der Verbundsteifigkeit von C W305 Geweben und C U300 Gelegen.	180
12-10	Freigelegte aber immer noch stark verkokste Platte nach einer Pyrolyse bei 550 °C.	182

12-11	Schliffbild der 6 Lagen (2 mm) HPT320 (re)infiltrierten Proben. Von oben nach unten: Neufasergelege, oxidiertes und pyrolysiertes Gelege [18].	183
12-12	Schliffbild der 12 Lagen (4 mm) HPT320 (re)infiltrierten Proben. Von oben nach unten: Neufasergelege, oxidiertes und pyrolysiertes Gelege [18].	184
12-13	Veränderung der Dicke und des FVG der 6 und 12 lagigen Gelege. .	185
12-14	Rasterkraftmikroskop-Aufnahme der Carbonfaser des pyrolysierten (links) und oxidierten (rechts) HPT320 Geleges [18].	187
12-15	Interlaminare Scherfestigkeit und gemessener, gemittelter Faservolumengehalt der Referenzprobe, der pyrolysierten und oxidierten Probe.	188
12-16	Getestete Proben aus den Voruntersuchungen zum Einfluss der Aluminiumaufleimer in der 2 mm Variante (links) und der 4 mm Variante (rechts) [18].	189
12-17	Schubspannung der Neufaserproben in 2 und 4 mm sowie der entsprechend reinfiltrierte, thermisch behandelten Varianten, mit Edge-Shear Test bestimmt.	190
12-18	Getestete Proben im Schubrahmentest. Probe a) zeigt die pyrolysierte und reinfiltrierte Probe. Probe b) die oxidierte Probe. In der Mittelachse der Proben ist im Falle der pyrolysierten Probe ein Grenzflächenversagen der Probe ersichtlich [18].	192
12-19	Spannungs-Dehnungs-Diagramm für die Referenzreihen und Pyrolysereihen im Schubrahmenversuch. Die gestrichelte Linie symbolisiert die 5 % Dehngrenze für die Berechnung der Festigkeit [18].	193
12-20	Schubfestigkeit und -steifigkeit der Neufaserprobe, der pyrolysierten und oxidierten Probe, ermittelt im Schubrahmentest.	193
12-21	Biegefestigkeit und -steifigkeit der Neufaserprobe, der pyrolysierten und oxidierten Probe, ermittelt im Vierpunktbiegeversuch.	195
12-22	Zugfestigkeit und Zugsteifigkeit der Einzelfaser des HPT320 Gelege. Getestet an 20 Filamenten im FAVIMAT+.	196
12-23	Festigkeitskennwerte des Biegeversuches, des ILSS-Tests, des Edge-Shear Tests und des Schubrahmentests im Vergleich.	197
12-24	Steifigkeitskennwerte des Biegeversuches, des ILSS-Tests, des Edge-Shear Tests und des Schubrahmentests im Vergleich.	198
12-25	Darstellung der Steifigkeiten aller Tests für die drei untersuchten Zustände in einem Schaubild.	199
12-26	Darstellung der Festigkeiten aller Tests für die drei untersuchten Zustände in einem Schaubild.	199

C-1	Konzentrisches Zylindermmodell zur Erstellung des Models zur Energiefreisetzungsrage nach Nairn [19].	225
C-2	Unterschiedliche Prozessreihenfolge zur Trocknung von PA6.	228
C-3	Local Interfacial Shear Strength und Energiefreisetzungsrage von vier unterschiedlichen Prozessreihenfolgen zur Trocknung der Proben. Getestet wurden jeweils 7 Proben.	229
C-4	Kraft-Weg Diagramm mehrerer Pull-Out Versuche einer Carbonfaser mit einer EP kompatiblen Schlichte aus einer PA6 Matrix mit 75 μm Einbetttiefe.	230
C-5	Kraft-Weg Diagramm mehrerer Pull-Out Versuche einer Unsized Carbonfaser aus einer PA6 Matrix mit 75 μm Einbetttiefe.	230
C-6	Kraft-Weg Diagramm mehrerer Pull-Out Versuche einer von ELG recycelten Carbonfaser aus einer PP Matrix mit 300 μm Einbetttiefe.	231
C-7	Kraft-Weg Diagramm mehrerer Pull-Out Versuche von Carbonfasern mit einer Thermoplastkompatiblen Schlichte aus einer PP Matrix mit 450 μm Einbetttiefe.	231

Tabellenverzeichnis

4-1	Übersicht über derzeitig aktive Firmen, die sich mit der thermischen Behandlung von carbonfaserhaltigen Abfällen auseinandersetzen. *CarboNXT 2.000 t/a rein mechanische Aufbereitung, **Protocotex kein CFK, nur CF.	25
5-1	Standardparameter für den Einzelfaserzugversuch dieser Arbeit. . .	53
5-2	Benchmark der Carbonfasereigenschaften exemplarisch, anhand der Toray T300 Faser [20].	56
5-3	Vergleich mittels FAVIMAT+ gemessener Fasereigenschaften mit unterschiedlichen Prüfparametern.	62
5-4	Variation der Versuchsparameter und Übersicht der daraus ermittelten Parameter bei der Einzelfasermessung.	63
6-1	Prüfparameter und deren Einstellmöglichkeiten beim FIMATEST-Pull-Out System.	73
6-2	Matrix- und Fasereigenschaften die benötigt werden um die interfacial and local shear strength sowie die Energiefreisetzungsrate zu berechnen.	74
6-3	Parameter die in der Software des FIMATEST hinterlegt sind und in dieser Arbeit nicht variiert werden.	75
6-4	Materialeigenschaften des ebalta AH140/TC90 Epoxidharz aus dem Datenblatt [21].	77
6-5	Einstellungen für das Einbetten und Aushärten von Epoxidharz (Variante 1).	78
6-6	Einstellungen für das Einbetten und Aushärten von Epoxidharz (Variante 2).	79
6-7	Materialeigenschaften des Asota Polypropylen aus [22].	81
6-8	Einstellungen für das Einbetten von Carbonfasern in Polypropylen.	82
6-9	Einstellungen für das Einbetten von Carbonfasern in Polyamid.	85
6-10	Materialeigenschaften des Polyamid 6 aus [23].	86
6-11	Entwicklung des Mittelwertes von τ_d , der Standardabweichung und des CV-Wertes in Abhängigkeit der durchgeführten Tests an PP/CF.	87
7-1	Einstellmöglichkeiten und Kanäle an der Steuerung des Pyrolyseofens anhand eines Beispielprogramms (500 °C, 30 Minuten Haltezeit).	95
8-1	Massenabnahme nach einer Oxidation bei 600 °C und 30 Minuten für unterschiedliche Startgewichte.	100

8-2	Zugfestigkeit und Steifigkeit von thermisch behandelten Carbonofasern bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffkonzentrationen im Vergleich.	120
8-3	Mechanische Kennwerte und BET-spezifische Kennwerte im Vergleich für unterschiedliche thermische Behandlungen.	121
8-4	Zugfestigkeit der Einzelfasern von unterschiedlichen Herstellern vor und nach thermischen Behandlungen.	125
8-5	Gegenüberstellung des theoretischen und experimentellen Massenverlustes im Oxidationsprozess A und B.	132
8-6	Kennwerte von vCF und mit Oxidationsprozess A und B behandelten Fasern.	132
9-1	Übersicht über die verwendeten CFK-Proben mit Faser und Harzbezeichnung.	140
10-1	Versuchsparameter für zweistufige Oxidationsversuche.	147
11-1	Übersicht der Fasern welche für die Pull-Out Messungen eingesetzt werden.	157
11-2	Übersicht über alle durchgeführte Tests unter Angabe der gültigen und durchgeführten Tests sowie der real bestimmten Einbettlänge. .	165
12-1	Übersicht über die eingesetzten Materialien und deren Dicke.	169
12-2	Versuchsmatrix für die Erzeugung von stark und schwach oxidierten Proben aus deinem Gelege und Gewebe.	170
12-3	Dicken- und Volumenänderung nach der Pyrolyse und Oxidation. .	172
12-4	Mechanische Eigenschaften des thermisch behandelten C W305 Gewebes und des C U300 Gelelges.	174
12-5	Darstellung der makromechanischen Tests zur Charakterisierung der reinfiltierten CFK-Proben.	181
12-6	Änderung der Dicke und des Faservolumengehaltes der HPT320 6 und 12 Lagen Gelege.	184
12-7	Gegenüberstellung der Schubfestigkeit und -steifigkeit im Schubrahmentest sowie auf 40 Vol.-% normierte Kennwerte.	194
C-1	Übersicht über alle ermittelten Massenabnahmen, Durchmesser, Zugfestigkeiten und Steifigkeiten der thermisch oxidierten Carbonfaser im Oxidationsprozess A.	232

Nomenklatur

Eigenschaft	Einheit	Beschreibung
τ_{app}	MPa	Scheinbare Grenzflächenfestigkeit
F_{max}	N	Maximalkraft
d_f	μm	Durchmesser der Faser
l_e	μm	Einbettlänge der Faser
σ_f	MPa	Festigkeit der Faser
l_c	μm	Kritische Faserlänge
G_{iC}	J/m^2	Kritische Energiefreisetzungsrate
τ_d	MPa	Lokale Grenzflächenscherfestigkeit
r_f	μm	Radius der Faser
$E_{m,f}$	GPa	Steifigkeit der Matrix, respektive Faser
$V_{m,f}$	%	Volumenanteil der Matrix, respektive Faser
τ_T	MPa	Thermische Restspannung
$G_{m,f}$	GPa	Schubsteifigkeit der Matrix, respektive Faser
R_m	μm	Radius des Matrixtropfens
ΔT	K	Temperaturdifferenz
$\alpha_{m,f}$	μm	Axialer Wärmeausdehnungskoeffizient der Matrix, Faser
F_b	N	Kraft beim Bruch
A_f	μm^2	Querschnittsfläche der Faser
ΔF_A	N	Differenz der Kraft
C	mm/N	Systemnachgiebigkeit
A_{gem}	mm^2	Gemittelter Querschnitt
F	N	Kraft
L	mm	Einspannlänge
T	g/m	Titer
ρ	kg/m^3	Dichte
V	m^3	Volumen
S	%	Überlebenswahrscheinlichkeit
F	%	Fehlerwahrscheinlichkeit
σ_0	MPa	Mittlere Festigkeit
m		Weibull-Parameter
ν		Querkontraktionszahl
T_g	$^{\circ}\text{C}$	Glasübergangstemperatur
T_R	$^{\circ}\text{C}$	Spannungsfreie Raumtemperatur
G	J/m^2	Energiefreisetzung
$\bar{\sigma}$	MPa	Debonding Festigkeit

1 Einleitung

Im 21. Jahrhundert ist die Welt in vielen industriellen Regionen geprägt von nahezu uneingeschränktem Zugang zu Gütern aller Art und einem anhaltenden und nachhaltigen Wohlstand eines Großteiles der Gesellschaft. Zu diesem gehört eine gesicherte Ernährung, die Freiheit zu reisen und letztendlich der Möglichkeit eine Vielzahl von Produkten zu konsumieren. Man muss nicht weit in der Geschichte zurückdenken, um dieser Entwicklung viele positive Argumente abzugewinnen. Jedoch führt diese Art zu leben auch zu einem intensiven Verbrauch und wenig nachhaltigen Umgang von Ressourcen.

Mobilität (Verkehr), Energie, Ernährung sowie Verbrauchs- und Luxusartikel gehören dabei zu den ressourcenintensivsten Bereichen unseres täglichen Lebens. So bilden diese Kategorien den größten Teil aller Treibhausgasemissionen in Deutschland [24]. Viele dieser Güter enthalten Rohstoffe und Ressourcen, deren Herstellung und Gewinnung nicht nur zu einer zunehmenden Verschmutzung unserer Umwelt führen, sondern diese auch nachhaltig zerstören können. Dem Konsumenten selbst ist dies jedoch nur selten bewusst. Ebenso wenig wird sich Gedanken darüber gemacht, was am Ende des Lebenszyklus mit diesen Gütern geschieht, wie sie entsorgt werden oder ob vernünftige Verwertungsstrategien für die darin enthaltenen Rohstoffe existieren. Dieses Verhalten führt unvermeidlich zu einer steigenden Rohstoffentnahme aus den Vorräten der Erde und einer ansteigenden Nutzung von Ressourcen (Abbildung 1-1).

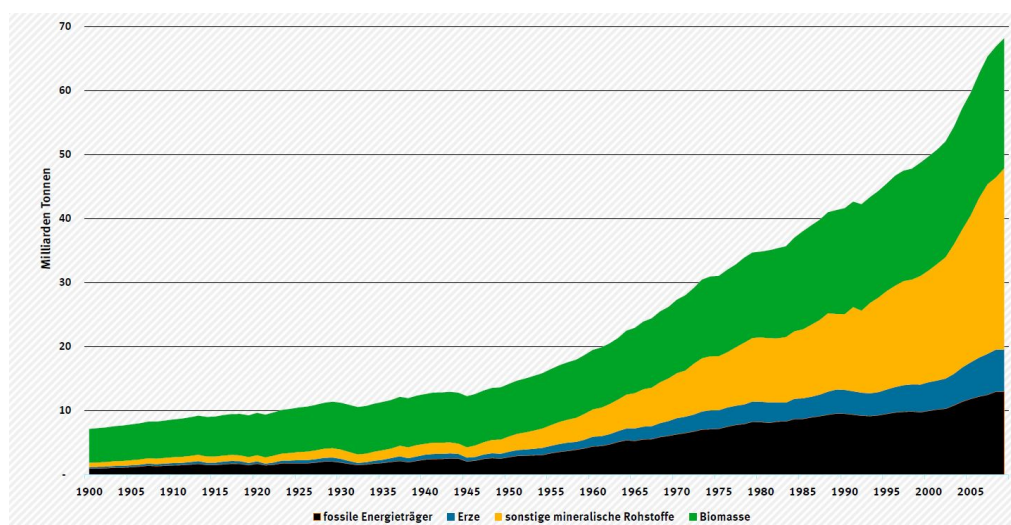


Abbildung 1-1 Ressourcenverbrauch von fossilen Energieträgern, Erzen, mineralische Rohstoffen und Biomassen seit 1900 [1].

Vor allem in Anbetracht der steigenden Weltbevölkerung und dessen zunehmenden Wohlstandes, sollte der nachhaltige Umgang mit Ressourcen ein essentieller Bestandteil einer modernen Gesellschaft sein. So gehen einige Prognosen von einem Anstieg der Weltbevölkerung auf 11 Milliarden Menschen bis zum Jahr 2100 aus (siehe Abbildung 1-2), was zu einem weiter ansteigendem Verbrauch von Ressourcen führen wird [2]. Im Jahre 2004 betrug der pro Kopf Konsum von Rohstoffen in Europa 55 kg pro Tag und in Nordamerika 102 kg pro Tag, wo hingegen in Asien und Afrika aktuell nur 15 bzw. 11 kg pro Kopf und Tag verbraucht werden. Diese Zahlen werden aufgrund der Entwicklung dieser Länder in den nächsten Jahren stark ansteigen [1]. Da die Entnahme von Ressourcen die Regenerationsfähigkeit der Erde weit übersteigt, ist eine Verknappung von Rohstoffen eine unvermeidliche Folge. Somit ist ein schonender Einsatz, sowie eine fortschrittliche Kreislaufwirtschaft eine Schlüsselkompetenz zukunftsfähiger Gesellschaften. Im Jahr 2018 hatte die Menschheit am 1. August den sogenannten „Earth-Overshoot-Day“ erreicht, also den Tag, an dem die Menschen so viele nachwachsende Rohstoffe verbraucht haben, wie die Erde in einem Jahr zur Verfügung stellen kann. Den Rest des Jahres lebte die Menschheit von den Reserven der Erde. Dieser markante Tag wird von Jahr zu Jahr früher erreicht und verdeutlicht das Dilemma [25].

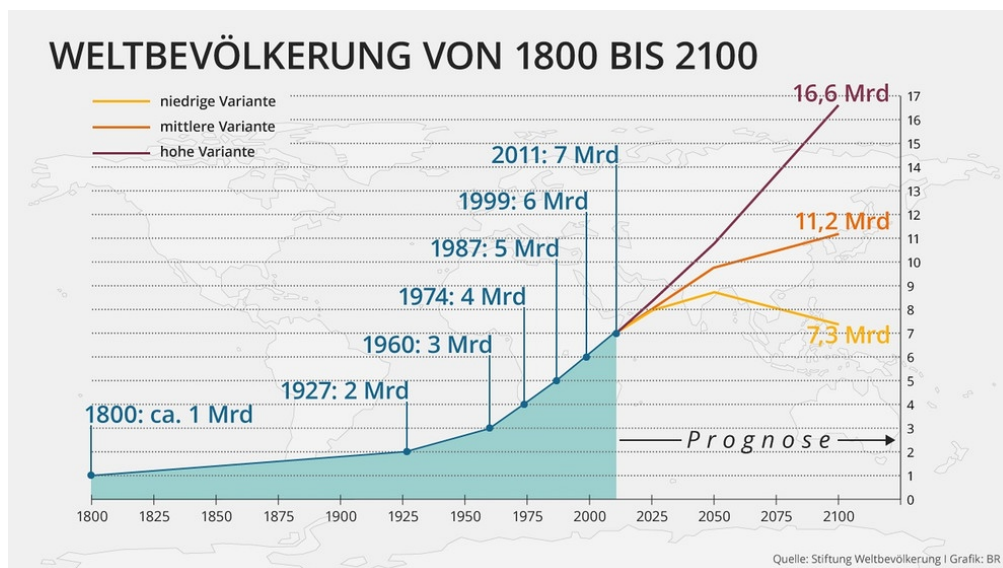


Abbildung 1-2 Entwicklung der Weltbevölkerung seit 1800 mit unterschiedlichen Prognosen bis 2100 [2].

Ein weiteres Problem ist der enorme Ausstoß an klimaschädlichen Gasen, wie beispielsweise CO_2 , CO oder Methan. Derzeit werden 41 Gigatonnen CO_2 pro Jahr [26] in die Atmosphäre emittiert, welche nicht ausreichend von der Flora in Sauerstoff umgewandelt werden können. Hauptverursacher des Ausstoßes von CO_2 sind vor allem die Nahrungsmittelindustrie, die Energieversorgung, der Transportsektor und das Gewerbe (restliche Industrie) [1].

Neben dem unverhältnismäßigen Ressourcenverbrauch und CO₂-Ausstoß soll an dieser Stelle auch auf die vom Mensch produzierten Mengen an Abfällen hingewiesen werden. Im Jahr 2010 wurden weltweit etwa 3,5 Mio. Tonnen Abfall pro Tag produziert, was bis 2025 auf bis zu 6 Mio. Tonnen pro Tag ansteigen kann, so D. Hoornweg (2012) [27]. Ein großer Teil davon ist Kunststoff, welcher oft nicht recycelt, sondern thermisch verwertet bzw. deponiert oder in Gewässern endet [28]. Das Recycling, also der stoffliche Wiedereinsatz von Materialien in neue Produkte, stellt eine Möglichkeit dar, die angesprochenen Probleme zu verbessern. Dabei muss für jedes Material ein eigenes Recyclingkonzept entwickelt und in der Gesellschaft etabliert werden. Im Bereich des Siedlungs- und Verpackungsabfalls sowie in manchen Bereichen der industriell anfallenden Abfallströme ist dies bereits umgesetzt und wird über die Jahrzehnte kontinuierlich verbessert. Als positive Beispiele seien hier metallische Abfälle, Glas oder Papier genannt, welche schon in hohen Anteilen recycelt werden [28]. Was diese Materialien gemeinsam haben, sind technische Lösungen für das Recycling sowie eine etablierte Wertschöpfungskette für die anfallenden Sekundärrohstoffe. Für die carbonfaserverarbeitende Industrie gilt beides leider noch nicht. Weder sind flächendeckende technische Lösungen für die unterschiedlichen Abfälle bekannt (z.B. Verschnittfasern, Prepreg- oder End-Of-Life-Abfall), noch hat sich eine Logistik- und Wertschöpfungskette entwickelt, die die aufbereiteten Fasern in technische Produkte überführt.

Da es sich bei carbonfaserverstärktem Kunststoff (kurz CFK) um einen Verbundwerkstoff handelt, der auch in Hybriden-Aufbauten gemeinsam mit Metallen eingesetzt wird, sind Recyclingkonzepte kompliziert und müssen für jeden Wertstoff differenziert betrachtet werden. In dieser Arbeit sollen Lösungen für ein hochwertiges Recycling von CFK vorgeschlagen werden. Im Fokus liegt hierbei die thermische Behandlung, welche zur Trennung von Multi-Material-Aufbauten sowie zur Faser-Matrix-Separation eingesetzt werden kann. Dabei wird vor allem auf die Eigenschaften der Carbonfaser (kurz CF) nach der thermischen Behandlung sowie deren Eignung für sekundäre CFK-Bauteile eingegangen. Nur wenn die Fasern erneut in einem Faserverbundwerkstoff eingesetzt werden können, ist das Recycling von Carbonfasern im eigentlichen Sinne gelungen. So können große Mengen an Abfall- und CO₂ eingespart und ein nachhaltigerer Einsatz von Carbonfasern erreicht werden [29], [30].

2 Ziel und Aufbau dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, weiteres Wissen und Erfahrung über das Verhalten von Carbonfasern während der thermischen Behandlung zu erhalten. Als thermische Behandlung wird hierbei die Kombination aus inerte und oxidativer Atmosphären (vornehmlich O_2 und N_2) sowie unterschiedlichen Temperaturen verstanden. Diese Umgebungsbedingungen treten vor allem bei der thermischen Faser-Matrix Separation von CFK auf, aber auch in Müllverbrennungsanlagen, in denen Carbonfasern teilweise immer noch fälschlicherweise landen. Fokus ist der Erhalt der Fasereigenschaften, so dass Carbonfasern stofflich wiederverwendet werden können. Dafür werden Carbonfasern mit und ohne Matrix bei 400-1000 °C in unterschiedlichen Öfen behandelt und anschließend die Fasereigenschaften untersucht. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Bestimmung der Einzelfasereigenschaften und der Faser-Matrix Haftung.

Diese Arbeit ist in 4 Teile (auch Abschnitte genannt) eingeteilt: Der erste Teil (Kapitel 3 und 4) liefert die Motivation für das Recycling bzw. warum dies heute so wichtig, sowohl für die Gesellschaft, wie auch für die Carbonfaserbranche ist. In Kapitel 4 wird der Stand der Technik analysiert und dargestellt. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der thermischen Behandlung und der Analyse der Faser und Faser-Matrix-Grenzfläche. Zur Bewertung der Faser-Matrix Haftung werden in Kapitel 4 derzeitige Prüfmethoden zur Bestimmung der Scherfestigkeit vorgestellt und die Grundlagen des Pull-Out Testes erläutert.

Der zweite Teil (Kapitel 5 und 6) wird der Einzelfaserzugversuch sowie der Pull-Out Versuch im Detail diskutiert. Dabei werden unterschiedliche Vorversuche durchgeführt und aus den Ergebnissen definierte Charakterisierungsmethoden für recycelte Fasern abgeleitet. Des Weiteren werden existierenden Normen diskutiert und die Probleme beim Testen von (recyclten) Carbonfasern erläutert. Weitergehend werden die Einflussparameter auf die Testmethoden analysiert und eine Prüfvorschriften abgeleitet.

Teil drei dieser Arbeit (Kapitel 7 bis 10) beinhaltet die thermische Behandlung und die Untersuchungen der Fasern. In Kapitel 7 werden die Öfen und die angewandten Prozesse beschrieben. Im darauffolgenden Kapitel wird die Oxidation als einzelner Prozess behandelt. Hierbei werden zwei grundlegend unterschiedliche Prozesse betrachtet und in einem ersten Schritt die Einflussparameter auf die Verfahren untersucht. Zur Charakterisierung der Carbonfasern wird der Einzelfaserzugversuch, aber auch REM- und AFM-Aufnahmen genutzt sowie das BET-Verfahren angewandt, um die Porosität der Carbonfasern untersuchen. Im neunten Kapitel wird

die Pyrolyse in einer Stickstoff und Argon Atmosphäre untersucht sowie in Kapitel 10 ein zweistufiges Verfahren aus Pyrolyse und Oxidation vorgestellt. In selbigen Kapitel wird außerdem die Zersetzung von Epoxidharz (EP) und Polyurethan (PUR) als Matrixwerkstoff und die Freilegung der Fasern aus diesen untersucht. Im vierten Teil dieser Arbeit (Kapitel 11 und 12) wird die Faser-Matrix Haftung unterschiedlicher thermisch behandelter Carbonfasern an Polypropylen (PP), Maleinsäureanhydrid gepropftes PP (MAPP), Polyamid 6 (PA6) und EP untersucht. Hierfür wird der Pull-Out Test genutzt. In diesen beiden Kapiteln werden von der Matrix getrennte Gelege und Gewebe mit neuem Epoxidharz infiltriert und anschließend mechanische Tests an diesen Materialien durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen steht vor allem die Bestimmung der Scherfestigkeit und Schersteifigkeit zur Bewertung der makroskopischen Anbindung an das Polymer im Vordergrund. Durch diese Versuche sollen die mikromechanischen Ergebnisse mit den makromechanischen verglichen und Zusammenhänge abgeleitet werden. Abschließend werden die Ergebnisse dieser Dissertation zusammengefasst und im Ausblick mögliche Folgeuntersuchungen dargelegt.

Teil I

Grundlagen

3 Hintergrund und Motivation für das Recycling von Carbonfasern

In der heutigen Industrie werden Carbonfasern häufig dann eingesetzt, wenn an anderer Stelle durch angepasst Leichtbaulösungen Energie eingespart werden kann. Der Möglichkeit zur Einsparung von Gewicht und Energie durch den Einsatz von Faserverbundwerkstoffen (FVW) stehen jedoch die hohen Emissionen und Energieaufwendungen der Faserproduktion gegenüber. Um dies wissenschaftlich fundiert bewerten zu können, müssen alle Phasen des Lebenszyklus betrachtet und mittels Life-Cycle Assessments der ökologische Fußabdruck für jedes Produkt errechnet werden. Die so ermittelte "Nachhaltigkeit" von CFK ergibt unterschiedliche, teils kontroverse Aussagen [31, 32], eMobil.2012, Li.2016b, Das.2011 eWitik.2013 (siehe Kapitel 3.2). Den größten Teil des Energieverbrauches bei der Herstellung von FVW nimmt die Erzeugung der Carbonfasern (durchschnittlich 326-582 MJ/kg [31]) ein. Die Kunststoffherstellung und Verarbeitung der Werkstoffe spielen hierbei nur eine untergeordnete Rolle (10 % des Gesamtverbundes). Innerhalb der Nutzungsphase eines FVW-Bauteils kann sich dieser Energieaufwand amortisieren, indem Energie durch eine Gewichtsreduktion eingespart wird. Diese Rechnung ist jedoch sehr vom Einsatzgebietes des Bauteiles abhängig. So kann sich ein Produkt in einem Flugzeug zum Beispiel ökologisch rechnen, da dies eine ausgedehnte Nutzungsdauer von bis zu 30 Jahren aufweist. Im Automobil hingegen ist die Energieeinsparung durch die individuelle, teils geringe Fahrzeugnutzung des Konsumenten nicht zwangsläufig gegeben [33].

Hinzu kommt, dass bei der Fertigung von CFK auch Verschnitt und Produktionsausschuss anfällt, der die Gesamtbilanz zusätzlich negativ beeinflusst. Nach dem derzeitigen Stand werden Carbonfaserhaltige Bauteile teilweise dem Gewerbeabfall beigemischt und dadurch im In- oder Ausland verbrannt. Dies gilt auch für Bauteile, die am Ende ihrer Lebensphase angelangt sind, sogenannte End-Of-Life Bauteile. Carbonfaserabfälle, welche in große Mengen gleicher Qualität zu Verfügung stehen, können jedoch derzeit schon an kommerzielle Recyclingunternehmen verkauft werden. Durch einen potentiellen zweiten Lebenszyklus können carbonfaserhaltige Produkte somit eine deutliche bessere Ökobilanz erzielen und ein nachhaltiger Einsatz ermöglicht werden. Da sich Carbonfasern weder aufschmelzen lassen, noch in Chemikalien löslich sind, erscheint das Recycling zuerst einmal schwierig. Es ist aber wichtig, damit das sogenannte „schwarze Gold“ nicht zu einem unerwünschten und ungenutzten Abfallstrom der Leichtbaubranche wird [34].

Recycling im etymologischen Sinne leitet sich vom griechischen *kýklos* (Kreis) sowie dem lateinischen Präfix *re-* (zurück, wieder) ab und bedeutet so viel wie: Ein Produkt zurück in den Lebenszyklus zu bringen. Heutzutage wird dies auch mit den Begriffen Kreislaufführung oder „Cradle to Cradle“ (d.h. "Von der Wiege zur Wiege") gleichgesetzt. Eine weitere Definition des Begriffes gibt §3 Abs. 25 des deutschen Kreislaufwirtschaftsgesetzes (KrWG). Dort steht geschrieben: „Recycling im Sinne dieses Gesetzes ist jedes Verwertungsverfahren, durch das Abfälle zu Erzeugnissen, Materialien oder Stoffen entweder für den ursprünglichen Zweck oder für andere Zwecke aufbereitet werden; es schließt die Aufbereitung organischer Materialien ein, nicht aber die energetische Verwertung und die Aufbereitung zu Materialien, die für die Verwendung als Brennstoff oder zur Verfüllung bestimmt sind.“ [6]. Innerhalb dieses Gesetzes wird also nicht nur ein rohstoffliches, sondern auch ein werkstoffliches Recycling definiert.

Im Folgenden soll detaillierter auf die Gründe für das Recycling von Verbundwerkstoffen und insbesondere Carbonfasern eingegangen werden. Hierbei spielen sowohl technologischer Fortschritt, nachhaltiges Wirtschaften, Unabhängigkeit und natürlich Ressourcen- und daraus resultierende Kosteneinsparungen eine Rolle. Das Argument der Kosteneinsparung wiegt dabei am schwersten und führt unweigerlich zu einer Umsetzung des Recyclinggedankens [35]. Damit dies funktioniert, muss das Sekundärmaterial einen gewissen Gegenwert besitzen, das aufgrund seines Preis-Leistungsverhältnisses zum Kauf- bzw. Wiedereinsatz anregt. Was für Glas, Metall und Kunststoffen bereits der Fall ist, trifft für CFK leider noch nicht zu. Daher muss das Recycling heutzutage meist über extrinsische Gründe angeregt werden. Diese können politische Auflagen, ökologische Gründe oder gesellschaftliche Forderungen sein. Sie können einen sehr hohen Stellenwert haben, vor allem, wenn sie ein Unternehmen zwingen, einen gewissen Umgang mit Abfällen nachzuweisen oder eine bestimmte Recyclingquote zu erreichen. Auch das „grüne Image“ ist vielen Firmen sehr wichtig, weshalb sich heutzutage keine Firma erlauben kann, ein Produkt in den Markt zu bringen, welches negative Schlagzeilen zur Folge haben könnte.

Bei der Diskussion über das Recycling von Carbonfasern oder auch CFK sollte die gesamte (Abfall-) Wertschöpfungskette betrachtet werden, welche sich aus Abfalllogistik, Demontage, Zerkleinerung (Schredder) und schlussendlich dem eigentlichen Verwerter des Rezyklates zusammensetzt. Die Unternehmen entlang dieser Prozesskette können und werden eigene Gründe für ihr Handeln haben. Dabei ist der Schritt der Faseraufbereitung (Recycling im umgangssprachlichen Sinne) und der des Faserwiedereinsatzes nicht zwangsläufig, sogar eher selten, im selben Unternehmen angesiedelt, so dass hier unterschiedliche Unternehmen zusammenarbeiten müssen und sich ein komplexes System ergibt. Im Folgenden soll auf die wichtigsten Gründe dieser aktuell geführten Diskussion eingegangen und diese erörtert werden.

3.1 Politisch motivierte Gründe

Die Vergangenheit hat gezeigt, dass das Recyceln von Primärstoffen nur dann erfolgreich ist bzw. durchgeführt wird, wenn die verantwortlichen Unternehmen dazu verpflichtet sind (z.B. über politische Auflagen) oder wenn sie einen wirtschaftlichen Vorteil davontragen [35]. Da Zweites aktuell für CFK und Carbonfasern nicht der Fall ist (siehe Kapitel 3.2), könnte es notwendig sein, das Auflagen und Gesetzen eingeführt werden müssen. Dabei muss dieses Thema differenziert betrachtet werden, weil hier neben Herstellern und Recyclingunternehmen auch Konsumenten und weitere Parteien entlang der Wertschöpfungskette und des Lebenszyklus betroffen sind.

Viele dieser Maßnahmen werden im deutschen Abfallrecht geregelt. Dieses stellt die Gesamtheit aller Rechtsnormen für die Behandlung, den Transport, die Entsorgung und den Umgang mit Abfällen dar. Darin enthalten sind europäische Leitvorschriften, welche auf Bundesebene eingehalten werden müssen. Zu den zentralen Richtlinien im Bereich der Abfallwirtschaft zählt die Abfallrahmenrichtlinie (2008/98/EG). Sie definiert wesentliche, abfallbezogene Begrifflichkeiten und legt unter anderem eine fünfstufige Abfallhierarchie fest (mehr in Kapitel 4.2) [6].

Ein weiteres relevantes Gesetz stellt das „Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen“ - auch Kreislaufwirtschaftsgesetz genannt - dar. In diesem sind Grundsätze und Pflichten für die Erzeuger und Besitzer von Abfällen zur Vermeidung und zum Umgang mit Abfällen geregelt. Neben der oben genannten Abfallhierarchie wird hier erwähnt, dass in der Abfallwirtschaft Maßnahmen zu bevorzugen sind, welche die Umwelt und den Menschen schützen, nachhaltig sind und den Ressourcenverbrauch sowie den Emissionsausstoß im gesamten Lebenszyklus des Abfalls mit einbeziehen. Dabei hat eine Verwertung von Abfall immer Vorrang vor einer Beseitigung. Im Falle einer energetischen Verwertung kann diese einer stofflichen gleichgesetzt werden, wenn diese einen Heizwert von größer 11 MJ/kg hat (zum Vergleich: Der Brennwert von CFK ist bei etwa 32 MJ/Kg [36]). Diese Verordnungen, Verpflichtungen und Richtlinien zielen zwar nicht direkt auf die Beseitigung und Verwertung von Carbonfasern ab, geben aber einen ökologischen Richtungswechsel, hin zu einem nachhaltigeren Umgang mit Primärrohstoffen, vor.

Auf dem Kreislaufwirtschaftsgesetz beruht auch die sogenannte Altfahrzeugverordnung, welche besagt, dass „Fahrzeuge zur Personenbeförderung mit höchstens acht Sitzplätzen außer dem Fahrersitz oder Fahrzeuge zur Güterbeförderung mit einem Höchstgewicht bis zu 3,5 Tonnen“ [37] bei ihrer Beseitigung eine gewisse Recyclingquote einhalten müssen. Seit dem 1. Januar 2015 sind dies 95 % des Fahrzeugleergewichts, welche stofflich und thermisch verwertet werden müssen. 85 % müssen mindestens stofflich verwertet werden. Diese Quoten werden auf die gesamte

Fahrzeugflotte eines Unternehmens bezogen. Da der Großteil der Bauteilmasse aus metallischen Bauteilen besteht, können diese Quoten „leicht“ eingehalten werden. CFK kann jedoch, Stand heute, nicht ausreichend stofflich verwertet werden, so dass Automobilkonzerne bei der Konstruktion von Bauteilen aus CFK ein Problem mit ihrer Recyclingquote bekommen können [38]. Aktuell werden CFK-Bauteile welche der stofflichen Verwertung zugeführt werden durch die Pyrolyse thermisch behandelt, wobei der Kunststoff komplett zersetzt wird und daher der Recyclingquote nicht zugerechnet werden kann. Überprüft werden diese Quoten durch die "Gemeinsame Stelle Altfahrzeuge der Bundesländer"(GESA). Diese sammelt Daten aus Demontagebetrieben, Schredderanlagen und sonstigen verarbeitenden Unternehmen zur Verwertung von Altfahrzeugen und stellt sie der Öffentlichkeit zur Verfügung.

Auch das Deponieren von carbonfaserhaltigen Abfällen ist gesetzlich in Europa nur unter gewissen Randbedingungen erlaubt und macht auch aus ökonomischen Gründen keinen Sinn. Seit 1999 wird in der europäischen Deponierichtlinie (1999/31/EG) der Umgang mit zu deponierenden Abfällen geregelt [39]. Am 16. Juli 2009 liefen die Übergangsfristen der europäischen Deponierichtlinie (DepV) aus. Von diesem Tag an sollten alle in Europa betriebenen Deponien den gemeinsamen definierten Anforderungen genügen oder sonst stillgelegt sein. Deutschland hat dieses Ziel größtenteils schon 2005 erfüllt [40]. Diese sind vor allem für die Deponierung von End-of-Life CFK Strukturen von Bedeutung, da diese durch die Polymermatrix einen hohen Anteil an organischen Kohlenstoff (TOC-Wert) haben. Laut der DepV ist die ordnungsgemäße Entsorgung solcher Abfälle ohne Vorbehandlung nicht erlaubt. Werden die Fasern freigelegt und die organischen Bestandteile entfernt, wäre eine Deponierung jedoch grundsätzlich möglich.

Auch in der Gewerbeabfallverordnung gab es 2017 Änderungen, die eine Getrenntsammlungspflicht für die gängigste Abfallsorten sowie eine Recyclingquote von 30 m% vorsehen. Zudem gibt es eine Dokumentationspflicht sowie eine Vorbehandlungspflicht, wobei hier jedoch keine faserhaltigen Abfälle besonders berücksichtigt sind. [41]

Es ist ersichtlich, dass vor allem in Europa bereits ein starkes Gerüst aus Gesetzen besteht, welches den Umgang mit Abfall und die Einsparung von Ressourcen regelt oder zumindest Richtlinien hierfür vorgibt. Für besonders wichtige Abfallkategorien, wie z.B. Batterien und Elektrogeräte, sind sogar eigene Abfallrichtlinien entworfen worden, da hier ein besonders gefährdendes Potential erkannt wurde. Könnte dies auch auf Carbonfasern zutreffen oder könnte, wenn keine technische Lösung eingeführt wird, eine Klassifizierung von Carbonfasern als „besonders überwachungsbedürftige Abfall (§ 41 KrW-/AbfG)“ bzw. gefährlicher Abfall (§ 3 Abs. 5 KrWG) erfolgen?

3.2 Ökologisch motivierte Gründe

Sehr eng verknüpft mit den politischen sind die ökologischen Motive für das Recycling von Carbonfasern. Über unterschiedliche Gremien, Arbeitsgruppen und Institutionen werden ökologische Belange identifiziert und aufgearbeitet. Zu den prominentesten gehören in Deutschland das Umweltbundesamt und natürlich die Bundesministerien. Unterschiedliche Studien und Datenerhebungen gehen von einem sehr hohen Energiebedarf je Kilogramm hergestellte Carbonfasern aus. Abbildung 3-1 setzt dies in Relation zu anderen Materialien, die im faserverstärkten Leichtbau Anwendung finden.

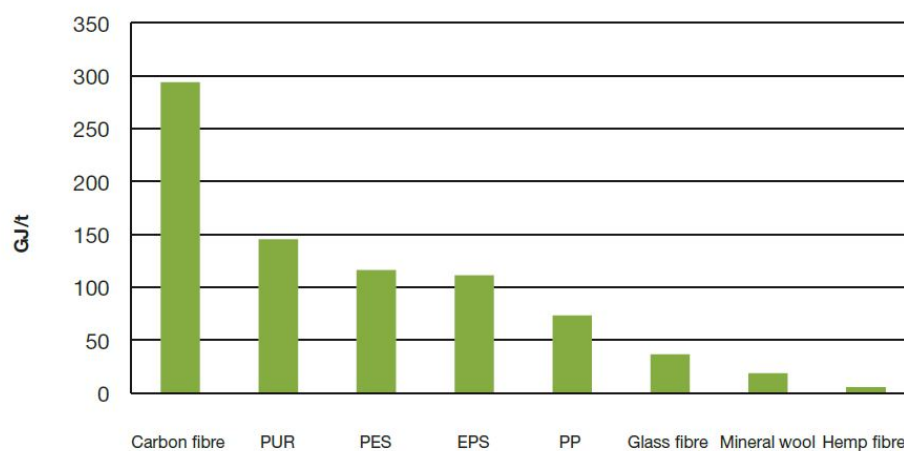


Abbildung 3-1 Primärenergiebedarf unterschiedlicher Fasern und Matrixmaterialien für Leichtbauanwendungen [3].

Auch ein Vergleich zu gängigen Rohstoffen wie Stahl lohnt sich. Für ein kg Stahl wird eine Menge von etwa 17,9 MJ/kg Sekundärenergie benötigt und ein CO₂-Ausstoß von 5,1 kg CO₂/kg angegeben. Für die Carbonfaser finden sich Werte von 326 - 582 MJ/kg Sekundärenergie und 20,68 kg CO₂/kg, was somit ein Vielfaches der Werte von Stahl für beide ökologischen Kennwerte bedeutet [31], [42, 43].

Wie bereits angesprochen, sollten Carbonfasern entweder eine lange Nutzungsphase besitzen oder über ein entsprechendes Recycling in ein „zweites Leben“ überführt werden, damit der Einsatz ökologisch betrachtet einen positiven sogenannten „Carbon Footprint“ besitzt. Dass eine stoffliche Wiederverwertung der Carbonfaser dabei helfen kann, die schlechte Ausgangssituation der Carbonfaser zu ändern, ist offensichtlich. Abbildung 3-2 zeigt ein Einsparpotential von 84 % der CO₂-Emissionen beim Einsatz von recycelten Carbonfasern (rCF) im Vergleich zu Neufasern (vCF) [4]. Voraussetzung dafür sind natürlich vergleichbare Materialkennwerte, ein Thema welches in dieser Arbeit behandelt wird.

Die Kapazitäten der Carbonfaserproduktion befinden sich derzeit bei etwa 100.000 t pro Jahr [44]. In Anbetracht gängiger Verschnitttraten von 30-50 m% stellt dies

30.000 - 50.000 t Faserabfall pro Jahr dar [32]. Hinzu kommen Ausschussteile und End-of-Life Bauteile. Der enorme Energiebedarf der Carbonfaser, kombiniert mit den hohen Abfallmengen, macht deutlich, dass ein Recycling aus ökologischen Motiven angestrebt werden muss um fossile Rohstoffe und Energiekosten einzusparen.

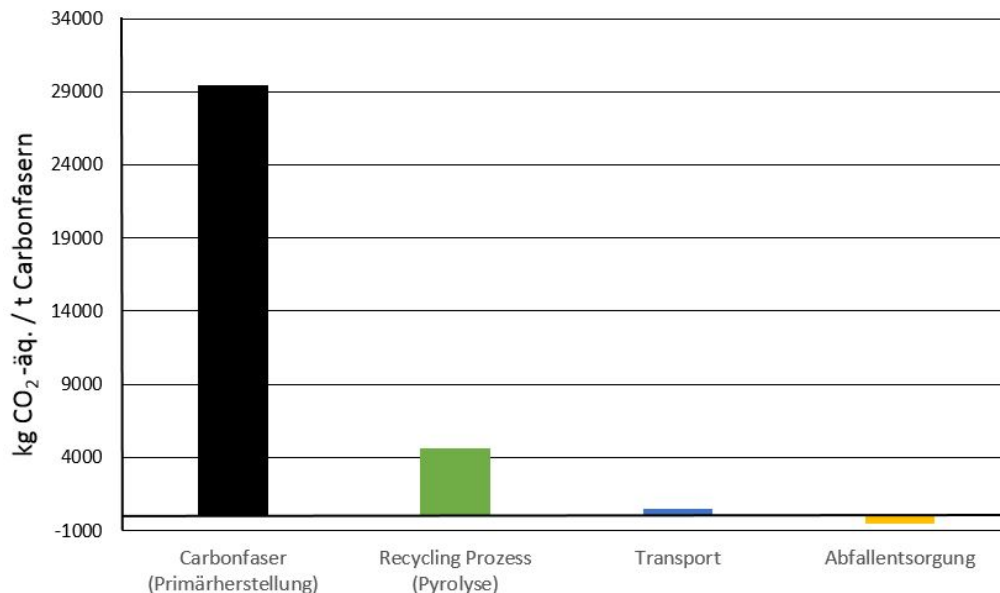


Abbildung 3-2 CO₂-Äquivalent einer pyrolytisch separierten Faser im Vergleich zur Neufaser (Graph in Anlehnung an [4]).

3.3 Ökonomisch motivierte Gründe

Noch vor 20 bis 30 Jahren lag der Preis für ein Kilogramm Carbonfasern bei 100-200 € [45]. Teilweise finden sich heute noch ähnliche Preise, dann aber für Hochmodulfasern für die Luft- und Raumfahrt. Einen günstigen Roving mit 50.000 Filamenten (50K) erhält man heute je nach Qualität und Hersteller bereits für etwa 10-20 €/kg [46]. Das Spitzencluster MAI Carbon hatte als maßgebliches Ziel die Reduktion der Kosten der Carbonfaserverarbeitung um bis zu 90 % gegenüber dem Stand von 2010 [47]. Projekte wie MAI Enviro 1.0 und 2.0 [32], [47] haben gezeigt, dass die Untergrenze für endlosfaserverstärkte CFK-Bauteile in der Großserie (300.000 Stück/Jahr) bei 17,50 €/kg-Bauteil mit optimierten Herstellungsparemtern liegt. Die Spannweite der Kosten bei einer Produktionsmenge von 5000 Teilen/Jahr hingegen liegt bei 40 €/kg bis 80 €/kg-Bauteil. Dies zeigt, dass ca. 50 % der Kosten eines CFK-Bauteils durch das Material ausgemacht werden und die anderen 50% durch folgende Prozesse.

Für die Kosten eines Bauteiles aus recycelter Faser sind nur wenige Quellen bekannt. Ein Projekt von ELG Carbon Fibre Ltd. hat gezeigt, dass Bauteilkosten

von 25 £/kg bis 40 £/kg trotz komplexer Strukturen möglich sind [48]. Je nach Qualität und Menge der angefragten Carbonfasern haben Projekte am Fraunhofer IGCV gezeigt, dass ein kg rCF zu einem Preis von 2 €/kg bis 10 €/kg eingekauft werden kann [49]. Ein kg rCF kann jedoch nicht direkt mit einem kg Neufaser verglichen werden. Hier liegt die Länge der Faser als Verteilung vor und ist eher vergleichbar mit einem kg Baumwolle oder ähnlichem (siehe Abbildung 3-3).



Abbildung 3-3 Typische Fraktion aus einer kommerziellen Charge recycelter Carbonfasern.

Der Preis der rCF muss alle durch das Recycling anfallende Prozesskosten decken. Zu diesen gehören Ausgaben für die Aufbereitung und Sortierung (Abtrennung von Störströmen) sowie ggf. die Kosten für die Entfernung der Matrix und der Schlichte. Voraussetzung für einen angemessenen Preis sind natürlich die Eigenschaften der rCF. Die durch das Recycling erzeugten Produkte werden von den Herstellerun entweder als Fasermehl, Kurz- und Langfasern oder textile Flächegebilde angeboten. Aufgrund der Einkürzung der Faserlänge können diese Fasern nicht mehr zu Geweben oder Ähnlichem verarbeitet werden wodurch auch die anisotropen Eigenschaften der Carbonfaser nicht ausgeschöpft werden können. Daher muss der günstigere Preis der rCF nicht nur die Verarbeitungsrouten, sondern auch die Reduktion der Eigenschaften kompensieren. Viele Bestrebungen von aktuellen Projekten zielen daher darauf ab, geeignete Anwendungen für diese Preis-Leistungs-Performance zu identifizieren [50]. Ein gängiges Produkt ist der Vliesstoff aus rCF, welche mit Verarbeitungskosten von 1,84 €/kg bis 4,24 €/kg moderate Kosten aufweist [51]. Mit solchen Produkten, können die noch guten Eigenschaften der recycelten Carbonfasern, kosteneffizient zu textilen Halbzeugen verarbeitet werden. Jedoch ist es nicht zwingend erforderlich, dass recycelte Fasern originäre substituieren, es können auch andere Werkstoffe, wie Flächegebilde aus vergleichsweise schweren Neuglasfasern, ersetzt werden oder sich ganz neue Anwendungen finden lassen. Sind Anwendungen für rCF gefunden, in denen auch die Sekundärfasern ihr Potential voll ausschöpfen können, wird es zu einer besseren Marktdurchdringung (Market-Pull) und einer Beschleunigung der Recyclingbewegung kommen.

3.4 Technische motivierte Gründe

Die technische Gründe für das Recycling der Carbonfasern spannen ein weites Feld von Problemen, bei der Beseitigung in Schredder- und Müllverbrennungsanlagen, bis hin zu technologischen Vorteilen, die durch den Einsatz von rCF möglich sind, auf. Beispielsweise sind homogene Vliese aus Carbonfasern in der XY-Ebene leitfähig und können somit zur Raumheizung, Stromleitung oder Abschirmung vor elektromagnetischen Wellen eingesetzt werden [52]. Trockenvliese aus rCF besitzen in der Ebene bessere mechanische Eigenschaften als Glasgewebe, bei geringerem Gewicht oder können als Permeabilitätshilfen bzw. zur Formfüllung bei dicht gepackten Aufbauten (z.B. in der Pultrusion) eingesetzt werden [53]. Es gibt vielfältige weitere Einsatzgebiete, wo Produkte aus rCF ihre Nische finden können und es technologisch Sinn macht rCF-Produkte einzusetzen.

Auf der anderen Seite werden immer mehr Probleme bei der Zerkleinerung und Entsorgung von CFK publik. So sind z.B. keine Sortiermechanismen für CFK bekannt, so dass CFK nicht aus der sogenannten Schredderleichtfraktion aussortiert werden kann und die Recyclingquoten der Zerkleinerungsbetriebe nicht mehr garantiert werden können [54]. Zusätzlich leidet die Haltbarkeit von modernen Schredderanlagen durch das Zerkleinern von CFK oder verklebt in Folge der Zerkleinerung von Prepreg-Material [54].

Ein anderer technologischer Grund ist derzeit aber viel schwerwiegender: Unabhängig von dem Gedanken des stofflichen Wiedereinsatzes werden CFK-Strukturen oder schlicht Carbonfasern immer irgendwann in Müllverbrennungsanlagen (MVA) landen. Sei dies, durch Fehleinwürfe bei der Müllsortierung, einer Dissipation von Faserresten in andere Ströme oder am Ende eines Lebenszykluses. Somit ist die endgültige Entsorgung auch nach einem Recyclingschritt und potentiellen zweiten Lebenszyklus unvermeidlich. Hier werden derzeit unterschiedliche Routen gewählt: Einsatz als Carbidersatz in der Calciumcarbidgezeugung, Deponierung, Verbrennung der Faser in MVA oder als Koksersatz in der Stahlerzeugung [5], [55].

Schon heute berichten viele Müllverbrennungsanlagen von defekten Elektrofiltern durch Carbonfaserstaub und einer Kontaminierung der regulären Müllströme. Viele Entsorger limitieren oder sperren die Annahme von CFK-Abfällen, da die Folgen für die Müllverbrennungsanlagen zu kostspielig sind [56].

Neben elektrischen Defekten aber vor allem das Fibrillieren und Schrumpfen des Faserdurchmessers infolge einer unzureichenden Verbrennung an Sauerstoff ein ernstzunehmendes Problem dar. Durch die thermische Schädigung der Faser kann der Faserdurchmesser unter $3\text{ }\mu\text{m}$ sinken wodurch die Fasern nach WHO-Kriterien lungengängig sind [5], [57]. Diese sogenannten WHO-Fasern verbleiben in der Schlacke der Verbrennungsanlagen und gefährden somit die Mitarbeiter der Recyclingunternehmen. Jeder Stoff benötigt für seine optimale Verbrennung einen gewissen Anteil

an Sauerstoff und eine bestimmte Prozesstemperatur. Moderne Müllverbrennungsanlagen sind nicht darauf ausgelegt Verbundwerkstoffe zu verbrennen, so dass deren Sauerstoffzufuhr hier nicht optimal ist und der Wirkungsgrad der Anlage sinkt.



Abbildung 3-4 Carbonfasern aus der Müllverbrennung (rechts) und aus der Sondermüllverbrennung (links) [5].

Der zunehmende Anteil an Multi-Material oder auch hybriden Leichtbaumaterialien vergrößert diese Probleme zunehmend, berichten die Verbände und Unternehmen. Auch der Composite United e.V. hat zu diesem Thema gemeinsam mit der Forschung und Industrie bereits 2018 eine Sondertagung durchgeführt, um in einem Expertenkreis über dieses Problem zu diskutieren.

Inzwischen ist die Problematik rund um die Entsorgung von faserhaltigen Abfällen in vielen politischen Gremien angekommen und konkrete Lösungsansätze, wie gesonderte Abfallschlüssel für carbonfaserhaltige Abfälle oder eine Kennzeichnungspflicht, zeichnen sich ab. Hierzu hat die LAGA (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall) im Juli 2019 einen Bericht zur aktuellen Situation und mit unterschiedlichen Empfehlungen herausgegeben [58].

4 Technologische Grundlagen des Recyclings

4.1 Stoffkreisläufe und Abfallströme

Um die Abfallströme der Carbonfaserindustrie identifizieren zu können, ist es wichtig, die Prozesskette vom Precursor bis hin zum fertigen CFK-Produkt zu kennen. Der Stoffkreislauf der Carbonfaser beginnt mit ihrer Herstellung aus der Polyacrylnitrilfaser (PAN-Faser) über die Stabilisierung, Carbonisierung und teilweise Graphitisierung hin zur Kohlenstofffaser. Nach der Oberflächenaktivierung und Beschlichtung wird die Faser auf eine Spule gewickelt und für den Versand vorbereitet. Schon bei der Herstellung der Carbonfaser kann es zu Fehlern und somit zu Ausschuss kommen. So sind Faserschädigungen, Faserabrieb oder missorientierte Filamente des Rovings typische Fehler, die zu Ausschuss führen können. Die gleiche Art von Ausschuss entsteht bei der Weiterverarbeitung der Fasern zur Flächenware oder beim Flechten. Vor allem bei der textilen Flächenbildung, also vor allem beim Weben, gibt es immer wieder Randbeschnitte oder auch Ausschuss durch Web- oder Faserfehler. Dieser Abfall kann als trockener Faserabfall klassifiziert werden. Neben der Faserverarbeitung zu Halbzeugen gibt es die Möglichkeit der Imprägnierung von Rovings zu sogenannten vorimprägnierten Faserhalbzeugen in Form von Tow-Pregs oder Prepregs (mit einer thermoplastischen Matrix auch oft Tapes genannt). Auch hier führen Qualitätskriterien in der Herstellung zu einem gewissen Aufkommen von Ausschuss. Zu diesen Kriterien zählt ein inhomogener Polymerauftrag, Gassen, missorientierte Fasern, Dreher, eine schlechte Spreizung, unvollständige Konsolidierung etc..

In den letzten Jahren hat sich eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Herstellung von Bauteilen aus Rovings, textilen Flächen oder Prepregs entwickelt. Diese Verfahren sind teilweise so unterschiedlich, dass eine genaue Klassifizierung von Abfällen nicht möglich oder sinnvoll ist. Die meisten etablierten Prozesse nutzen textile oder Prepreg-Flächenware, formen diese zu sogenannten "Preforms" und beschneiden dann die übrig gebliebenen Flächen. Ein üblicher Mittelwert der Verschnitttrate ist 40 %, wobei diese in Abhängigkeit der Komplexität und Stückzahl des Bauteils stark schwankt [32]. Deutlich weniger Verschnitt tritt bei sogenannten endkonturnahen Verfahren (eng. „near-net-shape-Verfahren“) auf, welche nur noch Verschnitttraten von 2-10 % haben [32].

Aus dieser Auflistung ergeben sich also zwei Abfallströme: Trockener Faserabfall, teilweise mit Binderfäden oder Nähfäden kontaminiert und Prepregabfall, welcher bereits mit einem Matrixsystem versehen ist, jedoch noch nicht zu einem Bauteil geformt wurde.

Nach den genannten ersten Prozessschritten erfolgt das Konsolidieren durch Pressen, Infusionieren oder ein Autoklav-Verfahren. Hier werden die finalen Bauteile erzeugt. Durch eine Vielzahl möglicher Prozessfehler (Dry-Spots, schlechte Maßhaltigkeit, Faserverschiebungen, Gaps, Poren, Gassen etc.) kann es auch hier zum Ausschuss von konsolidierten Teilen kommen. Dieser Abfall definiert die dritte Art von CFK-Abfällen, den konsolidierten Abfall. Zu dieser Kategorie werden häufig auch die sogenannten End-Of-Life Abfälle gezählt, also Abfälle von CFK-Bauteilen, welche am Ende ihres Lebenszyklus entstehen. Abschließend soll noch der pulverförmige Abfall erwähnt werden, welcher beim Besäumen der Bauteile durch Fräs- und Bohrprozesse entstehen kann. Verglichen mit den anderen carbonfaserhaltigen Abfallmengen ist dieser jedoch in seiner Menge vernachlässigbar.

Es ist ersichtlich, dass es nicht „den einen CFK-Abfall“ gibt und folglich die Lösung für das Recycling von CFK ebenso vielseitig zu sein hat. So muss für jeden Abfallstrom und jede Firma eine individuelle Lösung erarbeitet werden. Wird die steigende Materialvielfalt (Faser- und Polymerarten) mit in Betracht gezogen, so werden die Herausforderungen an einen hochwertigen Recyclingprozess noch größer. Während z.B. trockener Verschnitt lediglich geschnitten werden muss, um es wieder als Sekundärmaterial zur Verfügung zu stehen, müssen imprägnierte Abfälle zuerst von ihrer Matrix getrennt werden. Dieser Schritt wird Faserfreilegung oder auch Faser-Matrix-Separation genannt. Für beide Materialien zielt der Verwertungsschritt auf den Wiedereinsatz der Faser ab. Dieses Vorgehen wird als stoffliche Verwertung bezeichnet. Wird die Matrix oder auch die Faser zur Wärmeerzeugung genutzt, so wird dies thermische oder energetische Verwertung genannt. Im umgangssprachlichen Sinn wird der Begriff Recycling oft mit all diesen Verwertungswegen gleichgesetzt, sollte jedoch eher als Überbegriff und rechtlicher Begriffsdefinition betrachtet werden [6].

4.2 Stoffliche Verwertung von Carbonfasern

Wird ein Stoff als Abfall, Müll oder Sekundärrohstoff identifiziert, so ist eine Diskussion über seine Verwertung unabdingbar. Diese Fragestellung sollte mit einem möglichst ökologischen und ökonomischen Benefit verbunden sein und ist natürlich immer von den Möglichkeiten und dem Material abhängig. Eine grundsätzliche Vorgehensweise wurde von der Bundesregierung wie bereits erwähnt im Kreislaufwirtschaftsgesetz festgeschrieben [6]. Dort werden unter Teil 2, Abschnitt 1 §6

die „Grundsätze der Abfallvermeidung und Abfallbewirtschaftung“ rechtlich vorgegeben. Ein Resultat dieser Grundsätze sind die sogenannte Abfallhierarchie, dargestellt in Abbildung 4-1. Ausgehend von dieser Reihenfolge soll die Maßnahme bevorzugt werden, welche dem Schutz von Mensch und Tier am dienlichsten ist und dem Nachhaltigkeitsprinzip am ehesten nachkommt. Dazu ist der gesamte Lebenszyklus des Abfalls zu betrachten und somit auch alle entstehenden Emissionen, die Schonung von Ressourcen, die einzusetzende oder gewinnende Energie und die Anreicherung von Schadstoffen.



Abbildung 4-1 Abfallhierarchie, definiert im Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) [6].

Diese Hierarchie trifft auch auf carbonfaserhaltige Produkte und Abfälle zu. Dazu muss unterschieden werden, in welcher Form die Sekundärfaser vorliegt. Ist diese bereits mit einem Harz imprägniert bzw. konsolidiert oder handelt es sich um trockene Verschnittreste aus der Produktion? Allem übergeordnet steht die Abfallvermeidung. Nach diesem Prinzip arbeitet die CFK-Industrie schon seit langem. Verschnitttraten werden reduziert, Ausschuss minimiert und nur so viel Material genutzt wie für die Anwendung benötigt wird. All diese Maßnahmen entsprechen logischen ökonomischen und ökologischen Gedanken und werden im Sinne des Leichtbauansatzes bereits bei der Produkt- und Produktionsplanung berücksichtigt und kontinuierlich verbessert. Die direkte Wiederverwendung von Sekundärcarbonfasern gestaltet sich hingegen schwierig, da ohne einen zusätzlichen Aufbereitungsschritt eine erneute Nutzung von rCF nicht möglich ist. Eine weitaus größere Bedeutung besitzt die Stufe "Recycling durch stoffliche Verwertung". Dies impliziert die Aufbereitung eines Werkstoffs und somit auch die Verarbeitung der Fasern oder Polymere zu neuen Produkten. Hierbei kann in eine rohstoffliche und werkstoffliche Verwertung unterschieden werden. Diese Begrifflichkeiten finden sich auch im Bereich des Kunststoffrecyclings wieder. Ein rohstoffliches Recycling impliziert hier

eine Weiterverarbeitung der Monomere zu neuen Kunststoffen. Beim werkstofflichen Recycling werden hingegen Kunststoffprodukte direkt zu neuen Produkten verarbeitet, indem sie beispielsweise geschmolzen und umgeformt werden. Diese Herangehensweise könnte auf CFK übertragen werden. Ein werkstoffliches Recycling bedeutet dann die Verwertung eines CFK-Werkstoffes zu einem neuen CFK-Produkt, ohne den Zwischenschritt der Rohstoffaufbereitung wie beispielsweise der Faser-Matrix-Separation. Ein Beispiel wäre z.B. das Schreddern und Spritzgießen eines thermoplastischen CFK-Bauteils. Hierbei kommt es oft zu einem Downcycling, d.h. einer Verringerung der Eigenschaften. Dies kann hier z.B. die Faserlänge, die mechanische Performance oder das Molekulargewicht sein. Beim rohstofflichen Recycling hingegen, sollten die Partitionen in einem Bauteil möglichst sortenrein aufgeschlossen werden. Zu diesen zählen Fasern, Harze, Füller, Funktionselemente etc., welche in einem ersten Schritt voneinander getrennt werden und anschließend in einem geeigneten Recyclingverfahren verwertet werden müssen. In einem Zeitalter der steigenden Komplexität bei der Konstruktion von Bauteilen durch Integral- und Multi-Material-Bauweisen wird dies jedoch immer schwieriger. Hier setzen ganz neue Konzepte wie Design to Recycle, Debonding on Demand oder Cradle to Cradle an, die es ermöglichen sollen, auch in einer Welt der hybriden Werkstoffkonzepte geeignete nachhaltige Recyclingmöglichkeiten zu schaffen.

4.3 Die Faser-Matrix-Separation

Zur Trennung der Faser aus einem Verbundwerkstoff haben sich eine Vielzahl von Verfahren entwickelt. Hier seien unter anderem chemischen Verfahren wie die Solvolyse mit über- und subkritischen Fluiden, die Dilution und die Hydrierung genannt [59]. Diese Verfahren haben ihren Vorteil gegenüber den thermischen Verfahren, dass es möglich ist auch die Matrix wiederzugewinnen und somit eine höhere Recyclingquote zu erreichen. Allerdings sind diese Verfahren durch die Anlagentechnik und Großserientauglichkeit heute noch limitiert. Auch exotischere Verfahren wie die elektrodynamische und elektrohydraulische Fragmentierung sowie der Mikrowellenpyrolyse werden derzeit an unterschiedlichen Orten weiter erforscht [60, 61]. Zu den am meisten eingesetzten und kommerziellen Verfahren gehören die thermischen Verfahren der Pyrolyse und Oxidation (inkl. Wirbelschichtoxidation (eng.: Fluidized Bed)). Ein möglichst ganzheitlicher Überblick über die möglichen carbonfaserhaltigen Materialien nach ihrer Lebensphase und der möglichen Verfahren zur Aufbereitung wird in Abbildung 4-2 gegeben.

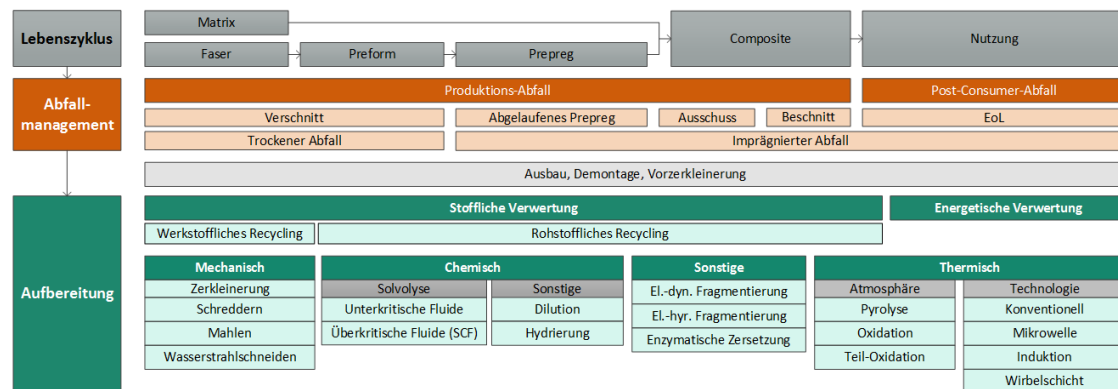


Abbildung 4-2 Übersicht und Untergliederung von CF-Abfallarten sowie bekannte Verfahren zur Aufbereitung und Behandlung.

4.4 Pyrolyse und Oxidation

Unter dem Begriff des Recyclingverfahrens „Pyrolyse“ ist sehr oft auch eine Oxidation gemeint, welche einen Kunststoff bzw. den Kohlenstoff in einer oxidativen Atmosphäre zersetzt, anstelle die Polymerketten in einer inerten Atmosphäre zu degradieren. Durch diese Oxidation können jedoch auch Teile der Faser oxidiert werden (siehe Kapitel 4.4.3). In dieser Arbeit werden die beiden Definitionen der thermischen Behandlung in ihrem eigentlichen Sinn eingesetzt. Eine Pyrolyse ist hierbei eine thermische aktivierte Spaltung organischer Verbindungen durch das Einbringen von Wärme in einer inerten, d.h. sauerstoffarmen Umgebung. Das sogenannte Verbrennungsluftverhältnis λ ist folglich 0. Ab einem Wert $\lambda > 0$ spricht man von einer Oxidation oder auch partiellen Oxidation. Da auch in einem Brennstoff (wie auch CFK) Sauerstoff enthalten ist, können beide Prozesse nur schwer voneinander abgegrenzt werden. Ein weiteres Synonym, das in diesem Kontext gerne genutzt wird, ist die Verschwelung. Sie bezeichnet eine unvollständige Verbrennung und kann daher als Synonym für pyrolyseähnliche Prozesse mit geringem Sauerstoffgehalt verwendet werden (auch partielle Oxidation genannt).

Bei der Pyrolyse bzw. Oxidation kommt es zu einer Vergasung der polymeren festen Phase durch Degradation der Ketten (Reduktion) oder einer Oxidation der Polymerketten. Diese thermochemische Umwandlung führt ebenfalls zur Bildung von flüssigen und festen Stoffen, welche in einem späteren Temperaturintervall ebenfalls vergasen können. Die entstehenden Flüssigkeiten werden Pyrolyseöle genannt, da sie meist eine ölgleiche Konsistenz besitzen. Der Anteil dieser Stoffe ist dabei stark von den Bedingungen der thermischen Behandlung (Druck, Temperatur, Zeit und Gaszusammensetzung) abhängig. So können bei einer langsamen Erhitzung bis zu 81 % Pyrolysegas und nur 14 % feste Stoffe, respektive 5 % Pyrolyseöl entstehen. Bei einer schnelleren Prozessführung der Anteil am Pyrolyseöl auf bis zu 75 % erhöht werden kann [62–64]. Ein zusätzlicher Sauerstoffanteil erhöht den Anteil der

Gasphase durch Oxidation der Öle und Kokse. Je nach Polymertyp kann neben den entstehenden Gasen und Ölen auch ein poröser Rest an Koks oder Asche zurückbleiben.

Durch diese Prozesse können Carbonfaser von der Matrix getrennt und eine recycelte Sekundärfaser wiedergewonnen werden, die Matrix wird während des Prozesses vergast und in einem Nachverbrennungsschritt verbrannt. Abhängig vom Faservolumengehalt und des Kunststofftyps besitzt CFK einen Heizwert von etwa 30 MJ/kg [65], was zum größten Teil auf den polymeren Anteil zurückzuführen ist. Somit kann aus der polymeren Phase ein gewisser Teil der inhärenten Energie des CFK zurückgewonnen werden und der Pyrolyseprozess autark betrieben werden. Ein weiterer Vorteil dieses Prozesses ist, dass er für alle Arten von CFK-Abfall geeignet ist, da alle polymeren Anteile zersetzt werden können. Somit ist dieser Prozess ein vergleichsweise einfacher Weg, um die Carbonfasern aus dem Verbund zu lösen und wiederzugewinnen. Im Hinblick auf die Recyclingquote ist das Verfahren allerdings nur bedingt geeignet, weil durch das Verfahren lediglich die Faserstofflich verwertet werden kann und die Quote somit in Höhe des Faservolumengehaltes liegt.

Sind die Fasern von der Matrix getrennt, so können sie zu neuen Halbzeugen verarbeitet werden. Vor allem im Bereich der textilen Verarbeitung haben sich hier in den letzten Jahren sehr viele Möglichkeiten aufgetan. Es herrscht ein regelrechter „Boom“ im Bereich der textilen Weiterverarbeitung von rCF – Nassvliese, Trockenvliese, Garne, FIM, Airlay und viele weitere Techniken sind nur einige der Möglichkeiten der Prozessierung von rCF, wobei sich diese Materialien noch am Markt behaupten müssen [48, 66, 67].

Unterschiedliche Firmen arbeiten in Zwischenzeit im Bereich des Recycling von Carbonfasern. Vor allem in den letzten 10 Jahren hat sich hier besonders viel getan und viele Firmen wurden gegründet oder haben sich vergrößert. Eine Übersicht der aktiven Firmen ist in Tabelle 4-1 zu sehen. Außerdem existieren einige kleinere Firmen, Ausgründungen oder Forschungseinrichtungen die eine Pilot-Plant-Pyrolyse betrieben aber nicht gänzlich erfasst werden können.

Eines der größten Recyclingunternehmen der Carbonfaserbranche ist derzeit ELG Carbon Fibres Ltd. (im Folgenden ELG genannt), ein englisches Unternehmen aus der Haniel Abfallentsorgungsgruppe [68]. ELG besitzt seit 2011 eine Anlage zum Recycling von Kohlenstofffasern in Coseley (England). Dort werden jedes Jahr nach eigenen Angaben 2.000 - 2.500 to CF(K) in Anlehnung an die von ELG patentierten Pyrolyse recycelt [69, 70]. 2018 wurden 25 % von ELG Carbon Fibre Ltd. durch Mitsubishi Cooperation aufgekauft, was das Interesse der Faserhersteller am Recycling von CF verdeutlicht. Auch in Deutschland befindet sich mit der CarboNXT GmbH ein großes Recyclingunternehmen für CFK. Dieses Unternehmen gehört zur Karl Mayer AG und behandelte nach eigenen Angaben 1.500 to CFK

thermisch pro Jahr [71]. Auch CarboNXT besitzt ein Patent für die Behandlung von Carbonfasern [72]. Eine weitere Firma, die sich dem Thema gewidmet hat, ist die Procotex Belgium SA, welche sich mit der Übernahme der französischen Firma Apply Carbon im Jahr 2011 den Zugang zur Zerkleinerung von CF gesichert hat und laut eigenen Angaben über 3.000 Jahrestonnen CFK in Europa recycelt [73]. Hier gilt es zu beachten, dass die Firma Procotex ausschließlich trocknen Abfall weiterbehandelt und keine EoL oder Prepregabfälle behandelt. Im Jahr 2008 wurde die Carbon Conversion Inc. in Salt Lake (USA) gegründet [74]. 8 Jahre später, im Jahr 2016 hat Hexcel 10 % des amerikanischen Unternehmens aufgekauft, um seine Wertschöpfungskette auch im Bereich der Sekundärfasern zu vergrößern. Des Weiteren wurden im Jahr 2006 die Carbon Fiber Recycle Industry Co. Ltd. gegründet, welche den japanischen Markt mit rCF bedienen möchte. Auch diese baut ihre Kapazitäten aus und besitzt derzeit eine Kapazität von 2.000 to/Jahr [75].

Tabelle 4-1 Übersicht über derzeitig aktive Firmen, die sich mit der thermischen Behandlung von carbonfaserhaltigen Abfällen auseinandersetzen. *CarboNXT 2.000 t/a rein mechanische Aufbereitung, **Procotex kein CFK, nur CF.

Firma	Land	Kapazität	Quelle
ELG Carbon Fibres Ltd Carbon Fibre Recycling Industries co.ltd.	UK	2.500 t/a	http://www.elgcf.com/
CarboNXT GmbH	Japan	2.000 t/a	https://cfri.co.jp/en/businesses/
Procotex SA	Deutschland	3.500* t/a	https://www.carbonxt.de/en/
Carbon Conversion Inc.	Belgien	3.000** t/a	https://en.procotex.com/index.php
Kaborek Recycling Carbon Fibres S.R.L.	USA	k.A.	http://www.carbonconversions.com
Japan Carbon Fibre Manufacturers Association	Italien	k.A.	http://www.karborekrcf.it
ReFiber ApS	Japan	k.A.	http://www.carbonfiber.gr.jp
Formoso Technologies Group	Dänemark	k.A.	
Synbra Technology bv	Spanien	k.A.	https://www.formosotech.com
Pyrum Innovations AG	Holland	k.A.	http://www.synbra.com
	Deutschland	k.A.	https://www.pyrum.net

Die thermische Behandlung von Carbonfasern durch eine Pyrolyse ist die erste kommerzialisierte Lösung zur Wiedergewinnung von infiltrierten Carbonfasern bzw. zur Homogenisierung unterschiedlicher Feedstocks durch das Entfernen der Schlichte. Einen großen Teil zum Fortschritt des Pyrolyseverfahrens für CFK haben die industrienahen Dissertationen von Soraia Pimenta [76] und ELG Carbon Fibres ltd. sowie Leif Ole Meyer [77] gemeinsam mit CarboNXT GmbH in den Jahren 2013 bzw. 2011 beigetragen. Im Rahmen von Vorversuchen an TGAs und Pilot-Industrieanlagen wurde demonstriert, dass durch eine kontrollierte Pyrolyse von CFK-Materialien die Matrix zersetzt und die Faser als neuen sekundären Rohstoff wiedergewonnen werden kann. Dabei kann, unter bestimmten Umständen, die Eigenschaften der Carbonfasern erhalten bleiben. Im Folgenden soll näher auf die Pyrolyse im Kontext einer Zersetzung organischer Materialien wie Polymeren und Schichten eingegangen werden.

Es sind diverse Patente registriert, welche den Pyrolyseprozess beschreiben. Zum einen die deutsche Patentschrift von CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co. KG [72]. Als Erfinder ist hier Leif Ole Meyer genannt, welcher seine Dissertation im Bereich der Pyrolyse angefertigt hat. Dieses Patent von 2010 ist vor allem dadurch gekennzeichnet, dass die freigelegte Faser nach dem Prozess mit einem speziellen Trennmittel versehen wird wodurch eine leicht zu verarbeitende Faser entsteht. Ein anderes Patent [78] der Firma Karborek S.R.L. durch den Einreicher Tomasso Cadelieri aus dem Jahr 2003 beschreibt eine Pyrolyseroute mit nachgeschalteter Behandlung der Fasern durch ein „Upgrading Gas“ d.h. einer Nachbehandlung unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre. In diesem Patent werden außerdem Kosten für das Recycling von Carbonfasern zu einem Preis der 30% der Neufaserproduktion angegeben. Auch der Marktführer ELG hat drei Patente zur Pyrolyse und Oxidation von Carbonfasern [69, 70, 79]. In diesen werden unter anderem ein zweistufiger Prozess beschrieben, bei dem die Proben in unterschiedlichen Stufen mit unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffgehalten behandelt werden.

4.4.1 Chemische Vorgänge bei der Pyrolyse

Bei der Pyrolyse von Polymeren treten unterschiedliche Phasen auf, welche im Folgenden kurz erläutert werden sollen. In der ersten Phase bis etwa 200 °C findet die Trocknung des Materials statt. Im Material entzhaltenes Wasser kann entweichen. Wird die Temperatur erhöht, zersetzen sich organische Verbindungen zu Flüssigkeiten oder Gasen. Diese Produkte werden Pyrolyseöle oder Pyrolysegase genannt. Es ist möglich, diese Stoffe abzufiltrieren und für die Energiegewinnung zu verkaufen oder sie im Prozess zur weiteren Erhitzung des Ofens zu nutzen [7]. In der dritten Phase, meist zwischen 500 °C und 1000 °C werden die Reaktionsprodukte der Pyrolyse zu festem Kohlenstoff oder auch Pyrolysekoks reduziert. Hierbei wandeln sich alle verbliebenen organische Stoffe zu Kohlenstoff um [7].

4.4.2 Chemische Vorgänge bei der Oxidation

Unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre kommt es zur Oxidation des Kohlenstoffs. Dabei kann sowohl der Pyrolysekoks wie auch die Pyrolyseöle aber auch die Carbonfaser beliebig mit dem Sauerstoff unter Oxidation reagieren. Grundlegend für diese Reaktion sind die folgenden Gleichungen:





Nach den Gleichungen 4-1 und 4-2 verbrennt fester Kohlenstoff exotherm mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid. Diese Verbrennungsreaktion ist unvollständig, weswegen noch vorhandener Kohlenstoff mit dem gebildeten Kohlenstoffdioxid gemäß folgender Gleichung reagiert:



Die Gleichung 4-3 wird als sog. Boudouard-Reaktion bezeichnet. Diese beschreibt die Verteilung zwischen Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, welche stark von der Prozesstemperatur und Druck abhängt. Je nach Temperatur liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion auf Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffmonoxid. Dieses Verhältnis zueinander ist in Abbildung 4-3 dargestellt. Bei der Pyrolyse und Oxidation von Carbonfasern werden gängiger Weise Temperaturen kleiner 600 °C eingesetzt womit die Gasprodukte eher CO₂-reich sind [7].

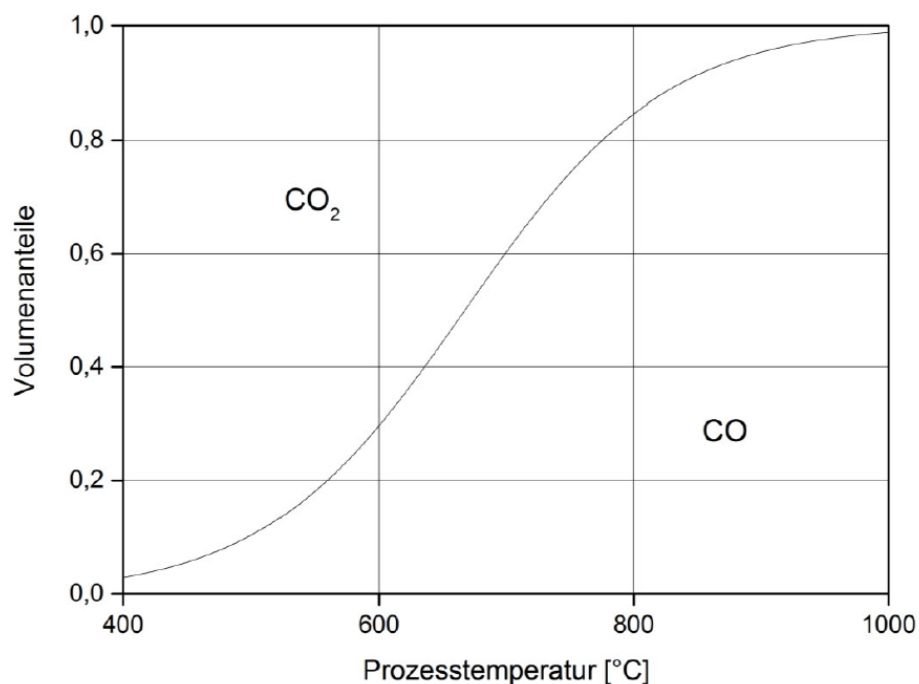


Abbildung 4-3 Darstellung des Boudouard-Gleichgewichts bei Umgebungsdruck. Gezeigt ist die temperaturabhängige Verteilung der Volumenanteile zwischen Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid. Nach [7].

4.4.3 Oxidation von Carbonfasern

Wird der Stand der Technik betrachtet, so fällt auf, dass mit der Pyrolyse ein Verfahren, ohne tiefes wissenschaftliches Verständnis bereits in die Kommerzialisierung übergegangen ist. Wie Anfangs erwähnt, ist dafür eine sehr industriennahe Forschung verantwortlich, welche es den führenden Recyclingunternehmen ELG Carbon Fibres ltd¹ und CarboNXT GmbH ermöglichte, erste wissenschaftliche Ergebnisse direkt umzusetzen.

Die ersten Erfahrungen im Bereich des thermischen Recyclings wurden in den 90er Jahren gemacht. In Japan gab es hierzu die ersten Studien zu Pyrolyse von CFK [80] und auch von R.E. Allred et al. [81] im Jahre 1996 wurden erste Ergebnisse publiziert. Diese und weiterer Ergebnisse wurden 2006 zum ersten Mal von Steve Pickering in „Recycling technologies for thermoset composite materials – current status“ zusammengefasst. Auch [82] lieferte noch einmal eine Zusammenfassung der möglichen Recyclingverfahren und erwähnte auch den hohen Brennwert, welcher in den entstehenden Pyrolyseölen und Pyrolysegasen enthalten ist. Für die flüssigen Pyrolysekondensate gab er einen kalorischen Brennwert von 30-40 MJ/kg und für die Gase einen Wert von 15-20 MJ/kg an.

Leif Ole Meyer [77] führte thermogravimetrische Versuche an einem 5x5 cm Hexply 913C/HTA Prepreg mit Epoxymatrix durch. Seine Untersuchungen ergaben eine Zersetzungstemperatur von etwa 300 °C für das gewählte EP-Harz und von 600 °C für die Oxidation der Carbonfasern. Des Weiteren wurde der Einfluss der Haltezeit und eine rCF-Festigkeitsdegradation von 96 % ermittelt. Diese Ergebnisse geben ein gutes Gefühl für die Parameterauswahl einer Pyrolyse mit anschließender Oxidation, wenn auch nur auf eine 15-20 mg Proben bezogen [77].

Mohamad Anas Nahil [63] führte eine ausgiebige Untersuchung an Phenolharzverstärkten CFK und deren Emissionen durch. Diese wurden in einer TGA und auch in einer Lab Scale Pyrolyse untersucht. Die Probenmasse betrug 5 g. Genauere Informationen über Faser und Harztyp sind nicht verfügbar. Auch er ermittelte eine optimale Harzzersetzung bei 500 °C, sowie eine vollständige Zersetzung des Pyrolysekokes nach 2 Stunden in einer 500 °C heißem Sauerstoffumgebung. Seine so thermisch behandelten Fasern wiesen eine Restfestigkeit von 93 % und eine Reststeifigkeit von 96 % auf [76].

Gleice Guevara Matielli Rodrigues [8] untersuchte gemahlene Carbonfasern mit Epoxidharz bei Temperaturen von 200-700 °C, jeweils für 3 Stunden unter Sauerstoff. Seine Versuche zeigen sehr gut, dass eine maximale Matrixabnahme bei Temperaturen um die 360-410 °C stattfinden. Auch eine Reduktion der Haltezeit auf 2 Stunden wurde untersucht und zeigt bei niedrigerem Energieverbrauch ähn-

¹Während der finalen Anfertigung dieser Arbeit wurde das Pyrolyse und Oxidation Gewerbe der ELG an die Procotex SA verkauft

liche Resultate. Bei Temperaturen über 600 °C konnte eine deutliche Zerstörung der Fasern beobachtet werden. Abbildung 4-4 zeigt eine Behandlung bei 700 °C für 1 Stunde in einer Sauerstoffatmosphäre. Auf allen Bildern ist eine Zerstörung der Fasern zu erkennen. Neben mikroskopischen Löchern, dem sogenannten Pitting, ist auch das makroskopische Auseinanderbrechen der inneren Struktur zu erkennen.

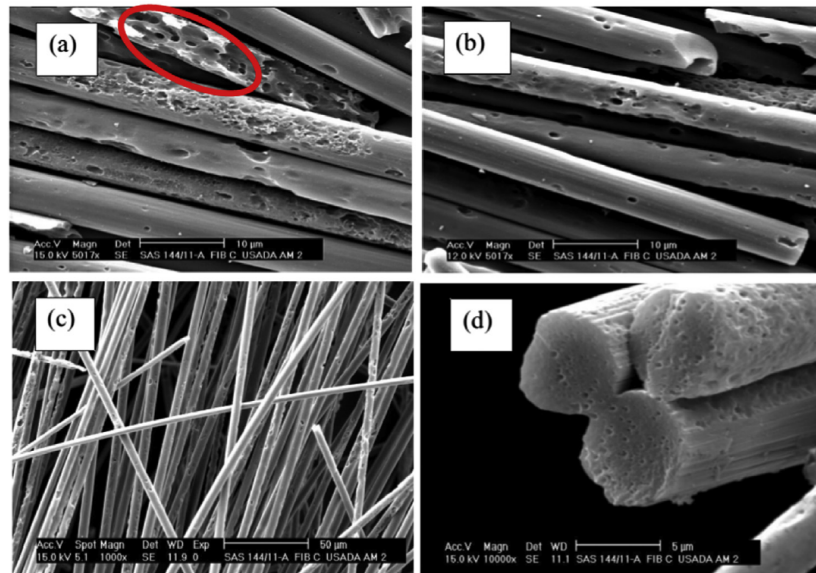


Abbildung 4-4 REM-Darstellung einer bei 700 °C für eine Stunde oxidierte Carbonfaser [8].

In der Arbeit von Jie Yang [83] wurde zum ersten Mal der Sauerstoffgehalt im Ofen verändert, um dessen Einfluss zu ermitteln. Yang nutze hierfür eine Quarzglasröhre mit einem Probenvolumen von ca. 1 g CFK. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass Fasern bei kleinen Sauerstoffgehalten im Bereich 5 % bis 10 % geringe Änderungen der Faserfestigkeit aufzeigen, jedoch bei 20 % eine deutlich erhöhte Faserfestigkeit festgestellt werden kann. Des Weiteren nimmt der Anteil an Sauerstoff auf der Faseroberfläche und der Anteil der Carboxygruppen bei einer oxidativen Behandlung deutlich zu. Aus der originären Epoxidmatrix ergeben sich durch die thermische Behandlung vor allem Bisphenol A und Amine als Pyrolyseöl. Als Pyrolysegas entsteht hauptsächlich Wasserstoff, Carbonmonoxid und Methan.

Im Vergleich zur Untersuchung an infiltrierten CFK, gibt es nur unzureichende Studien zur thermischen Behandlung von trockenen Faserabfällen. Der entscheidende Unterschied ist hier, dass keine Polymer- oder Koksschicht die Fasern vor der oxidativen Zersetzung schützen kann und somit die Faser ungeschützt schneller degradiert. Da aber moderne Fertigungsverfahren im Mittel 30-40 % Verschnitt produzieren [32], wird deutlich, dass, dieser Abfallstrom deutlich größer als EoL oder CFK-Ausschuss ist. Daher ist es nötig, dass systematische Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt werden um auch diesen Abfallstrom effizient zu recyceln.

4.4.4 Einfluss der Nutzung von recycelten Carbonfasern in CFK

Joung-Man Park et al. [84] beschäftigte sich in seiner Publikation mit dem Einfluss der thermischen Behandlung sowohl auf die Eigenschaften der Carbonfaser, als auch auf die Eigenschaften des Verbundes aus rCF. Hierfür wurden CFK-Chips mit einer Epoxymatrix in einem kleinen Muffelofen pyrolysiert und oxidiert und in einem weiteren Schritt wieder in einem kleinen prozentualen Anteil einer Phenolharzmatrix beigemischt. Das Ergebnis war, dass sowohl die Zug- und Druck aber auch die Impact-Eigenschaften trotz eines Restkoksgehaltes auf der Faser besser waren als die Werte mit beigemischter Neufaser. Als Grund wurde eine verbesserte Anbindung der vermeintlich aktivierten Oberfläche oder des Kokes im Vergleich zum vermeintlich ungeeigneten Sizing genannt. Zu einem ähnlichen Resultat kam Antonio Greco et al. [85]. Er berichtete von einer erhöhten interlaminaren scheinbaren Scherfestigkeit (ILSS) der thermisch separierten Fasern verglichen mit Neufasercompositen um bis zu 40% (getestet durch den Fragmentation Test). Als Gründe gab er eine sowohl physikalische Effekte wie eine höhere Faserrauigkeit, aber auch chemische Effekte wie eine Modifikation der Oberflächenzusammensetzung an. In der Tat konnte in seinen Arbeiten ein erhöhter Sauerstoffgehalt an der Oberfläche nach einer 90-minütigen Behandlung unter 450 °C und 600 °C gemessen werden. Ein gegenläufiges Resultat lieferte Guozhan Jiang [86], dessen von ELG recycelte Fasern keinen erhöhten Sauerstoffgehalt an der Oberfläche aufzeigen. XPS Untersuchungen ergaben ganz klare Unterschiede zu Neufasern, vor allem eine starke Zunahme von aromatischen Graphitstrukturen mit steigender Behandlungstemperatur. Des Weiteren beobachtete er eine Abnahme der reaktiven Gruppen (Carbonyl- und Carboxygruppen) durch die oxidative Nachbehandlung der Carbonfasern. Die Anbindung an EP wurde somit um 22 % verringert, während die Anbindung an das unpolare PP auf einem gleichen Niveau blieb. Die Interfacial Shear Strength ermittelte er mittels des Micro-Droplet Test.

Dass durch den Einsatz von rCF auch reduzierte Verbundeigenschaften erreicht werden können, wurde ebenfalls von James Meredith et al. [87] gezeigt. Dort zeigten die Zugeigenschaften ein Defizit von 27 %, die Biegefestigkeit 23 % und die ILSS 26 % verglichen mit Neufasercomposites. Die Steifigkeit hingegen zeigt in allen drei Lastfällen lediglich ein Abfall von maximal 10 % was auf ein nicht anbindungsdominiertes Versagen schließen lässt. Meredith hatte ein Prepregmaterial als Rollenware von der Firma ELG recyceln lassen und anschließend im Vakuumsack infiltriert. Somit sind diese Ergebnisse mitunter die ersten mechanischen Kennwerte, die an makroskopischen Proben ermittelt wurden.

Eine eindeutige Meinung über den Einfluss von recycelten Fasern auf die Eigenschaften von neuen Faserverbundbauteilen lässt sich also nicht finden und ist daher auch Teil dieser Arbeit.

4.5 Prüfverfahren zur Bestimmung der Faser-Matrix Haftung

Neben den Eigenschaften der Einzelfaser spielt die Faser-Matrix Haftung (im Folgenden FMH genannt) eine entscheidende Rolle bei der Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Verbundwerkstoffen. Durch die thermische Behandlung und die somit erzeugte Veränderung der Faseroberfläche [8, 64, 83, 88] ist zu erwarten, dass sich Grenzflächeneigenschaften und somit auch die Faser-Matrix Haftung ändern können. Aus diesem Grund erfolgt in dieser Arbeit nicht nur eine mechanische Untersuchung der thermisch behandelten Einzelfasern, sondern es wird auch eine Untersuchung der Grenzflächenscherfestigkeit τ angestrebt, welche für die Haftung der Faser zur Matrix essentiell ist. Diese FMH kann über unterschiedliche Verfahren, sowohl mikromechanisch, als auch makromechanisch bestimmt. Makromechanische Verfahren mitteln dabei die Effekte über das getestete Volumen, während mikromechanische Verfahren die Effekte auf Einzelfaserniveau auflösen können. Um den Einfluss der Oxidation der Carbonfaseroberfläche auf die Anhaftung an die Matrix zu untersuchen, wird in dieser Arbeit der Faser Pull-Out Test eingesetzt. Zu diesem Zweck hat die Firma Textechno Herbert Stein und Co KG (im folgenden „Textechno“) den FIMATEST, ein industriell nutzbares Messgerät zur schnellen Bestimmung der Faser-Matrix Haftung, entwickelt.

Für die makromechanische Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit werden in dieser Arbeit der Kurzbiegeversuch, nach DIN EN 2563 zur Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit (kurz ILSS Test), der Iosipescu-Versuch (ASTM D 5379) oder der Picture-Frame Test mittels Schubrahmen (DIN SPEC 4885) angewandt [89]. Während diese makromechanischen Verfahren für Faser-verbundkunststoffe gut dokumentiert und teilweise standardisiert sind, lassen sich mikromechanische Prüfverfahren an einzelnen Fasern bisher nur als Einzellösungen, v.a. im universitären Umfeld wiederfinden [90–95]. Als populäre Vertreter sind hier der Micro-Droplet Test, der Push-Out Test, der Fragmentation Test und der Pull-Out Test zu nennen. Makromechanische Testmethoden der FMH haben das Problem, dass die gemessenen Werte nicht nur durch die zu bestimmende Grenzflächenscherfestigkeit, sondern auch durch eine Vielzahl anderer Einflussgrößen wie Faserorientierungen, Faservolumengehalt oder den Wasser- und Porengehalt beeinflusst werden. Aus diesem Grund ist für die genaue Bewertung der FMH ein mikromechanisches Verfahren zu bevorzugen, da hier nur wenige Einflussgrößen eine Rolle spielen. Die genannten Größen lassen sich während der Probenpräparation gut kontrollieren und der Einfluss dieser auf die Auswertung eliminieren. Es ergibt sich somit eine unmittelbare, reproduzierbare und vergleichbare Messung der FMH.

Der Pull-Out Test bietet gegenüber den anderen mikromechanischen Versuchen den Vorteil, dass er sich für alle Arten von Verstärkungsfasern und Matrixsystemen (mit Ausnahme keramischer Matrizen) eignet und seine Interpretation in der Literatur wohl erforscht und dokumentiert ist [96–101]. Zudem benötigt der Test keine aufwendige mikroskopische Bildgebung, die eine wesentliche Komplikation bei den anderen mikromechanischen Verfahren darstellt.

Zu Beginn sollen die bekanntesten mikromechanischen Tests kurz und anschließend der Pull-Out Test detailliert beschrieben werden, um den Stand der Technik darzulegen. Dabei wird vor allem auf das von TEXTTECHNO entwickelte Gerät FIMATEST bestehend aus FAVIMAT+ und FIMABOND eingegangen. Generell gilt für die Bestimmung der Scherfestigkeit der Zusammenhang aus der gemessenen Maximalkraft F_{max} bezogen auf die von der Matrix umschlossenen Fläche der Faser zur Bestimmung der Scherfestigkeit. Diese Mantelfläche wird über den Durchmesser der Faser d_f und die Einbettlänge l_e errechnet. Dieser Kennwert wird scheinbare Grenzflächenscherfestigkeit genannt und mit dem Kürzel τ_{app} und durch Formel 4-4 beschrieben.

$$\tau_{app} = \frac{F_{max}}{\pi \cdot d_f \cdot l_e} \quad (4-4)$$

4.5.1 Einzelfaser Push-Out Test

Beim Push-Out Test wird im Gegensatz zu den anderen mikromechanischen Verfahren eine dünne, polierte Probe eines unidirektionalen Verbundwerkstoffes verwendet. Dies hat den Vorteil, dass hier ein real gefertigtes Material als Probe genutzt werden kann und keine generische Probe imprägniert werden muss. Dabei werden unter einem Mikroskop einzelne Fasern mittels eines Mikroindenter aus der polierten Probe ausgedrückt (Push-Out). Mit der dafür notwendigen Kraft F_{max} , bezogen auf die der eingebettete Mantelfläche A kann die Scherfestigkeit analog zu Formel 4-4 bestimmt werden [9, 102]. Die Prüfmethode und Versuchsdurchführung ist schematisch in Abbildung 4-5 dargestellt. Nachteile dieser Messung sind die zeintensive Herstellung der dünnen Prüfplatte und die großen Schwankungen durch eine schlechte oder nicht gerade eingebettete Faser.

4.5.2 Micro-Droplet Test

Beim 1987 entwickelten Micro-Droplet-, auch als Micro-Bond Test bezeichnet, wird die Faser von einem Polymertropfen umschlossen und anschließend von einem Messer abgesichert, siehe Abbildung 4-6. Der Faserdurchmesser und die Einbetttiefe werden über ein optisches Mikroskop bestimmt [103, 104]. Die Faserspitze wird in

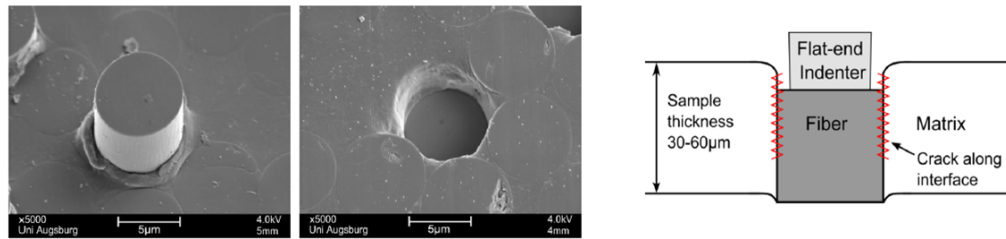


Abbildung 4-5 Darstellung einer mittels des Push-Out Test ausgedrückten Carbonfasern an der Universität Augsburg, im REM (links) und stilistisch (rechts) [9].

eine Zugmaschine eingespannt und fixiert. Die Scherkraft wird durch ein mit konstanter Geschwindigkeit bewegtes Schermesser auf den Matrixtropfen aufgebracht, wobei die Kraft-Weg-Kurve aufgezeichnet wird. Alternativ kann die Faser durch die Zugmaschine bewegt und das Messer stationär bleiben. Die Scherfestigkeit wird ebenfalls analog zu Formel 4-4 bestimmt. Vorteile dieser Prüfmethode sind u.a. die

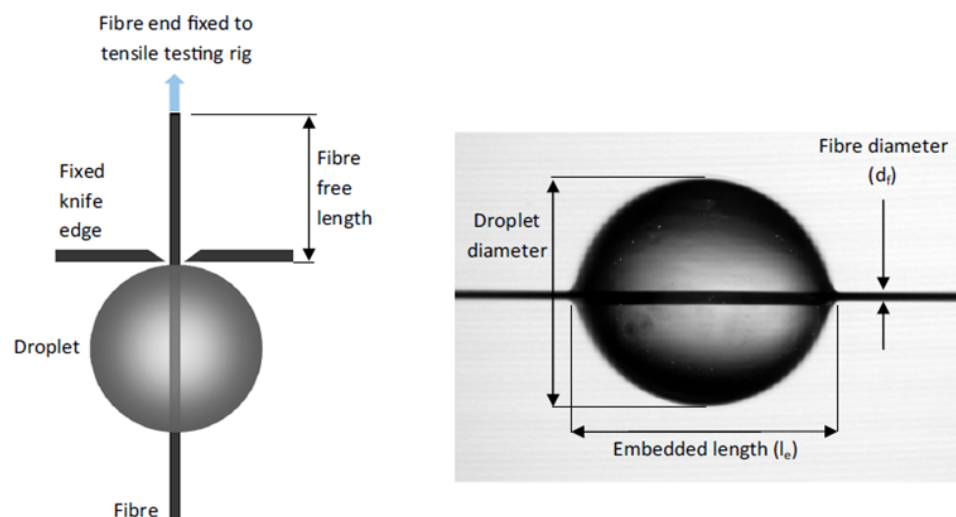


Abbildung 4-6 Darstellung des Micro-Droplet Tests in einer schematischen Darstellung (links) und unter Realbedingungen [10].

Generierung reiner Schubspannungen auf die Faser-Matrix-Grenzschicht. Jedoch ist es nicht einfach, den Abstand der Klingen zur Faser korrekt einzustellen. Eine zu enge Einstellung erzeugt Reibkräfte, welche die Faser schädigen. Des Weiteren ist eine exakte Bestimmung der Tropfenform und somit der Einbettlänge schwierig [105, 106]. Die hohe Streuung der Messung führt zu einer hohen Anzahl an benötigten Messungen. So mussten beispielsweise Ma et al. 80 und Sun et al. 100 Messungen für ein Materialsystem durchführen [107, 108].

4.5.3 Fragmentation Test

Der Fragmentation Test ist ein indirektes Verfahren zur Bestimmung der Faser-Matrix-Anbindung. Die Prüfkörper bestehen aus einer in einer Polymermatrix eingebetteten Einzelfaser. Die Form der Prüfkörper und das Prinzip der Prüfmethode sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Während der Prüfung werden die Proben in einem Zugversuch belastet. Dabei bricht die Faser in Filamente, die prozessbegleitend durch ein Lichtmikroskop untersucht werden. Die Faser bricht dabei an jenen Faserpositionen, an denen die Spannung die Zugfestigkeit überschreitet in immer kleinere Teile, bis eine kritische Faserlänge l_c erreicht wird. Ab l_c kann kein weiterer Spannungsaufbau erfolgen, da die Fragmentlänge zu kurz ist, um ausreichend Spannung auf die Fasern zu übertragen. Aufgrund der konstanten Zugbelastung herrschen während der gesamten Prüfung in der Polymermatrix konstante Scherkräfte [85, 109–111].

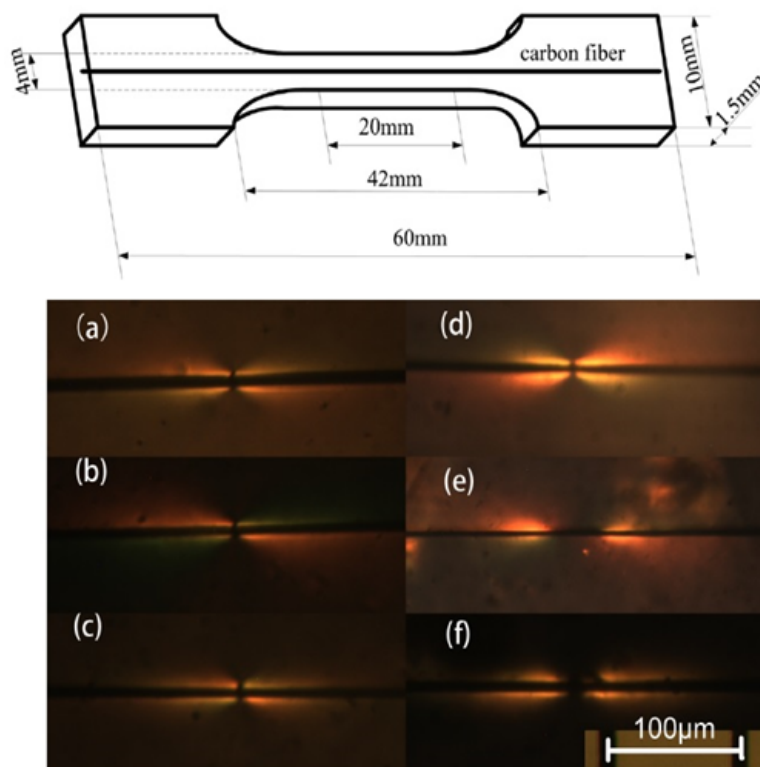


Abbildung 4-7 Darstellung des Fragmentation Tests in einer schematischen Darstellung (oben) und als Bruchanalyse (unten) [11].

Bei einer idealen Faserelastizität und Matrixplastizität, einer perfekten Grenzschichthaftung und Interfacescherfestigkeit, kann aus der Faser-Bruchspannung, dem Filamentdurchmesser d und aus der, im Fragmentationsversuch ermittelten, kritischen Faserlänge l_c die Scherfestigkeit bestimmt werden.

$$l_c = \frac{d \cdot \sigma_f}{2 \cdot \tau} \quad (4-5)$$

Zu den Vorteilen des Einzelfaser-Fragmentation Test zählt unter anderem die Vielzahl an verfügbaren Methoden, mit denen der Versagensprozess beobachtet und analysiert werden kann, wie z.B. die photoelastische Mikroskopie, die Ramanspektroskopie oder akustische Emission. Des Weiteren ist die kritische Faserlänge l_c sehr empfindlich gegenüber Veränderungen auf Ebene der Faser-Matrix Haftung und spiegelt diese wieder. Zusätzlich bildet er den Spannungstransfer in realen Composites ab. Nachteile des Einzelfaser-Fragmentation Test sind der hohe Zeitaufwand bei der Probenpräparation, dem Testen und der Datenermittlung. Ebenso sind mehrere Einzelfaserzugversuche nötig und der Spannungsverlauf in der Grenzschicht ist höchstkomplex und uneinheitlich [112]. Soll der Einzelfaser-Fragmentation Test bei nicht-transparenten Matrixsystemen durchgeführt werden erhöht sich der Aufwand noch mehr, da die Matrix vor dem Messen der Faserlängenverteilung zunächst chemisch aufgelöst oder pyrolysiert werden muss. Der Fragmentation Test eignet sich daher eher zur qualitativen Kontrollen, nicht jedoch zur Gewinnung exakter Daten [112].

4.5.4 Der Pull-Out Test

Beim Pull-Out Test wird eine Faser, die an einem Ende in eine fixierte Matrix eingebettet ist, ausgezogen und der Kraft-Weg-Verlauf aufgezeichnet. Es entsteht ein meist typischer Verlauf der Kraft über dem als Verschiebung bezeichneten Weg. Aus diesem Verlauf werden die Parameter der FMH bestimmt [Zhandarov15]. Zur Analyse wird der Pull-Out Test in vier Abschnitte unterteilt, deren Eintritte in Abbildung 4-8 durch die Buchstaben A bis D gekennzeichnet sind. Die entsprechenden Vorgänge in der Matrix sind in Abbildung 4-8 und 4-9 schematisch dargestellt. Bei relativ niedrigen Kräften 0-A bleibt die FMH zunächst intakt wobei mit steigender Kraft Faser und Matrix zunehmend gedehnt werden [101]. Ab der kritischen Ablöse-Kraft F_d (debonding Force), sichtbar an einem Knick der Kurve am Punkt A in der Abbildung, bildet sich ein Riss an der Grenzfläche aus. Je nach Einbettqualität und Meniskusbildung der Matrix kann es zu Spannungsüberhöhungen an der Oberseite des Matrixtropfens kommen und sich der Riss von dort entlang der Grenzfläche weiter in die Probe ausbreiten. Dieser breitet sich bei weiterer Verschiebung entlang der eingebetteten Faser aus (A-B), wobei in diesem Prozess Reibungskräfte zwischen dem bereits abgelösten Faserstück und der Matrix auftreten. Diese Reibungskräfte überlagern sich mit den Adhäsionskräften aus den Regionen mit immer noch intakter FMH, sodass die registrierte Kraft weiter ansteigt, bis bei Erreichen der maximalen Kraft. Im weiteren Verlauf fällt die Kraft auf einen

Wert F_b ab (B-C), der nur noch der Reibungskraft entspricht. Die Reibung nimmt bis zum endgültigen Auszug der Faser aus der Matrix stetig ab (C-D), sodass sich die eingebettete Faserlänge l_e mit dem Erreichen der Kraft null direkt aus den Messdaten – ohne weitere mikroskopische Darstellung – ergibt [12].

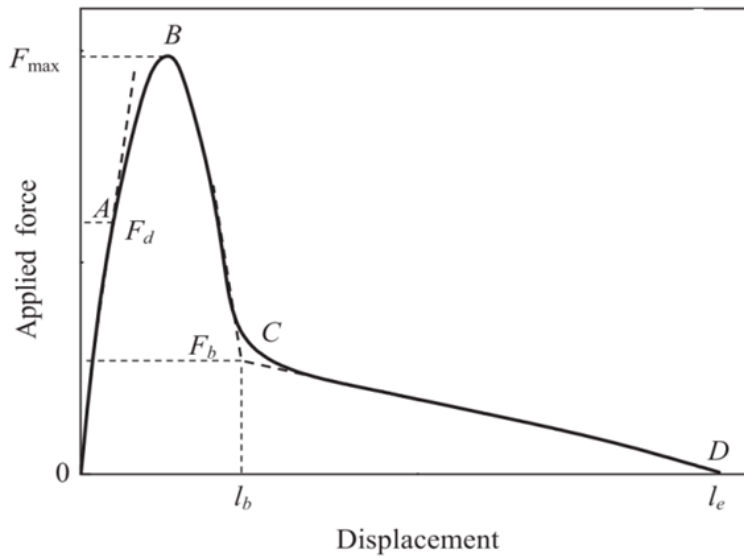


Abbildung 4-8 Darstellung der Kraft-Verschiebungskurve des Pull-Out Tests mit eingetragenen Messpunkten zur Bestimmung der Kennwerte [12].

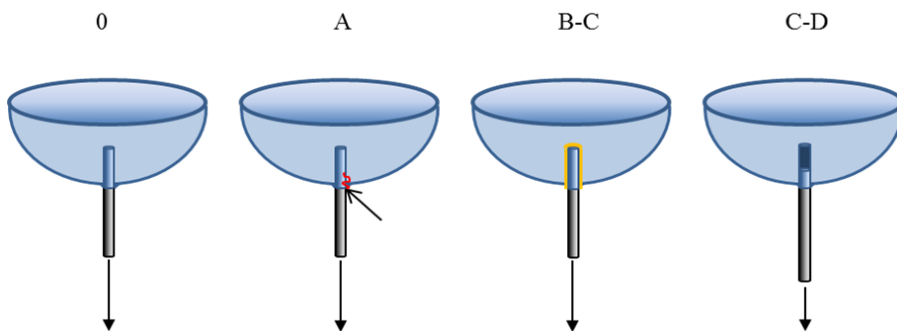


Abbildung 4-9 Unterschiedliche Stadien des Auszuges einer Faser aus einem Polymertropfen beim Pull-Out Test [12]

Zur Beschreibung des Versagens der Grenzschicht zwischen Faser und Matrix existieren verschiedene Ansätze. Im einfachsten Fall wird die aus der Kraft-Verschiebungskurve (vgl. Abbildung 4-8) ermittelte Höchstlast F_{max} auf die Berührungsfläche zwischen Faser und Matrix, analog zu Formel 4-4, normiert.

Diese so ermittelte Grenzflächenscherfestigkeit (IFSS) beschreibt allerdings nur scheinbar die Qualität der Grenzfläche, da hier u.a. in der verwendeten Höchstlast F_{max} die Beiträge der Anbindung und Reibung vermischt werden [111]. Die

mit Formel 4-4 berechneten Werte erlauben eine qualitative Beschreibung der Bindungsstärke zwischen „guter“ und „schlechter“ Anbindung. Für eine genauere Charakterisierung der Grenzschichteigenschaften zwischen Faser und Matrix müssen der eigentliche Mechanismus der Grenzschichtschädigung und lokale Grenzschichtparameter, anstatt über die Faserlänge gemittelte Größen oder scheinbarer Höchstzugkräfte, betrachtet werden. Insbesondere die Beiträge der FMH und der Reibung sollten getrennt voneinander berücksichtigt werden. Vor diesem Hintergrund sind eine Vielzahl von Modellen entwickelt worden, welche die Spannungsverteilung und das Versagen der Grenzschicht in Faser-Matrix-Systemen beschreiben. Einige davon zielen auf die Beschreibung und Berechnung der Spannungsverteilung ab, andere auf die Modellierung der Energiefreisetzungsrate und ihrer Einflüsse [100, 111, 113, 114].

Diese Modelle lassen sich anhand der zugrundeliegenden Bedingung für das Ablösen in zwei Haupt-Kategorien einteilen. Es gibt einerseits Ansätze, die von einem spannungskontrollierten Ablösen ausgehen und andererseits solche, die ein energiekontrolliertes Ablösen als Grundlage haben [111]. Die energiebasierenden Modelle beruhen auf den Grundlagen der Bruchmechanik und betrachten die kritische Energiefreisetzungsrate G_{iC} als Kriterium für das Ablösen und als Hauptmerkmal der Anbindungsstärke. In unterschiedlichen Arbeiten wurde diese auch mittels Finiter Element Methode (FEM) berechnet und die unterschiedlichen Einflussgrößen dargestellt [100, 113, 114]. Eine Herleitung und von G_{iC} findet sich im Anhang (Seite C.1). Ansätze, die auf der Spannung beruhen, basieren auf der „shear-lag“ Analyse. In der shear-lag Analyse wird das Ablösen der Grenzschicht von der lokalen Grenzflächenscherfestigkeit (τ_d für local interfacial shear strength) bestimmt. Für diese Analyse stellte Cox et al. [115] den shear-lag Parameter β auf, welcher kurze Zeit später von Narin und Nayfeh [116, 117] überarbeitet und um die Komponenten der thermischen Spannungen und von Reibeffekten erweitert wurden. Es ergab sich die heute auch am FIMABOND eingesetzte Definition von der IFSS τ_d mit dem shear-lag Parameter β (Formel 4-6).

$$\tau_d = \frac{F_d \beta}{2\pi r_f} \coth \beta l_e + \tau_T \tanh \frac{\beta l_e}{2} \quad (4-6)$$

dabei ist der shear-lag-Parameter wie folgt definiert:

$$\beta^2 = \frac{2}{r_f^2 E_f E_m} \left[\frac{E_f V_f + E_m V_m}{\frac{V_m}{4G_f} \frac{1}{2G_m} \left(\frac{1}{V_m} \ln \frac{1}{V_f} - 1 - \frac{V_f}{2} \right)} \right] \quad (4-7)$$

Neben den bereits bekannten Größen werden hier die Materialparameter wie der Steifigkeit E , die Schubsteifigkeit G der Faser (Index f) und der Matrix (Index m)

mit einbezogen. Des Weiteren wird der Volumengehalt der Faser und Matrix am getesteten System verwendet, welcher durch einen Zylinder zu folgender Formulierung angenähert werden kann:

$$V_f = \frac{r_f^2}{R_m} \quad (4-8)$$

In Formel 4-6 ist weiterhin die thermische Restspannung τ_T definiert, welche hier noch eingeführt werden muss. Sie entstehen bei der Probenvorbereitung unter anderem durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix [118]. Durch die entstehende Grenzschicht wird die Verformung der Matrix in der Nähe der Faser behindert. Die Matrix kann sich nicht komplett zusammenziehen und wird in der Folge auf Zug belastet. Die Faser hingegen wird von der umgebenden Matrix zusammengedrückt. Es kommt zu axialen Druckspannungen, die ihr Maximum am eingebetteten Faserende haben und zur Matrixoberfläche hin abnehmen. In der Grenzschicht entstehen entsprechende Schubspannungen, die an der Matrixoberfläche und dem Faserende in verschiedene Richtungen wirken. Aufgrund der thermischen Restspannungen wird eine große Menge an Verformungsenergie im Faser-Matrix System gespeichert. Mit Fortschreiten des Risses in der Grenzschicht wird die Behinderung der Matrix im abgelösten Bereich aufgehoben und beide Komponenten relaxieren in ihre uneingeschränkten Positionen zurück. Die Faser erfährt eine Verschiebung in Richtung der aufgebrachten Kraft, die Matrix in die entgegengesetzte Richtung [113]. Für die durch thermische Restspannungen auftretende Größe gilt:

$$\tau_T = \frac{\beta r_f E_f}{2} (\alpha_f - \alpha_m) \Delta T \quad (4-9)$$

mit den Kenngrößen: axialen Zugmodul der Faser E_f , axialer Wärmeausdehnungskoeffizienten (CTE) der Faser α_f , CTE der Matrix α_m sowie der Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Testtemperatur und der spannungsfreien Temperatur der Matrix [119, 120]. Für Polymere stimmt hierbei verallgemeinert die spannungsfreie Temperatur mit deren Glasübergangstemperatur T_g überein. Da bis zum Erreichen der Ablösekraft F_d (Debonding Force) die Grenzschicht als intakt angenommen wird, müssen Reibungseffekte zur Bestimmung der IFSS τ_d nicht berücksichtigt werden [12].

Aus verschiedenen Untersuchungen geht hervor, dass sich mit beiden Ansätzen das Versagen der Grenzschicht zufriedenstellend beschreiben lässt. In der Software des für den Pull-out genutzten FAVIMAT+ ist sowohl die energiebasierte als auch die spannungsbasierte Auswertung beruhend auf den theoretischen Arbeiten von Zhandarov und Mäder implementiert [121].

Je nach Materialkombination kann die Kraft-Verschiebungskurve beim Pull-Out in unterschiedliche Bereiche eingeteilt werden. Dabei kommt es zu Beginn der Messung immer zu einem linear elastischen Bereich der Dehnung, der von der Nachgiebigkeit der Anlage, der Matrix und der Faser abhängt. Bei sehr spröden Materialien kann die Anbindung auch direkt im elastischen Bereich versagen, ohne dass eine plastische Zone auftritt. Die meisten Materialien jedoch zeigen auch einen gewissen plastischen Anteil, so dass es zu einem Abfall der Kurve kommen kann [4-8]. Dieses Verhalten kann einem duktilen Grenzschichtversagen zugeordnet werden. Hier kommt es zu einem stabilen Rissfortschritt, was durch einen Knickpunkt der Kurve bestimmt werden kann. Ab einer bestimmten Grenzspannung τ_{app} kommt es zu einem schlagartigen Versagen der Grenzfläche und zu einem Auszug der Faser. Vor allem bei keramischen Verbundwerkstoffen kann es vorkommen, dass kein eindeutiger Grenzflächenbruch ermittelt werden kann und eine Mischbelastung des Versagens, welche hauptsächlich haftreibungsdominiert ist, auftritt [100].

Teil II

Experimentelle Untersuchung zur Entwicklung von Charakterisierungsmethoden

5 Bewertung von Carbonfasern durch den Einzelfaserzugversuch

Um die thermisch behandelten Fasern mechanisch charakterisieren zu können, sollen im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Verfahren angewandt werden. Ziel ist es, unterschiedliche Effekte an der Carbonfaser und deren Einfluss auf die mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften nachzuweisen. Eines der variabelsten Verfahren zur Charakterisierung der Fasern ist der Einzelfaserzugversuch (EFZV). Aus ihm können direkt mehrere relevante Kenngrößen zur Beschreibung der Faser gemessen werden. Bei diesem Versuch wird ein einzelnes Carbonfaserfilament eingeklemmt und eine Kraft in axiale Richtung appliziert. Wie bei einem Zugversuch an einem Coupon kann auch hier, durch die angelegte Kraft und die gemessene Verformung der Faser, Rückschlüsse auf die Festigkeit, Steifigkeit, die Dehnung sowie Energieaufnahme gezogen werden. Vorteilhaft ist hierbei das nahezu komplett elastische Verhalten der Carbonfaser, wodurch wenig bruchmechanische Vorgänge auftreten. Der atomare Aufbau der Graphenschichten [122] sorgt dafür, dass sich Risse sofort in der ganzen Probe fortpflanzen und die Carbonfaser spröde bricht [76, 123, 124]. Eingesetzt wird in dieser Arbeit der FAVIMAT+ der Firma Tex-techno Herbert Stein GmbH & Co. KG. Dieses Einzelfaserprüfgerät ist Stand der Technik in vielen carbonfaserverarbeitenden Betrieben und hat sich zur schnellen Charakterisierung der Fasereigenschaften etabliert. Außerdem kann mit diesem Gerät auch die Feinheit bzw. der Durchmesser der Faser näherungsweise bestimmt werden.

Beim EFZV wird ein einzelnes Carbonfaserfilament zwischen zwei Klemmen eingespannt mit einer definierten Kraft beansprucht und dann bis zum Bruch, mit einer definierten Prüfgeschwindigkeit, in axialer Faserrichtung gezogen. Die beim Bruch ermittelte Kraft wird über den Querschnitt in die Zugfestigkeit σ_f umgerechnet. Aus der Steigung der Spannungs-Dehnungskurve lässt sich die Einzelfasersteifigkeit (auch Elastizitätsmodul oder E-Modul genannt) E_f berechnen. Auch hierfür wird der Querschnitt der Faser benötigt. Meist werden hierfür Mikroskope oder Laserdiffraktometrie verwendet, so dass ein Stück der Faser vor dem Zugversuch zur Seite gelegt wird, um es zu später zu vermessen [125]. Nachteilig ist hierbei die nicht komplett rückzuführende Korrelation des Durchmessers zur Kraft, da nie am selben Filamentstück der Zugversuch und die Messung durchgeführt werden können. Außerdem gibt eine solche Messung lediglich den an einem Ort bestimmten Durchmesser an und ist somit nicht repräsentativ für die komplette Prüflänge.

Die hier aufgeführten Untersuchungen zur Messung der Einzelfasereigenschaften sind im Rahmen der Masterarbeit von Tobias Betz [S2]¹ entstanden.

Für das Verständnis der Normen und des Messprinzips des FAVIMAT+ muss der Begriff der Feinheit (oder auch Titer genannt) definiert werden. Die Feinheit gibt an, wieviel Gramm eine Faser pro 1000 Meter wiegt (für dtex pro 10.000 Meter). Gängige Carbonfaserfilamente haben einen Titer von 0,7 dtex, also 0,07 tex. Dies entspricht also einem Gewicht von 0,07 g pro 1000 Metern. Normalerweise werden Carbonfasern immer als Roving mit 1.000-50.000 Filamenten verkauft. Dies bedeutet der Titer eines Rovings ist das Vielfache des Einzelfilaments. So besitzt eine 1k Roving in der Regel 70 tex und ein 50k Roving etwa 3500 tex.

In den folgenden Kapiteln sollen unterschiedliche Prüfnormen zur für den EFZV vorgestellt und verglichen werden. Anschließend folgt eine Beschreibung des Versuchsaufbaus und eine Analyse der wichtigsten Einflussgrößen anhand von eigenen Vorversuchen. Abschließend wird eine Untersuchung der Durchmesserbestimmung durchgeführt und ein Standardprüfparameterset für diese Arbeit definiert.

5.1 Prüfnormen des Einzelfaserzugversuchs

Für die Prüfung von Einzelfasern sind seit in den vergangenen Jahren mehrere Normen entstanden. Zu den bekanntesten im Bereich der Carbonfaser-Einzelfilamentprüfung gehören die ISO 11566 „Carbon fibre-Determination of the tensile properties of single filament specimens“, die ASTM D3822 „Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibres“ und die ASTM D3379 „Standard Test Method for Tensile Strength and Young’s Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials“. Die Normen unterscheiden sich sowohl in der Präparation der Faser, der Durchführung der Messung sowie in der Auswertung der Ergebnisse, so dass in der Literatur des Carbonfaserrecyclings keine einheitliche Verwendung der Normen aufgefunden wird. Aus diesem Grund werden die Normen in diesem Kapitel nochmals kurz beschrieben und gegenübergestellt ehe die Messmethodik für diese Arbeit beschrieben wird. Zum besseren Verständnis der Normen und Literatur sollte erwähnt werden, dass der Begriff Faser und Filament analog verwendet werden kann.

¹Betz, T.: Systematische Untersuchung von Kohlenstofffasern bei thermischen Pyrolyse- und Oxidationsprozessen hinsichtlich des Recyclings von CFK-Strukturen, Karlsruher Institut für Technologie, Masterarbeit, 2016

ISO 11566:1996: Carbon fibre-determination of the tensile properties of single filament specimens

Diese international geltende Norm beschreibt eine Prüfung von Einzelfilamenten durch das Aufkleben des Filaments auf eine Unterlage aus dünnem Papier oder Pappe mit maximal 0,1 mm Dicke (siehe Abbildung 5-1). Als Klebstoff soll ein Epoxidharz mit geringer Bruchdehnung verwendet werden. Die Maße dieser Unterlage ist in Abbildung 5-1 angegeben und muss eine freiliegende Faserlänge von $25 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$ für die Faser ermöglichen. Die Norm sieht vor mindestens 20 Fasern auf diese Weise unter Normklima (DIN EN ISO 291) zu testen. Außerdem empfiehlt sie, die Schlichte durch eine chemische oder thermische Behandlung zu entfernen, um den Vorbehandlungsschritt zu vereinfachen. Eine Querschnittsbetrachtung wird durch die ISO 11567 beschrieben, welche eine Bestimmung durch optische Mikroskopie oder Laserdiffraktometrie zulässt, nicht aber nach der ASTM D 1577. Als Testgeschwindigkeit wird eine Geschwindigkeit zwischen 1 und 5 mm/min empfohlen. Die Berechnung der Zugfestigkeit der Faser erfolgt analog zum Standardzugversuch DIN EN ISO 527-1 und wird definiert durch den Ausdruck σ_f welcher sich aus der Kraft beim Bruch F_b bezogen auf die Querschnittsfläche A_f berechnet:

$$\sigma_f = \frac{F_b}{A_f} = \frac{4F_b}{\pi d} \quad (5-1)$$

Für die Berechnung des Zugmoduls der Faser $E_{f,A}$ werden zwei Verfahren vorgeschlagen. Das Modul in Verfahren A wird berechnet aus:

$$E_{f,A} = \frac{\left(\frac{\Delta F}{A_f}\right) \left(\frac{L}{\Delta L_A}\right)}{1 - C \left(\frac{\Delta F_A}{\Delta L_A}\right)} \cdot 10^{-3} \quad (5-2)$$

Mit ΔF_A als Differenz der Kraft aus der unteren Grenzen 400 mN/tex und der oberen Grenze 800 mN /tex, der Querschnittsfläche A_f der Probenlänge L und der Längenänderung in den Grenzen 400 mN/tex und 800 mN /tex. C entspricht der Systemnachgiebigkeit.

In der Berechnung von Verfahren B werden die Grenzen der Dehnung anhand der effektiven Bruchdehnung des Materials ausgewählt. Bei einer Bruchdehnung größer 1,2 %, was für die Carbonfasern zutrifft, folgt eine Auswahl der unteren Dehngrenze bei 0,1 % und 0,6 % für die oberen Dehngrenze.

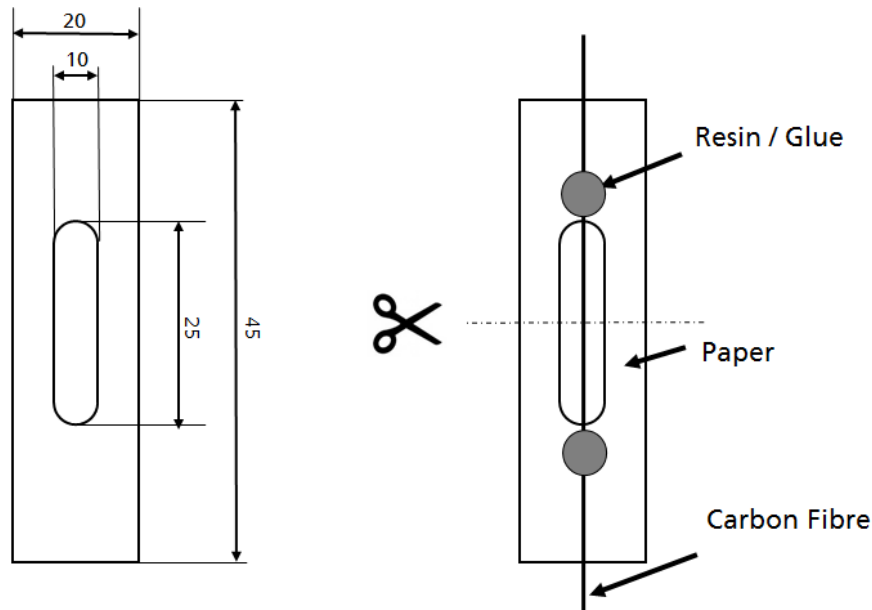


Abbildung 5-1 Aufbau des Faseraufnahme mit Papierrahmen und Abmessungen (links) und schematischer Darstellung einer eingeklebten Carbonfasern (rechts).

ASTM D3822-07 Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibres

Aus dem Jahr 2007 stammt die ASTM D 3822, welche ebenfalls eine Methode zur Zugprüfung von Filamenten aus Naturfasern oder Man-Made-Fasern beschreibt. Sie spricht auch unterschiedliche Faserlängen und deren Einfluss auf die Prüfung an. Aufgrund einer statistischen Verteilung von kritischen Fehlern steigt die Festigkeit eines Materials mit einer Verringerung der Faserlänge. Standardmäßig schlägt die Norm eine Prüfung bei einer Faserlänge von 0,4 Zoll, also 10 mm, oder länger vor. Als Probenmasse werden 50 g empfohlen. Dazu soll 1 m des Rovings bzw. der Stapelfaser zu entnehmen und aus diesem 20 unabhängige Fasern zu testen. Eine Bestimmung der Feinheit soll nach der im FAVIMAT+ technisch verbauten vibroskopischen Messung, analog ASTM D1577 „Standard Test Methods for Linear Density of Textile Fibers“, erfolgen. Die Prüfung des Filaments muss unter Standard Atmosphäre nach ASTM D1776 erfolgen. Neben einem Standard Reinigungszyklus der Klemmen nach jedem Faserbruch, regelt die Norm ein Verfahren, welches besagt, dass Werte 20 % von Mittelwert abweichen unter Umständen aussortiert werden können. Diese Entscheidung sollte auf Erfahrungen und Beobachtungen basieren und genau dokumentiert werden. Die Berechnung der Zugfestigkeit wird Feinheitsbezogen angegeben, das heißt in der Einheit [mN/tex]. Entsprechend berechnet sich die Zugfestigkeit aus der maximalen Kraft bezogen auf die Feinheit der Faser unabhängig von ihrem Durchmesser. Für die Steifigkeitsberechnung sieht die Norm die Berechnung des Initial-Moduls vor welcher sich aus der Tangentensteigung am steilsten Punkt der Kraft-Dehnungskurve errechnet (siehe Abbildung

5-2). In der Norm werden keine Carbonfasern explizit erwähnt und die ermittelten Kennwerte aus dieser Norm sind in der Carbonfaser-verarbeitenden Industrie eher unbekannt.

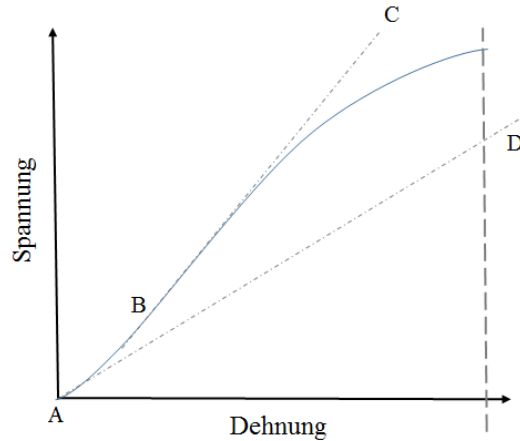


Abbildung 5-2 Unterschiedliche Möglichkeiten zur Bestimmung der Fasersteifigkeit bei einem Material mit Hookschen Bereich B-C bestimmt die Steifigkeit des “initial Modulus”. Abbildung in Anlehnung an [13]

ASTM D3379 „Standard Test Method for Tensile Strength and Young’s Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials

Ein spezifischere Variante der ASTM 3822 liefert die ASTM D3379, welche sich speziell mit der Zugprüfung von hochsteifen Fasern beschäftigt (>210 GPa). Auch diese Norm bezieht sich auf eine Prüfung von Fasern, die auf Papier geklebt werden. Für die Prüflänge werden 20 mm bis 30 mm empfohlen. Die Querschnittsfläche der Fasern soll anhand von mindestens 10 ebenen Flächen mittels eines Mikroskop bestimmt und anschließend gemittelt werden. Die Zugfestigkeit σ_f wird dann über den gemittelten Durchmesser A_{gem} und der Kraft beim Bruch A_b bestimmt:

$$\sigma_f = \frac{F_b}{A_{gem}} \quad (5-3)$$

Die ASTM 3379 bezeichnet die Steifigkeit der geprüften Faser als Elastizitätsmodul. Dies ist insofern korrekt, da diese Norm sich auf hochsteife, rein elastische Fasern stützt und die Kennwerte so identisch sind. Der E-Modul E_f der Faser berechnet sich hierbei aus der Nachgiebigkeit (resultierende Größe aus der gemessenen Nachgiebigkeit minus der Systemnachgiebigkeit) C , der Prüflänge L und des gemittelten Querschnitts A_{gem} :

$$E_f = \frac{L}{C \cdot A_{gem}} \quad (5-4)$$

Vergleich der Normen

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die ASTM D3822 als einzige Norm den Umgang mit Filamenten und die Prüfung der Fasern ohne das Aufkleben auf ein Papier beschreibt, die Auswertung der Kennwerte aber einen sehr textilen Charakter hat und keine Bestimmung bekannter Materialkennwerte wie Festigkeit und E-Modul ermöglicht. Jedoch ist die ASTM D3822 die einzige Norm welche eine Durchmesserbestimmung anhand der vibroskopischen Messung (ASTM D1577) zulässt.

Die ASTM 3379 ist eine sehr alte Norm und spricht Faktoren wie Prüfgeschwindigkeit, Prüflänge oder Faseranzahl nicht an. Die Norm ISO 11566 spricht diese fehlenden Punkte zwar an, gibt aber ebenfalls eine Prüfung auf einer Papierunterlage vor. Die Berechnung der Kenngrößen findet hier allerdings sehr vergleichbar zur ISO 527-1 statt, so dass diese Kennwerte zur mechanischen Beschreibung der Fasern sehr gut geeignet sind. Für die einzusetzende Faserlänge gibt die ASTM D3822 keine Empfehlung. Die ISO 11566 besagt, dass 20 Fasern pro Versuch zu testen sind, was auch in der Praxis für den FAVIMAT+ eine geeignete Faseranzahl darstellt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keine dieser drei Normen der Durchführung und technischen Möglichkeiten des FAVIMAT+ entspricht. Was die Versuchsdurchführung angeht ist die ASTM D3822 die am besten geeignetste Norm, da hier kein Papier eingesetzt wird und die vibroskopische Durchmesserbestimmung zulässig ist. Für die Auswertung und Interpretation der Kennwerte ist die ISO 11566 die am besten geeignetste Norm, da sie Festigkeiten und Steifigkeiten analog zur mechanischen Zugprüfung beschreibt. Die ASTM D3379 ist in der Summe der Eigenheiten eher ungeeignet für eine normgerechte Prüfung.

5.2 Versuchsdurchführung am FAVIMAT+

Zur Prüfung von Einzelfasern stehen nicht nur unterschiedlichste Normen zur Auswahl, auch die Durchführung der Versuche ist nicht präzise vorgegeben. Viele Forschungseinrichtungen nutzen eine Universalprüfmaschine mit einer möglichst kleinen Messdose, da die Bruchkraft einer Carbonfaser lediglich 10-30 cN beträgt [63]. Des Weiteren unterscheidet sich die Gestaltung der Klemmen, und die Bestimmung des Filamentsdurchmessers. Außerdem können mit den meisten Apparaturen, aufgrund der sehr aufwendigen optischen Durchmesserbestimmung, nur wenige Filamente geprüft werden [125]. Die Firma Texttechno Herbert Stein & Co KG hat zur Prüfung von textilen Fasern den FAVIMAT+ entwickelt, mit welchem eine schnelle und sogar automatisierte Prüfung von Fasern möglich ist. In dieser Arbeit soll der am Fraunhofer IGCV vorhandene FAVIMAT+ genutzt werden, allerdings ohne automatischen Faserwechsel (siehe Abbildung 5-3). Bei diesem Prüfgerät wird



Abbildung 5-3 FAVIMAT+ der Firma Textechno Herbert Stein & Co. KG. Rechts dargestellt das automatische Faserwechselaggregat [14].

die Faser von zwei Klemmen auf jeder Seite eingeklemmt und anschließend der Durchmesser bestimmt. In einem zweiten Schritt wird der eigentliche Einzelfaserzugversuch am selben immer noch eingespannten Filament durchgeführt. Der große Vorteil dieses Messverfahrens ist die Durchmesserbestimmung und der Zugversuch am selben Filament. So kann eine eindeutige Zuordnung der Bruchkraft und des Durchmessers erfolgen, was eine präzisere Berechnung der Zugspannung und der Steifigkeit erlaubt. Für die Berechnung des Durchmessers wird hierbei die vibroskopische Feinheitmessung bei einer bekannten Einspannlänge und Vorspannung durchgeführt. Diese Messmethode ist in der DIN EN ISO 1973 (reapproved 1995) und der ASTM D1577-07 (reapproved 2012) standardisiert und zielt auf dem Prinzip der schwingenden Seite ab (siehe Abbildung 5-4). Ein Filament bekannter Länge wird eingespannt und mit einer bestimmten Vorspannung beaufschlagt. Anschließend wird sie über ein breites Frequenzband angeregt bis die Resonanzfrequenz gefunden ist. Dabei kann es zu unterschiedlichen Schwingungsmodi kommen und es gilt der von (V. E. Gonsalves in 1947 and D. J. Montgomery in 1953) gefundene Zusammenhang von Frequenz F mit der Feinheit T , der Kraft F , dem Radius r , der Einspannlänge L und der Fasersteifigkeit E .

$$f = \frac{1}{2L} \cdot \sqrt{\frac{F}{T}} \cdot \left(1 + \frac{r^2 E}{LF}\right) \quad (5-5)$$

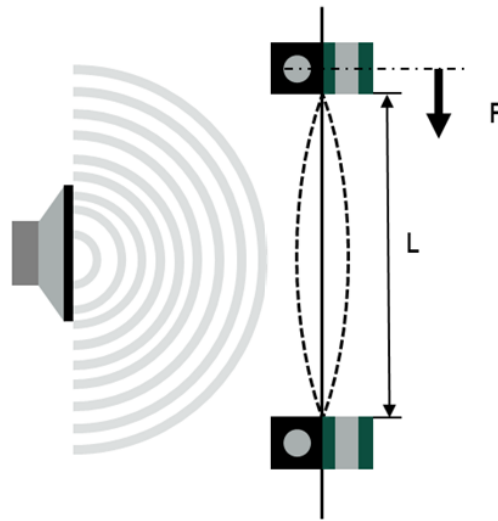


Abbildung 5-4 Prinzip der schwingenden Seite zur Bestimmung des Durchmessers eines Filamentes am FAVIMAT+ in Abhängigkeit der Einspannlänge L der gemessenen Kraft F . Abbildung in Anlehnung an [14].

Der FAVIMAT+ nutzt hierbei den zweiten Term dieser Gleichung nicht, da dieser für sehr dünne Fasern, wie die Carbonfasern, einer großen getesteten Faserlänge und gemessenen Kraft gegen 0 konvergiert. Somit bleibt nur eine Abhängigkeit der Feinheit von der Frequenz, Kraft und der Länge der Faser. Aus der Auslenkung bzw. der daraus resultierenden Kraft kann anschließend die Feinheit der Faser bestimmt werden, aus dem wiederum der Durchmesser zurückgerechnet werden kann. Für die Berechnung der Masse m einer Faser kann das für Festkörper gültige Verhältnis aus Volumen V und Dichte ρ genutzt werden:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5-6)$$

Das Volumen setzt sich aus dem Querschnitt A und der Länge L der Faser zusammen. Unter der Annahme einer perfekt runden Faser mit einem Radius r errechnet sich der Querschnitt A aus $\pi \cdot r^2$ und somit ergibt sich die Masse der Faser zu:

$$m = \pi \cdot r^2 \cdot L \cdot \rho \quad (5-7)$$

Der Titer lässt sich damit ausdrücken als:

$$T = \frac{m}{L} = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot L \cdot \rho}{L} = \pi \cdot r^2 \cdot \rho = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot \rho \quad (5-8)$$

Umgeformt nach dem Durchmesser d ergibt sich:

$$d = \sqrt{\frac{4T}{\pi\rho}} \quad (5-9)$$

Dies bedeutet, dass durch die vibroskopische Bestimmung des Titers und mit Kenntnis der Faserdichte der Durchmesser bestimmt werden kann. Im zweiten Schritt folgt der eigentliche Zugversuch, in dem das Filament bis zum Bruch mit einer Zugspannung belastet wird. Hierfür wird ebenfalls eine Vorspannung ausgewählt, welche unmittelbar nach der Durchmesserbestimmung eingestellt wird. Oft ist die Vorspannung des Zugversuches dieselbe wie bei der Durchmesserbestimmung, so dass es nicht zum erneuten Anspannen der Faser kommt. Anschließend wird mit einer fest definierten Prüfgeschwindigkeit die untere Klemme nach unten gefahren um eine Dehnung zu induzieren. Dabei kommt es zu einer linear elastischen Verformung der Faser und einer Zunahme der gemessenen Kraft proportional zur Steifigkeit der Faser. Ab einem gewissen Kraftniveau bricht die Faser spröde durch instabiles Risswachstum (Zhang02). Die gemessene Kraft beim Bruch wird maximale Zugkraft F_{max} genannt und die dazugehörige Dehnung Bruchdehnung ϵ_{Bruch} . Über das Verhältnis der maximalen Zugkraft zum Faserquerschnittes kann die Zugfestigkeit in axialer Richtung bestimmt werden (siehe Gleichung 5-3).

Für die Bestimmung der resultierenden statistischen Kennwerte werden aus n Messergebnissen X_k der Mittelwert und die Standardabweichung gemäß Gleichung 5-10 und 5-11 gebildet.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n X_k \quad (5-10)$$

$$\Delta x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (X_k - \bar{X})^2} \quad (5-11)$$

Abbildung 5-5 zeigt den Versuchsaufbau des FAVIMAT+. Ersichtlich sind die Klemmen zum Einklemmen der Carbonfaser, sowie der vibroskopische Messkopf zur Frequenzanregung auf der linken Seite. Über der oberen Messklemme ist eine pneumatische Saugdüse angebracht, um nach jedem Versuch abgesplitterte Faserreste einzusaugen. Die Faserlänge, Prüfgeschwindigkeit, Vorspannkraft und andere Prüfparameter werden über die Steuerung eingestellt.

Die Fasern werden unter Verwendung von Pinzetten, zum Schutz der Fasern mit Gummis an den Spitzen versehen, aus einem Roving des zu testenden Fasermaterials entnommen, siehe Abbildung 5-5. Dabei ist es wichtig auf die Stelle der Entnahme zu achten, da es auch innerhalb eines Rovings zu Schwankungen der Eigenschaften kommen kann. Um eine statistische Absicherung der Messergebnisse zu erhalten, sollte an unterschiedlichen Stellen des Rovings Fasern entnommen

werden. Außerdem ist darauf zu achten, dass die Carbonfaser bei der Entnahme immer spannungsfrei vorliegt und es nicht zur Vorschädigung oder Bruch des Filaments kommt. Faserfilamente werden dann auf einer Vliesunterlage voneinander getrennt und mit einer Klemme des genormten Gewichtes von 0,14 g am Faserende beschwert. Dies ermöglicht eine vertikale Ausrichtung der Faser nachdem sie in der oberen Klemme eingespannt wird. Das Filament wird am oberen Ende der Faser mit der Pinzette gegriffen und mit dem Gewicht frei schwingend in die obere Klemme eingeklemmt. Nachdem die Faser an der unteren Klemme leicht anliegt wird auch diese geschlossen und die Faser mit der eingestellten Kraft vorgespannt. Es folgt die vibroskopische Messung bei definierter Vorspannung und der anschließende Zugversuch mit den vorher definierten Parametern.

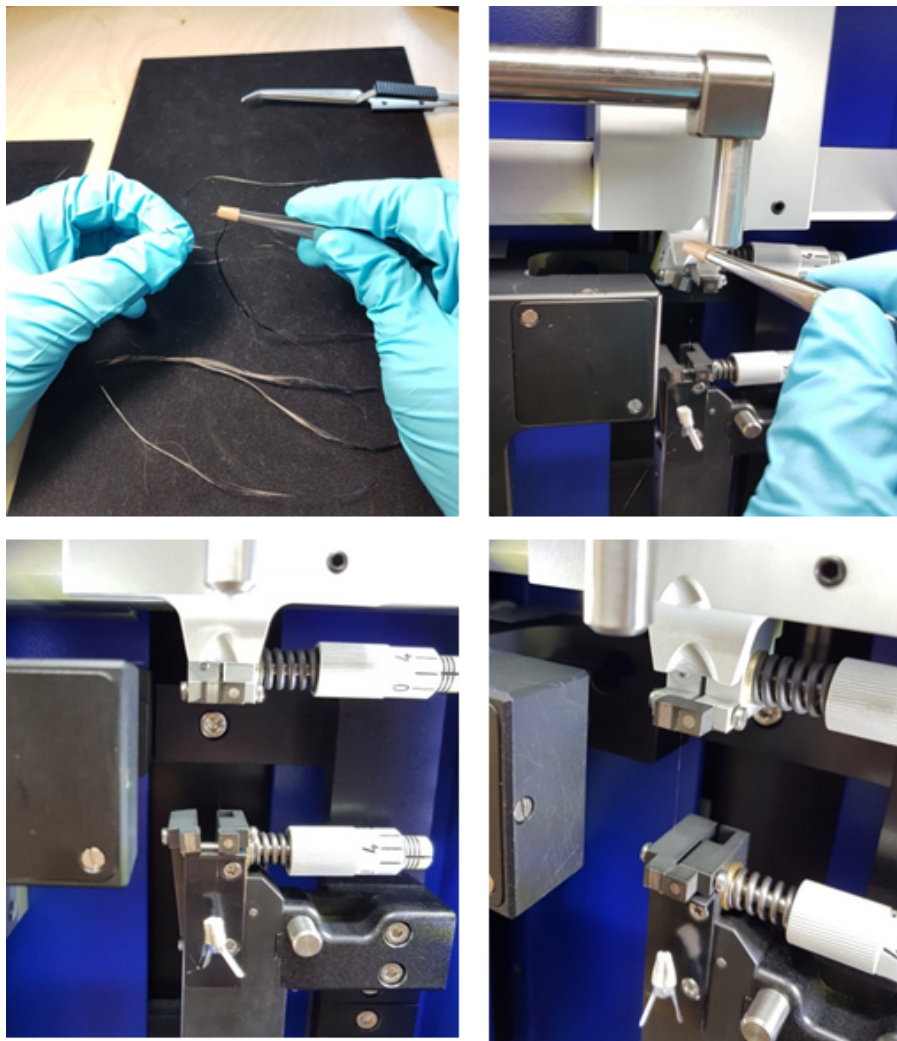


Abbildung 5-5 Ablauf des Einzelfaserzugversuches mit den Schritten von links oben nach rechts unten: Entnahme der Faser aus den Rovings, Befestigen an den oberen Klemmen, schließen der unteren Klemmen und Zugversuch am Filament.

Auswahl und Anpassung der Prüfnormen sowie der Kennwerteermittlung

Wie zu Beginn erwähnt, gibt es unterschiedliche Prüfnormen nach denen eine Einzelfasermessung durchgeführt werden kann. Einer der großen Vorteile der Prüfung mit dem Favimat ist, dass die Faser direkt zwischen Klemmen eingespannt werden kann und nicht erst auf ein Papier geklebt werden muss. Trotzdem sollen alle Fasertests in dieser Arbeit möglichst nah an eine der angesprochenen Normen erfolgen. Die Prüfung wird „in Anlehnung an ASTM D3822 durchgeführt“, da diese eine Prüfung ohne Papierstreifen und mit vibrokopischer Durchmesserbestimmung beschreibt und somit der Durchführung am FAVIMAT+ am nächsten ist. Aufgrund der gängigeren Begrifflichkeiten und Kennwerte und Aktualität der Norm werden die Kennwerte der Einzelfaser in dieser Arbeit jedoch „in Anlehnung an die ISO 11566 ermittelt“. Für die Prüfparameter werden die in Tabelle 5-1 aufgeführten Parameter ausgewählt. Dies stammen unter anderem aus den Erfahrungen der Herstellers Textechno, aber auch aus der ASTM D3822. Diese Parameter werden für diese Arbeit als Standardparameter definiert.

Tabelle 5-1 Standardparameter für den Einzelfaserzugversuch dieser Arbeit.

	Prüfparameter	Einstellungen
Titer	Einspannlänge [mm]	25
	Prüfgeschwindigkeit [mm/s]	0,5
	Vorspannung	0,7
Zugversuch	Einspannlänge [mm]	25
	Prüfgeschwindigkeit [mm/s]	0,5
	Vorspannung	1
	Dichte	1,78
	Anzahl der getesteten Fasern	20

Durch den Einsatz der ISO 11566 ergibt sich folgende Nomenklatur für die Einzelfaser-Kennwerte: Die Zugfestigkeit der Faser ist als σ_b gekennzeichnet, die Steifigkeit der Faser kann durch ihr linear elastisches Verhalten in einem bestimmten Messbereich als Elastizitätsmodul angegeben werden E_f . Da in dieser Arbeit eine Vielzahl von Neufasern, wie auch recycelte Fasern vermessen werden, wird der Index b ausgetauscht durch "rCF" bzw. "vCF", dadurch ergeben sich z.B. für die Zugfestigkeit einer recycelten Faser die Nomenklatur σ_{rCF} . Der Begriff Zugfestigkeit und Zugsteifigkeit der Faser gelten als Analogie für die Bruchfestigkeit und den Elastizitätsmodul. Die Dehnung ϵ_f beschreibt die zugehörige Dehnung der Faser.

5.3 Einflüsse auf die Einzelfaserzugprüfung

Ein Blick auf die Ergebnisse von Einzelfaserzugversuche in der Literatur genügt, um zu erkennen, dass die Messungen der Einzelfaserfestigkeit großer Schwankungen unterworfen ist [76, 77, 86, 126]. Begründet werden diese durch die Struktur und Fehlerdichte der Carbonfasern, welche denen von Keramiken und anderen Sprödmaterialien ähnelt. 1939 wurde für diese Klasse von Materialien von Walodi Weibull die sogenannte „Weakest Link Theory“ definiert, welche besagt, dass ein Material mit N Volumenelementen versagt, sobald eines der Volumenelemente derart geschädigt ist, dass ein kritisches Risswachstum einsetzt. Weibull wies dabei jedem Volumenelement eine Überlebens- und Versagenswahrscheinlichkeit zu. Somit ist die Überlebenswahrscheinlichkeit S (survival probability) des Material mit dem Volumen (V) die Summe aus den einzelnen Wahrscheinlichkeit der Volumenelemente (V_0). N ist die Summe der Einzelemente im Gesamtvolumen $N = V/V_0$. Die Überlebenswahrscheinlichkeit eines einzelnen Elementes kann als S_0 ausgedrückt werden. Entsprechend bildet sich die Überlebenswahrscheinlichkeit des Volumens aus der Summer ihrer einzelnen Teile [126–128]:

$$S = \prod_{i=1}^N S_0(\sigma) \quad (5-12)$$

Wird dieser Zusammenhang logarithmiert und als kontinuierliche Funktion Dargestellt folgt:

$$\ln S = \frac{1}{V_0} \int_V \ln S_0(\sigma) dV \quad (5-13)$$

Durch Einsetzen der Fehlerwahrscheinlichkeit $F = S + 1$ bzw. $S = F - 1$ und eliminieren des Logarithmuses folgt:

$$F = 1 - \exp(\ln S_0(\sigma))^{V/V_0} \quad (5-14)$$

Weibull hat dieses Gesetz mit der Abschwächung der Festigkeit von Materialien in Verbindung gebracht und das zweifaktorielle Weibull "power-law" definiert:

$$\ln S_0(\sigma) = - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad (5-15)$$

Daraus ergibt sich mit der Definition des Weibull-Parameters m und der Mittleren Festigkeit σ_0 die Weibullverteilung für Sprödwerkstoffe:

$$F_0 = 1 - \exp\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \quad (5-16)$$

Aufgrund der Polymerstruktur des PAN-Precursors und der anschließenden Herstellung der Carbonfaser, bilden sich unterschiedliche kristalline Bereiche innerhalb der Faser aus, ein hoch kristalliner Bereich und ein amorpher Bereich. Tanaka et al. [129] postulierte, dass die amorphen Bereiche maßgeblich für das Versagen der Carbonfaser verantwortlich sind, da Spannungsüberhöhungen in diesen Bereich nicht aufgenommen werden können und zu einem Risswachstum führen. Die Weakest Link Theory kann jedoch nicht nur mikroskopisch angewandt werden, auch makroskopische Effekte können zum Versagen innerhalb der Carbonfaser führen. So führen Poren, Einschlüsse, eine große kristalline Unordnung, Kerben oder geometrische Unordnungen ebenfalls zu Spannungsüberhöhungen und einem Versagen der Faser. Die Grundlage zur Beschreibung dieser Effekte liefert die Bruchmechanik, welche sich mit dem Versagen von rissbehafteten Bauteilen beschäftigt. Die Überlagerung der mikroskopischen und makroskopischen Versagensmechanismen führen in den Carbonfasern zu einer großen Schwankung in den Eigenschaften, insbesondere in der defektdominierten Eigenschaft - der Festigkeit. Aufgrund dieser carbonfasertypischen Eigenheit kommt es bei der Einzelfaserzugprüfung zu großen Schwankungen der Festigkeit und entsprechend zu einer hohen Varianz und Standardabweichung. Um das Ausmaß dieser Schwankung zu untersuchen und eine standardmäßige Zugprüfung für diese Arbeit zu etablieren werden unterschiedliche Vorversuche durchgeführt.

5.4 Einfluss der Anzahl der geprüften Fasern

In einem ersten Schritt soll eine Abschätzung der Anzahl der zu prüfenden Fasern erfolgen. Die angesprochenen Normen empfehlen jeweils 20 Fasern, jedoch soll dies durch eigene Versuche und den in dieser Arbeit verwendeten Parameter nachgewiesen werden. Dazu wird eine Faser aus einem kommerziellen SGL Sigratex Körper Gewebe eingesetzt [130]. Die komplette Bezeichnung des Gewebes lautet CW305-TW 2/2. Das Gewebe besteht aus einer 400 tex 6K Carbonfaser. Obwohl es sich um ein SGL Gewebe handelt, bestehen die Kett- und Schussfasern in diesem Gewebe nicht aus SGL Fasern. Bei diesen Fasern kann es sich laut Aussagen der SGL Carbon, um eine Toray oder Mitsubishi Faser handeln. Die Eigenschaften der in Frage kommenden Toray Faser sind exemplarisch in Tabelle 5-2 ersichtlich und können als Vergleich zu den in dieser Arbeit bestimmten Werten genutzt werden ².

²In Abstimmung mit der SGL Carbon wurde dieses Datenblatt als Referenz ausgewählt

Tabelle 5-2 Benchmark der Carbonfasereigenschaften exemplarisch, anhand der Toray T300 Faser [20].

Eigenschaft	Wert
Faserfestigkeit	3530 MPa
Fasersteifigkeit	230 GPa
Dehnung	1,5 %
Dichte	1,76 g/cm ³
Sizing Anteil	1 m %

Für die Prüfparameter werden die in Tabelle 5-1 genannten Werte für die Einspannlänge, Prüfgeschwindigkeit und Vorspannung genutzt. Für die Dichte der Faser wird der Standardwert von 1,78 g/cm³ aus dem Datenblatt in das System eingetragen. Es werden 100 Fasern getestet und nach jeweils 20 gültigen Messwerten eine Auswertung durchgeführt. Dabei werden jeweils Fasern aus Kett- und Schussrichtung entnommen, um eine bestmögliche Mittelung der Fasereigenschaften zu erhalten. In Abbildung 5-6 ist die Festigkeit und Steifigkeit dieser 100 Fasern zu sehen. Im ersten Prüfintervall befinden sich 20 Fasern, im zweiten 40, wobei hier die Teilmenge der ersten Prüfung bereits enthalten ist. Es werden also jeweils 20 Fasern hinzugefügt und der arithmetische Mittelwert der Zugfestigkeit, Steifigkeit, des Durchmessers und des Titers gebildet.

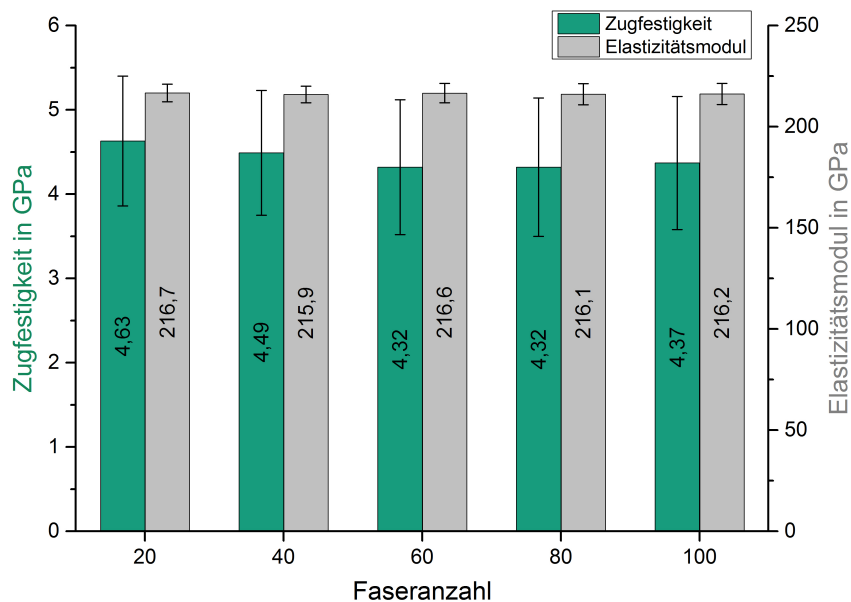


Abbildung 5-6 Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul der getesteten Neufaser in Abhängigkeit der getesteten Faseranzahl.

Die Zugfestigkeit der Fasern erreicht nach 20 Fasermessungen einen Wert von 4,63 GPa und ein Modul von 216,7 GPa. Die Standardabweichung der Zugfestigkeit beträgt 0,77 MPa, die des Moduls 4,4 GPa. Dies entspricht einem Variationskoeffizient von 16,6 % für die Festigkeit und 2 % für die Steifigkeit. Als erste Erkenntnis ist festzuhalten, dass die Zugfestigkeit der Faser mit einer sehr hohen Standardabweichung behaftet ist und nicht exakt vorhergesagt werden kann. Dies ist auf die Fehlerverteilung in den Fasern zurückzuführen, welche auch in der „Weakest Link Theory“ erklärt wird (siehe Kapitel 5.3). Die hexagonalen Graphenebenen der Carbonfaser hingegen sorgen für eine sehr hohe Bindungsenergie und somit zu einer sehr steifen Faser. Die Steifigkeit ist nicht an Defekte geknüpft, ihre Standardabweichung somit sehr klein.

Erhöht man nun die zu testende Faseranzahl um 20 auf 40 Fasern, so sinkt der Mittelwert um 3,02 % auf 4,49 GPa und auch der Modul um 0,36 % auf 215,9 GPa. Es kann also festgehalten werden, dass die Festigkeit zwischen 20 und 40 getesteten Fasern sich zwar ändert, dies aber im Rahmen der Standardabweichung geschieht. Der Modul hingegen schwankt nur marginal. Wird die Anzahl der zu testenden Faser auf weitere 60, 80 oder 100 Fasern, so schwankt die Festigkeit und der Modul leicht. Somit ist keine eindeutige Tendenz der Werteentwicklung, weder für die Festigkeit, noch für die Steifigkeit erkennbar. In Anbetracht der sehr viel höheren Standardabweichung, verglichen mit dem Mittelwert sind beide Kennwerte über alle getesteten Fasern als vergleichbar einzustufen. Der Variationskoeffizient für 100 getestete Fasern ergibt sich für die Festigkeit dann zu 18 % und für den Modul zu 2,39 % und steigt somit leicht gegenüber dem Wert von 20 getesteten Fasern. Die Standardabweichung hingegen ist unabhängig von der Faseranzahl, was wiederum auf die statistische Verteilung der Defekte zurückzuführen ist. Ein gleichbleibender E-Modul über die Anzahl der Prüfungen belegt ein gut gewähltes Bestimmungsintervall und ist aufgrund der rein elastischen Prüfung nicht von den vorhandenen Defekten abhängig. Eine quantitative Aussage über die effektiven Kennwerte wird durch die große Schwankung der Festigkeit jedoch erschwert. Werden die hier ermittelten Werte mit den Werten aus dem Toray Datenblatt verglichen, so fällt auf, dass die ermittelte Zugfestigkeit mit 4,37 GPa weit über dem Werte des Datenblattes mit 3,56 GPa liegt. Die Steifigkeiten liegen mit einem ermittelten Wert von 216,2 GPa gegenüber 230 GPa im Datenblatt zwar nicht ganz so weit auseinander, unterscheiden sich aber dennoch. Die Fasern werden, für die Ermittlung des Datenblatt Wertes, gemäß einer Toray internen Norm (TY-02B) ausgewählt und anschließend gemäß der TY-03B-01 auf ihre Zugeigenschaften geprüft [20]. Der Kennwerte des Datenblattes wird durch einen Rovingtest bestimmt, welche den Mittelwert von mehreren Tausend infiltrierten Filamenten nutzt. Dies ist für den Einsatz der Carbonfaser zwar ratsam liefert aber keine Aussage über die Filamenteigenschaften und kann somit in dieser Arbeit nicht angewandt werden. Aus dem

Zugversuch an 100 Fasern wird jedoch deutlich, dass sich der Mittelwert der Festigkeit mit steigender Faseranzahl verringert und somit eine Prüfung von mehreren Tausend Fasern in Anbetracht der Weakest Link Theory eine geringere Festigkeit aufweisen müsste.

Parallel zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften des Filaments werden auch der Durchmesser und der Titer der Faser bestimmt. Abbildung 5-6 zeigt die Veränderung dieser Kennwerte in Abhängigkeit der Faseranzahl. Dabei ist festzuhalten, dass beide Kennwerte deutlich weniger schwanken und bei erhöhter Faseranzahl nahezu konstant bleiben. Der Durchmesser variiert von $6,88\text{ }\mu\text{m}$ bis $6,91\text{ }\mu\text{m}$ und der Titer zwischen $0,64\text{ dtex}$ und $0,65\text{ dtex}$. Als Durchmesser ist im Datenblatt $7\text{ }\mu\text{m}$ angegeben, eine Norm oder Messvorschrift ist hierbei jedoch nicht angegeben. Der ermittelte Wert von $6,81\text{ }\mu\text{m}$ liegt hier also leicht unter dem Datenblattwert. Zur Feinheit der Faser macht die Firma Toray in seinem Datenblatt keine Aussage. Die Zugfestigkeit variiert also als einzige Größe mit der Faseranzahl, wodurch es schwer ist einen effektiven Kennwert zu ermitteln. Für eine praktikable und schnelle Durchführung der Auswertungen wird entschieden, im Rahmen dieser Arbeit 20 gültige Messungen für jeden Fasertyp heranzuziehen und sich somit auch an die ISO 11566 zu halten. Des Weiteren wird die zu prüfende Faseranzahl nicht durch zusätzlichen Erkenntnisgewinn gerechtfertigt.

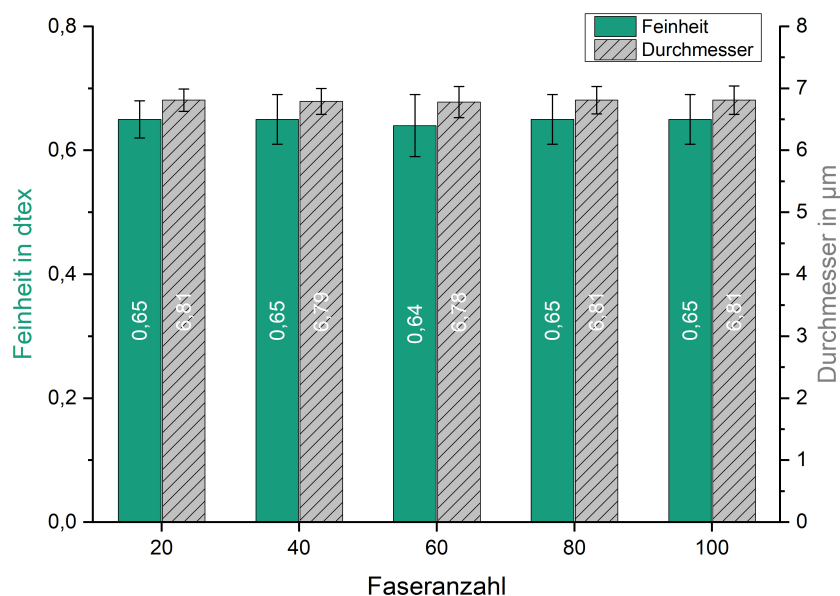


Abbildung 5-7 Durchmesser und Titer der getesteten Neufaser in Abhängigkeit der getesteten Faseranzahl.

5.5 Einfluss der Schlichte auf die Einzelfaserprüfung

Einige der aufgeführten Normen schlagen vor, die Faser vor der Prüfung zu entschlichten, um eine höhere Qualität der Messungen zu erhalten. Einflüsse durch ein Rutschen der Faser und Verschmutzungen an der Oberfläche könnten somit vermieden werden. Allerdings muss, um die chemischen Verbindungen von der Faser zu lösen, immer auch ein thermischer oder chemischer Prozess genutzt werden, welcher die Faser unter Umständen schädigt oder die Oberfläche verändert. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die vibroskopische Feinheitmessung durch die Schlichte beeinflusst werden könnte und sich damit die gemessene Bruchspannung indirekt über eine Änderung der Feinheit bzw. des Durchmessers ändert. Zu diesen Fragestellungen gibt es keine wissenschaftlichen Untersuchungen. Aus diesem Grund werden unterschiedlich entschlichtete Fasern getestet werden, um nachzuweisen oder zu widerlegen, ob dies einen Vor- oder Nachteil bei der Carbonfaserprüfung mit sich bringt. Diese Untersuchung ist vor allem für die Auswertung von Verschnitt oder Neufasern von Bedeutung, da bei recycelten Fasern die Schlichte meist entfernt ist. Dazu werden eine Entschlichtung mittels Aceton, einmal bei Raumtemperatur für 24 Stunden und einmal im Heizpilz bei 55 °C für 8 Stunden, sowie eine nasschemische Entschlichtung mittels Schwefelsäure gewählt, welche standardmäßig bei der Bestimmung des Faservolumengehaltes (DIN EN 2564) eingesetzt wird. Abbildung 5-8 zeigt das Ergebnis nach jeweils 20 Einzelfasertests der drei unterschiedlichen Behandlungen im Vergleich zur Neufaser.

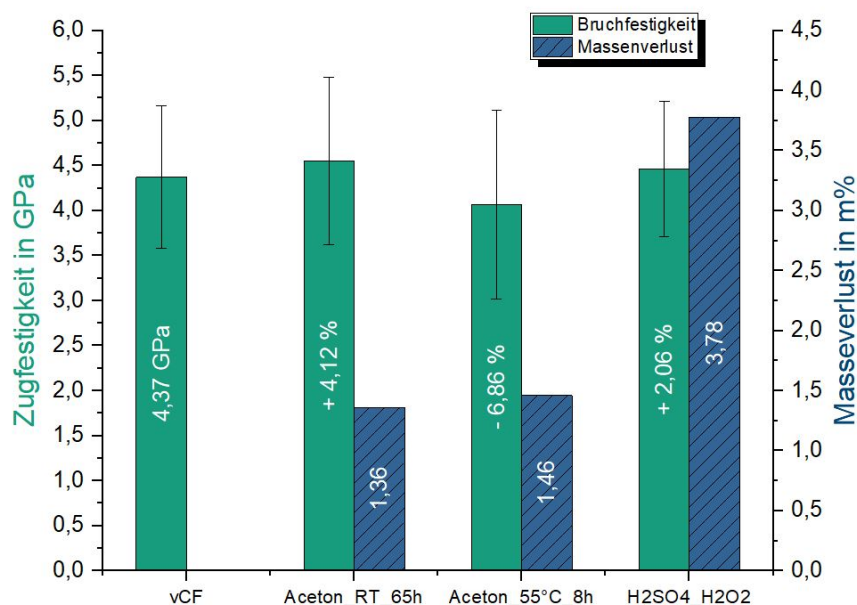


Abbildung 5-8 Zugfestigkeit und Massenverlust von Neu- und entschlichteten Fasern.

Abbildung 5-8 zeigt eine leichte Erhöhung der Festigkeit, wenn die Faser bei Raumtemperatur mittels Aceton bzw. mittels Schwefelsäure entschlichtet wird, sowie eine leichte Reduktion der Festigkeit bei der Behandlung durch warmes Aceton. Die Steifigkeit aller Versuchsreihen bleibt weitestgehend unverändert. Im Rahmen der typischen Standardabweichung, welche alle Fasertypen aufzeigen, konnte jedoch keine signifikante Verbesserung oder Verschlechterung der Festigkeit festgestellt werden. Auch die Standardabweichung hat sich durch die Behandlung nicht wesentlich verbessert. Durch die Behandlung mit Aceton ist ein Masseverlust von 1,36 m% bis 1,46 m% ersichtlich, was im Bereich der aufgetragenen Schichte liegt. Bei einer Behandlung durch Schwefelsäure ist ein Masseverlust der Carbonfaser von 3,78 m% zu beobachten, wodurch ein Abbau der Faserstruktur sehr wahrscheinlich ist. Dieser Masseabbau kann eine zusätzliche Veränderung der Faseroberfläche zur Folge haben, was die Auswertung der Ergebnisse in dieser Arbeit deutlich erschweren würde. In Anbetracht des aufwändigen Entschlichtungsvorganges inklusive Reinigung und Trocknung der Faser und in Anbetracht des möglichen Faserabbaus ist dieses Verfahren ungeeignet und wird in dieser Arbeit für die Untersuchung von Neufasern nicht angewandt.

5.6 Prüfbedingte Einflüsse auf die Kennwerte

5.6.1 Einfluss der Prüfparameter

Die bisherigen Analysen zeigen, dass beim EFZV bereits bei gleichen Prüfparametern große Streuungen innerhalb der Faserfestigkeit auftreten. Im nachfolgenden Abschnitt werden zusätzlich die Auswirkungen von Prüfparameterveränderungen auf die Ergebnisse untersucht. Da es aufgrund von unterschiedlichen Faserarten keine einheitliche Richtlinie oder Norm für die Prüfung von Carbonfasern mit dem EFZV-Prüfstand FAVIMAT+ gibt, verwenden unterschiedliche Firmen und Institutionen unterschiedliche Parameter für die Zugprüfung der Fasern. So hat z.B. Tanaka et al. [129] Untersuchungen zu Carbonfasern mit unterschiedlichen Einspannlängen vorgenommen und festgestellt, dass die mittlere Festigkeit σ_0 bei einer Einspannlänge von 10 und 100 mm zwischen 6,8 und 3,9 GPa schwankt (siehe Abbildung 5-6). Dieser Effekt wird durch die geringere Fehleranzahl bei kürzeren Einspannlängen erklärt. Hierbei ist das Volumen der Faser geringer und die Wahrscheinlichkeit auf einen kritischen Fehler sinkt. Dieser sogenannten „Größeneffekt“ ist auch schon in der Auslegung von Bauteilen aus metallischen Werkstoffen bekannt. Auf diese Verringerung der Festigkeit weist auch Pickering und Murray 1999 im „Chains of Links“-Modell hin [126]. Die mittlere Festigkeit bei einer Länge L_2 kann somit auch als Abschwächung einer Festigkeit der Länge L_1 berechnet wer-

den. Dieser Sachverhalt ist in Formel 5-17 ersichtlich, wobei m den Weibull Modul darstellt. Dieses Modell wurde im Bereich von 1 bis 500 mm getestet und zeigt einen Fehler von bis zu 25 %.

$$\sigma_{0,2} = \sigma_{0,1} \left(\frac{L_1}{L_2} \right)^{1/m} \quad (5-17)$$

Die Firma Textechno weist darauf hin, dass auch bei sehr kurzen Einspannlängen ein Einfluss der Klemmen überwiegen kann. Sind diese nicht perfekt zueinander ausgerichtet, entsteht eine Biegespannung im Filament was zu einer zusätzlichen Belastung in der Faser führt und die Zugfestigkeit reduziert. Daher sind Einspannlängen unter 5 mm nicht zu wählen. Des Weiteren hat die Vorspannung und die Prüfgeschwindigkeit einen möglichen Einfluss auf die ermittelten Fasereigenschaften.

Um diese Effekte am FAVIMAT+ zu untersuchen, werden die Prüfparameter des Recyclingunternehmens ELG Carbon Fibre Ltd. [68] übernommen, welche die Firma nutzt, um Carbonfasern mit einem FAVIMAT+ zu untersuchen. Für die Auswertung der Prüfparameter werden Carbonfasern mit den Parametern von ELG und den in Tabelle 5-1 eingeführten „Standardparametern“ getestet. Hierfür wird eine Carbonfaser des Sigratex C 305-TW 2/2 [130] bei 700 °C in inerter Atmosphäre pyrolysiert, um eine beispielhafte thermische Behandlung anzuwenden³. Da der Prozess in inerter Atmosphäre abläuft, sollte es keinen Einfluss auf die Kennwerte geben. Die Prüfparameter unterscheiden sich sowohl bei der Bestimmung der Feinheit, als auch bei der Zugfestigkeitsmessung (siehe Tabelle 5-3).

Es ist ersichtlich, dass die Faserfestigkeit bei der „ELG-Messung“ um 2,9 % höher liegt, die Steifigkeit jedoch um 5,7 % geringer ist. Die unterschiedlichen Parameter bei der Titer-Bestimmung führen ebenfalls für einen 7,8 % erhöhten Titer bei der „ELG-Parametern“ und zu einem 3,2 % erhöhten Durchmesser (siehe Formel 5-9). Diese Änderung des Durchmessers hätte durch den quadratischen Term in der Formel der Festigkeitsberechnung (Formel 5-1) eine Verringerung der Festigkeit um 6,4 % zur Folge. Die Festigkeit ist jedoch um knapp 10 % geringer, so dass dieser Effekt nicht alleine dem veränderten Durchmesser zugeordnet werden kann. Die Veränderung der Festigkeit ist somit ein ebenfalls ein Effekt der veränderten Prüfgeschwindigkeit und kürzeren Einspannlänge. An der Steifigkeit, welche i.d.R. nicht von der Einspannlänge abhängt, ist ebenfalls ein um 6 % reduzierter Wert zu beobachten, welcher gut mit dem ermittelten Durchmesser erklärt werden kann. Somit ist festzuhalten, dass unterschiedliche Prüfparameter zu unterschiedlichen Durchmessern, Festigkeiten und Steifigkeiten führen. Eine Reduktion der Einspannlänge kann hier als Hauptursache für eine Veränderung der Kennwerte

³Details zu den Verfahren werden in Kapitel 8 gegeben

identifiziert werden, was sich auf den Titer und somit auf allen anderen damit verbundenen Eigenschaften auswirkt. Eine eindeutige Zuordnung, welche Parameter besser geeignet sind, kann nicht angestellt werden.

Tabelle 5-3 Vergleich mittels FAVIMAT+ gemessener Fasereigenschaften mit unterschiedlichen Prüfparametern.

	Prüfparameter	Standard-Parameter	ELG
Titer	Einspannlänge [mm]	25	20
	Prüfgeschwindigkeit [mm/s]	0,5	2
	Vorspannung	0,7	1
Zugversuch	Einspannlänge [mm]	25	20
	Prüfgeschwindigkeit [mm/s]	0,5	1
	Vorspannung	1	0,5
	Zugfestigkeit [GPa]	4,09 +0,69	4,21+0,63
	Zugsteifigkeit [GPa]	218,25+5,86	205,89+3,9
	Durchmesser [μm]	6,73+0,22	6,95+0,2
	Titer [dtex]	0,63+0,04	0,68+0,04

5.6.2 Einfluss der Feinheitmessung

Wie zuvor beschrieben, ist die Feinheit der Faser ein Ausgangspunkt für die Berechnung weiterer Kenngrößen, wie den Durchmesser, die Bruchspannung und die Steifigkeit. Wie in Abschnitt 5.2 erläutert, erfolgt die Bestimmung durch eine vibroskopische Messzelle. Wie beim Vergleich der “ELG-Parameter” zu den “Eigenen Parameter” ersichtlich wird, hat die Feinheit einen großen Einfluss auf die Messung und soll aus diesem Grund nachfolgend genauer untersucht werden. Tabelle 5-4 zeigt die Standardparameter für die Ermittlung der Feinheit, des Durchmessers, der Festigkeit und der Steifigkeit, sowie zwei Variationen mit den entsprechenden Ergebnissen. Variation I verdoppelt die Einspannlänge bei der Feinheitmessung von 25 mm auf 50 mm, Variation II erhöht die Vorspannung bei der Zugprüfung von 0,7 cN auf 1,5 cN. Die Prüfgeschwindigkeit sowie die Einspannlänge bleiben unverändert. Die Einzelfasermessung wird erneut an den bei 700 °C, in inerten Stickstoffatmosphäre, thermischen behandelten Sigratex CW305 Fasern durchgeführt [130]. Durch die Variationen der Versuchsparameter erhöht sich der Wert der Feinheit, im Vergleich zu den Standardparametern, um ca. 8 % zu. Daraus resultieren nach Formel 5-9 eine Vergrößerung des Durchmessers um 4 %, was gut mit dem berechneten Durchmesser übereinstimmt. Dies hätte nach Formel 5-1 eine Abnah-

Tabelle 5-4 Variation der Versuchsparameter und Übersicht der daraus ermittelten Parameter bei der Einzelfasermessung.

Prüfparameter		Standard	Variante I	Variante II
Titer	Einspannlänge [mm]	25	50	25
	Prüfgeschw. [mm/s]		konst. 0,5	
	Vorspannung [cN]	0,7	0,7	1,5
Zugversuch	Einspannlänge [mm]		konst. 25	
	Prüfgeschw. [mm/s]		konst. 0,5	
	Vorspannung [cN]	1	1	2
Zugfestigkeit [GPa]		$4,28 \pm 0,86$	$3,95 \pm 0,74$	$4,01 \pm 0,53$
Zugsteifigkeit [GPa]		$220,1 \pm 4,84$	$205,5 \pm 4,67$	$205,3 \pm 4,75$
Durchmesser [μm]		$6,67 \pm 0,27$	$6,99 \pm 0,15$	$6,94 \pm 0,35$
Titer [dtex]		$0,62 \pm 0,05$	$0,68 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,07$

me der Festigkeit und Steifigkeit von 8 % zur Folge, was sich ebenfalls gut mit der gemessenen Verringerung von 6,3 % in der Festigkeit und 6,7 % in der Steifigkeit für Variante II deckt. Hier wird die Einspannlänge gleich belassen und lediglich die Vorspannung erhöht. Bei Variante I wird zusätzlich noch die Einspannlänge und Vorspannung für den Titer verändert, was keinen Einfluss gegenüber Variante II hat. Für Variante II sorgt eine Steigerung des Titers von 8 % zu einer Reduktion der Festigkeit um 7,7 % und in der Steifigkeit um 6,6 %. Es kann also festgehalten werden, dass eine Veränderung des Titers sich äquivalent auf die Kennwerte Festigkeit und Steifigkeit und mit dem Faktor 2 auf den Durchmesser auswirkt. Die Bestimmung des Titers ist somit ein sehr wichtiges Vorgehen zur korrekten Berechnung quantitativer Kennwerte.

Laut Formel 5-5 geht in die Betrachtung des Titers auch die Biegesteifigkeit der Faser mit ein. Auch Mörschel [14] weist auf diesen Effekt hin. Bei hoher Einspannlänge oder hoher Spannkraft verliert die Biegesteifigkeit jedoch an Bedeutung. Für die korrekte Bestimmung der Feinheit, muss die Einspannlänge oder die Vorspannung bei der Feinheitmessung solange erhöht werden, bis keine weitere Änderung der Feinheit zu erkennen ist bzw. die Feinheit gegen einen Wert konvergiert.

Um diesen Effekt zu überprüfen, wird an denselben Fasern wie auch schon bei der Variation der Prüfparameter, Prüfungen des Titers mit erhöhten Vorspannungen und Prüflängen durchgeführt. Eine Erhöhung der Vorspannung von 1 cN/dtex auf 2,5 cN/dtex war nicht ohne Erhöhung der Einspannlänge möglich, da es bei dieser Messung zu keiner Resonanzfrequenz innerhalb des Messbereiches kam. Die Ergebnisse dieser Versuche ist in Abbildung 5-9 dargestellt. Durch die Erhöhung beider

Werte konnte eine Erhöhung des Titers von 0,62 dtex auf 0,64 dtex festgestellt werden, was eine Erhöhung des Durchmessers von 6,67 μm auf 6,77 μm zur Folge hat. Eine Erhöhung der Messlänge und des Durchmessers sollte eine Reduktion der mechanischen Kennwerte zur Folge haben, da durch das größere getestete Volumen die Fehleranzahl steigt, wie auch die nominelle Fläche größer wird. Abbildung 5-9 zeigt jedoch, dass für eine Erhöhung der Prüflänge auf 50 mm keine Veränderung der Festigkeit und Steifigkeit festzustellen ist. Eine weitere Erhöhung der Vorspannung auf 5 cN/dtex sorgt für einen Anstieg der Feinheit auf 0,7 dtex und somit auch zu einem Anstieg des Durchmessers auf 7,1 μm . Dies entspricht einer Zunahme des Durchmessers von 6,4 % gegenüber der Faser mit einer Prüflänge von 25 mm. Für diese Variation ist nun eine deutliche Reduktion der Kennwerte um 11-19 % zu erkennen. Dieser Effekt ist also unabhängig von der Einspannlänge zu beobachten und zeigt, dass, mit steigender Vorspannung, Änderungen der Feinheit noch durchaus möglich sind. Die Kennwerte bei höheren Einspannlängen und Vorspannungen konvergieren gegen den Wert aus dem Datenblatt, jedoch sind 50 mm sehr lang für kommerzielle Recyclingfasern und auch nur bedingt normgerecht prüfbar, weshalb 25 mm als Standard beibehalten wurde.

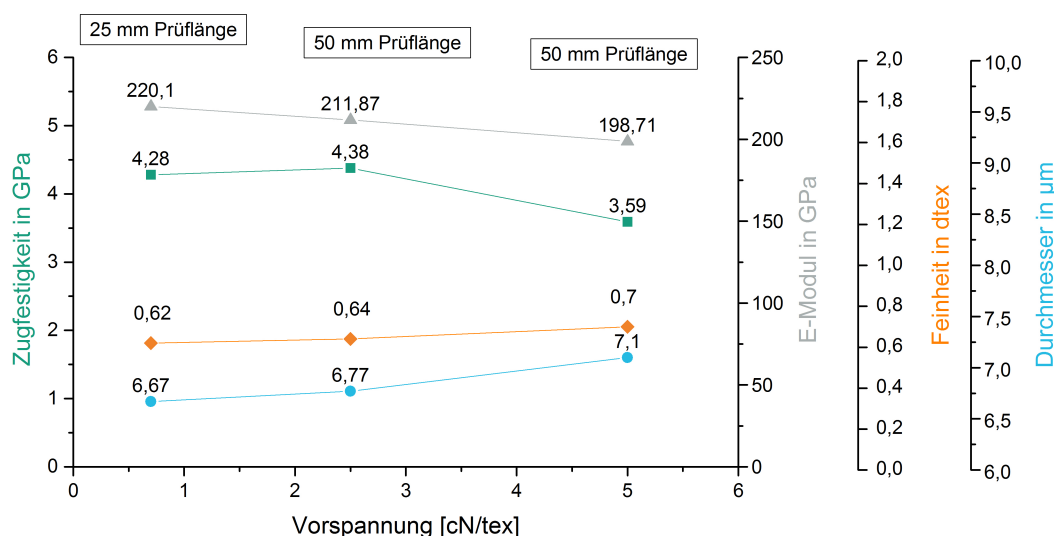


Abbildung 5-9 Darstellung der ermittelten Zugfestigkeit, der Steifigkeit, des Durchmessers und der Feinheit in Abhängigkeit der Vorspannung und der Einspannlänge.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Erhöhung der Einspannlänge sowie der Vorspannkraft zu einer größeren Feinheit als bei einer Verwendung der „Standardparameter“ führen. Eine korrekte Aussage über die wahren Kennwerte ist somit nur bedingt möglich. Änderungen im Faservolumen, der Titerbestimmung, aber auch die Faserbiegesteifigkeit spielen hier alle eine entscheidende Rolle. Wie zuvor bereits angesprochen, werden alle in dieser Arbeit verwendeten Tests daher mit den in Tabelle 5-1 gezeigten Parameter in Anlehnung an die Fasereinspannung der ISO 11566

durchgeführt. Es ist zu beachten, dass der Vergleich unterschiedlicher Einzelfaserkennwerte durch die Prüfmethodik, Auswertemethodik und gewählten Prüfparameter enorm schwanken kann und Vergleiche zu anderer Literatur oder Datenblättern nur schwer gezogen werden können. Für eine Reproduzierbarkeit der Kennwerte innerhalb dieser Arbeit werden daher die Prüfparameter daher nicht verändert.

5.7 Korrelation zwischen optischer und vibroskopischer Durchmesserbestimmung

Ein großer Vorteil des EFZV mittels des FAVIMAT+ ist eine individuelle Bestimmung des Durchmessers an jedem einzelnen Filament vor der eigentlichen Faserzugprüfung. So kann, wie in ASTM D1577-07 beschrieben, durch das Ausmaß der Schwingung der Äquivalenzdurchmesser bestimmt werden. Vorteil dieser Messmethode ist, dass der Durchmesser über den Titer bestimmt wird. Teilt man diesen durch die Dichte, so erhält man den Äquivalenzdurchmesser des Filaments. So können im Gegenzug zur optischen Messungen auch hohle Fasern vermessen werden, sofern die Dichte bekannt ist. Nachteil dieser Messmethode ist jedoch, dass der ermittelte Durchmesser einem perfekten runden Durchmesser entspricht. Querschnittsfotos von eingebetteten Carbonfasern zeigen jedoch, dass diese auch andere Formen aufweisen können (siehe Abbildung 5-10). Je größer die Abweichungen von einer perfekt regelmäßigen runden Form sind, desto größer ist der so gemessene Fehler.

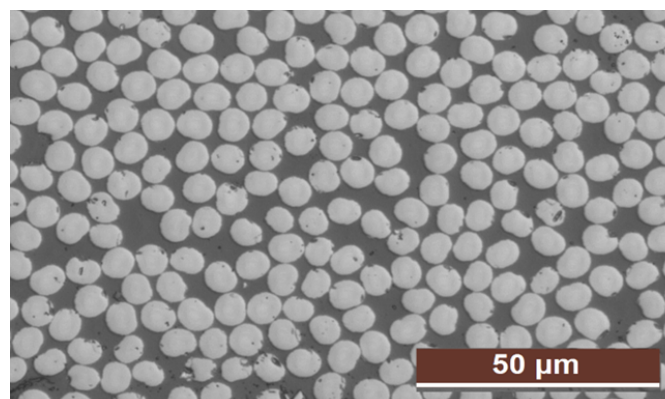


Abbildung 5-10 Schliffbilder einer Probe mit eingebetteten Carbonfasern (links). Diese zeigen einen ovalen und nicht runden Querschnitt.

Um den Einfluss dieses Fehlers zu untersuchen, wird ein Vergleich der vibroskopisch bestimmten Durchmesser zu optisch bestimmten Durchmessern durchgeführt. Für diesen Versuch werden erneut Fasern aus einem Sigratex C W305 Gewebe mit drei unterschiedlichen Parametern thermisch behandelt. Anschließend werden jeweils

20 von ihnen im FAVIMAT+ geprüft und der Äquivalenzdurchmesser ermittelt. Eine größere Anzahl von Fasern desselben Typs werden in Epoxidharz eingebettet und für die Aufnahme von Schliffbildern mittels einem Auflichtmikroskop des Typs LEICA 4000M LED vorbereitet. Auf diese Weise werden im Lichtmikroskop automatisiert die Durchmesser der Fasern bestimmt und in unterschiedliche Durchmessergrößen (siehe Abbildung 5-11) kategorisiert und farbig markiert. Auf diese Weise werden 500-1000 Fasern vermessen. Fasern, welche nur als Fragment vorliegen, Poren oder herausgerissene Fasern beim Polieren werden händisch aus der Auswertung entfernt. Der sogenannte Äquivalenzdurchmesser wird bei der optischen Messung über die vom Mikroskop detektierte Fläche berechnet. Dies geschieht durch eine Grauwertanalyse der heller scheinenden Fläche, welche im Schliff die Fasern darstellen. Aus dem Übergang der unterschiedlichen farbigen Bildpunkte wird der Umfang der Faser identifiziert und die Fläche per Integralbildung berechnet.

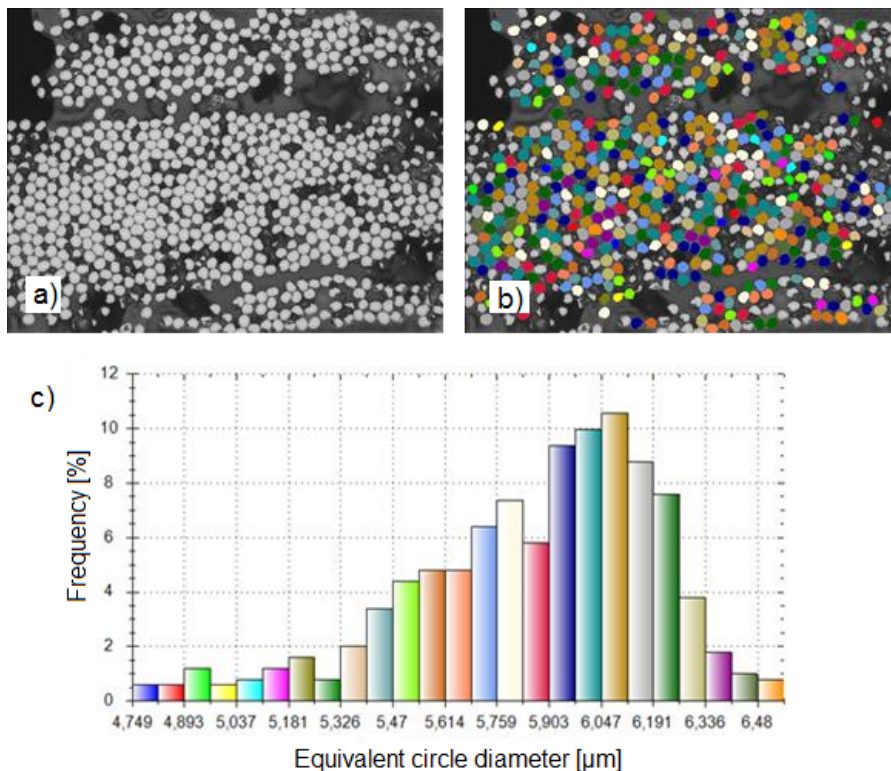


Abbildung 5-11 (a): Schliffbild einer unidirektionalen eingebetteten Probe. (b): Gruppierte Durchmesser, farblich dargestellt. (c): Auswertung der Gruppen nach Häufigkeit und Äquivalenzdurchmesser.

Die Betrachtung der bestimmten Durchmesser an allen drei behandelten Fasern durch das vibroskopische und das optische Messverfahren wird in Abbildung 5-12 gegenübergestellt. Sie zeigt, dass die Messwerte der optischen Messung für alle drei untersuchten Fasern um 4 % bis 11 % geringer ausfallen, als die der vibroskopischen Messung. Außerdem sind die Standardabweichungen bei der optischen

Messung größer, was durch die Umrechnung der Fläche in einen Äquivalenzdurchmesser und die große Anzahl an Fasern erklärt werden kann. Im größten Teil der Literatur wird ein optisch ermittelter Durchmesser für den EFZV genutzt, welcher wie hier ersichtlich, tendenziell geringer ausfällt. Auch die entsprechenden Normen schlagen meist optische oder lasergestützte Verfahren vor. Wie in Kapitel 5.6 gezeigt, kann durch Erhöhung der Vorspannung und der Faserlänge der vibroskopisch bestimmte Durchmesser erhöht werden, was den Unterschied zwischen den beiden Berechnungsmethoden weiter vergrößern würde. Dies hätte zur Folge, dass Fasern mit einem optisch gemessenen Durchmesser, höhere mechanische Kennwerten aufzeigen würden. Durch den quadratischen Einfluss des Durchmessers in der Bestimmung von Festigkeit und Steifigkeit, ergibt sich eine prozentuale Veränderung dieser Werte um den Faktor von 2. Die Faser aus dem Prozess 2 in Abbildung 5-12 zeigt zum Beispiel einen 11 % geringeren optischen Durchmesser, welcher bei der Festigkeits- und Steifigkeitsberechnung zu einer Reduktion von 22 % führen würde. Wird die Erhöhung des Durchmessers von 6,4 % ($6,67\text{ }\mu\text{m}$ auf $7,1\text{ }\mu\text{m}$) aus der Titerbestimmung mit einbezogen, ergibt sich ein absoluter Fehler von 16,64 % für den Durchmesser, wodurch es zu einer Festigkeits- und Steifigkeitsschwankung von bis ca. 30 % kommen würde. Auch nach dieser Auswertung bleiben noch Fragen offen. Es ist zum Beispiel nicht sichergestellt, dass die Mittels Leica Software ermittelten Durchmesser korrekt sind. Um dies zu verifizieren, sollten Durchmesseranalysen mit einem Laserdiffraktometer durchgeführt und für Vergleiche herangezogen werden. Des Weiteren ist ungeklärt, welche Methode besser mit ovalen und elliptischen Fasern umgehen kann und ein damit einhergehender potentieller Fehler geringer ist. Ein großer Nachteil bei der Bestimmung des Durchmessers anhand eingebetteter Fasern ist der hohe präparative Aufwands und die fehlende Zugehörigkeit der Durchmesser zur im Einzelfaserzug gemessenen Kraft. Außerdem sind die so ermittelten Durchmesser lediglich eine Schnittbildaufnahme und nicht repräsentativ über die Länge des Filaments. Die Ergebnisse machen jedoch deutlich, dass der ermittelte Durchmesser und die damit verbundene Methode seiner Bestimmung einen entscheidenden Einfluss auf die Faserkennwerte haben [131].

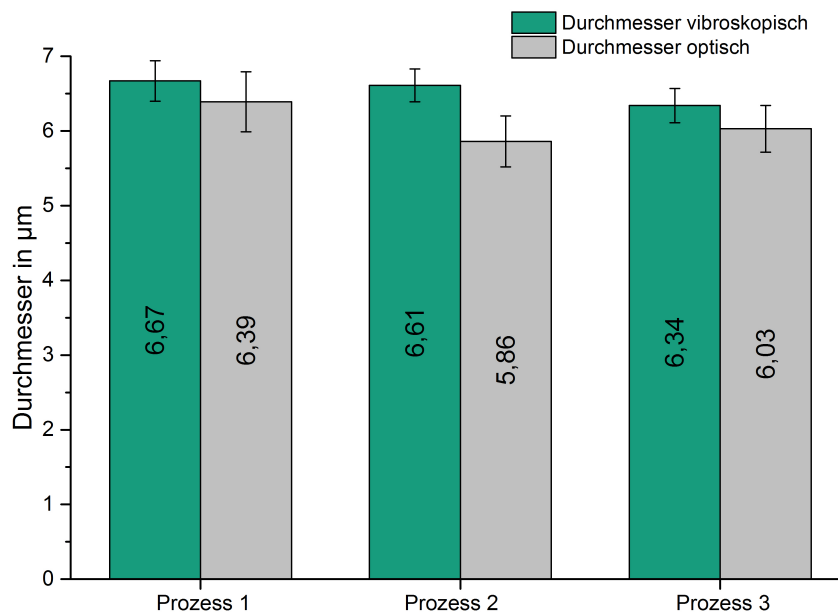


Abbildung 5-12 Durchmesser der optischen und der vibroskopischen Messungen im Vergleich für drei unterschiedliche Carbonfasern.

Zusammenfassung

- Es gibt keine eindeutige anerkannte Norm für den Einzelfaserzugversuch für Carbonfasern. Somit ist weder das Prüfen von noch das Berechnen der für die FVK-Branche relevanten Kennwerte möglich.
- Es genügt, 20 Fasern im Einzelfaserzugversuch zu prüfen, um eine statistische Sicherheit bzgl. der Kennwerte zu erhalten.
- Eine Entschlichtung der Carbonfaser kann, wenn sie schlecht oder falsch durchgeführt wird, Einflüsse auf die Einzelfaserkennwerte haben.
- Prüfparameter, vor allem die Einspannlänge und Vorspannung, haben einen großen Einfluss auf die Titerbestimmung und somit auch auf die Festigkeit und Steifigkeit.
- Eine erhöhte Einspannlänge und Vorspannung senkt die mechanischen Kennwerte der Einzelfilamentprüfung.
- Optisch ausgewertete und vibroskopisch bestimmte Durchmesser unterscheiden sich stark. Der optisch bestimmte Durchmesser ist tendenziell kleiner. Somit können auch die gemessenen mechanische Kennwerte der Fasern stark schwanken.

6 Bewertung der Faser-Matrix

Haftung durch den Pull-Out Test

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Möglichkeiten der Nutzung des FIMATEST für Carbonfasern und insbesondere von recycelten Carbonfasern zur Beschreibung der FMH. Teile der Ergebnisse dieses Kapitels sind im Rahmen der Masterarbeit von Andreas Hiederer [S9]⁴ entstanden.

Im vorherigen Kapitel wurde der Fokus auf die Bestimmung der mechanischen Faserseigenschaften der Carbonfasern, wie Festigkeit, Steifigkeit, Titer und Durchmesser gelegt und die Möglichkeit der Charakterisierung dieser Eigenschaften dokumentiert. In diesem Kapitel soll die neue Messmethodik des FIMATEST beschrieben und seine Eignung detailliert untersucht werden. Durch den Einsatz des FIMATEST ist eine schnelle Erzeugung und Prüfung der Probekörper möglich, was die Wirtschaftlichkeit einer solchen Messung nochmals erhöht. Dabei ist anzumerken, dass es hier noch keine Prüfvorschriften gibt und eines der ersten erhältlichen Gerät 2016 an das Fraunhofer IGCV ausgeliefert wurden. Dies bedeutet, dass es noch keinen Stand der Technik zu diesem Messgerät gibt. Nach der Beschreibung des Messprinzips wird eine Untersuchung und Beschreibung der Prüf- und Materialparameter diskutiert, sowie eine Untersuchung dieser Parameter auf die Scherfestigkeit durchgeführt. Dabei wird der Fokus auf die Verwendung von Epoxid, PP und PA6 als Matrixsystem gelegt. Die Auswirkung der thermischen Behandlung auf die FMH wird dann in Abschnitt IV im Detail evaluiert.

6.1 Umsetzung des Pull-Out Test mittels des FIMATEST Systems

In der Literatur finden sich viele Veröffentlichungen zur Bewertung der Faser-Matrix Haftung mittels eines Pull-Out Tests. Hierbei nutzen viele selbst gebaute oder umgebaute Prüfstände für den Einbettungsvorgang aber auch für den Auszug. Für eine gültige Pull-Out Messung muss neben dem Faserdurchmesser auch die Einbetttiefe genau bekannt sein und der Einbettwinkel in 90° zum höchsten Punkt des Radius stehen, damit die aufgebrachte Zugspannung in eine Scherspannung

⁴Hiederer, A.: Der Single-Fiber Pull-Out Test als mögliches Prüfverfahren zur Bestimmung der Faser-Matrix Haftung, Technische Universität München, Masterarbeit, 2018

entlang der Faseroberfläche übergehen kann. Die Komplexität dieser Herausforderungen an die Messung ist in den meisten Veröffentlichungen immer wieder zum Problem geworden, weshalb große Standardabweichungen und ungültige Messungen einen großen Teil der Publikationen ausmachen [90, 91, 93–95, 132, 133].

Im Rahmen eines ZIM-Projektes von 2014 - 2016 wurde gemeinsam mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung und der Firma Textechno Herbert Stein GmbH & Co. KG das FIMATEST Prüfgerät entwickelt, welches eine Kombination des bereits bestehenden FAVIMAT+ und dem neu entwickelten FIMABOND darstellt. Abbildung 6-1 zeigt den FIMABOND auf der linken Seite und den FAVIMAT+ auf der rechten.



Abbildung 6-1 Anlagenkomponenten des FIMATEST bestehend aus FIMABOND (links) und FAVIMAT+ (rechts).

Die Aufgabe des FIMABOND ist das Einbetten einer Einzelfaser in einen Polymertropfen und eine Abkühlung bzw. Aushärtung des Polymers. Das Gerät besitzt eine Kamera zur Faserpositionsbestimmung und Analyse der Oberflächenbeschaffenheit des Matrixtropfens sowie einer LED-Beleuchtung zur Erhöhung der Sichtbarkeit der Faser. Ein Druckluftanschluss erlaubt die Erzeugung eines Unterdrucks zur Ansaugung der Fasern, während ein Stickstoffanschluss zur Spülung der Heizkammer verwendet wird, um Polymersysteme vor der Oxidation zu schützen. Die Einbettanlage ist mit einem Kontaktoven ausgestattet, der bis zu 400 °C heizen und somit alle gängigen Matrixsysteme aufschmelzen kann. Die Position des Einbetttiegels kann mittels eines x-y-z-Tisches in alle drei Raumrichtungen gefahren werden, um eine Positionierung der Faser am höchsten Punkt des Polymertropfens zu ermöglichen. Für die Einbettung wird bei manuellem Erkennen des Kontakts der Faser zum Polymer die automatische Einbettung gestartet, welche über einen Schrittmotor gesteuert wird und eine zuvor definierte Einbettlänge anfährt. Aufgrund des möglichen Fehlers bei der Erkennung des Kontaktpunktes und der Messungenauig-

keit empfiehlt Textechno und verschiedene Autoren eine Mindesteinbettlänge des fünffachen Faserdurchmessers, also bei Carbonfasern $35\text{ }\mu\text{m}$ [134].

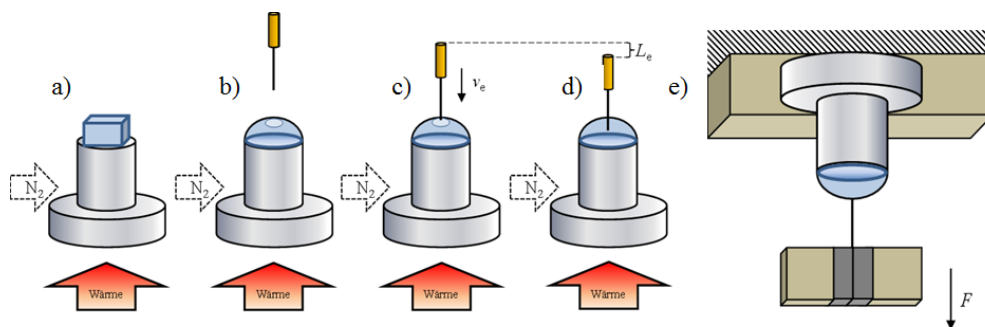


Abbildung 6-2 Ablauf der Pull-Out Messung. a) Aufschmelzen eines Thermoplastes bzw. Applizieren eines duromerischen Tropfens, b) Positionierung der Faser, c) Einbettung der Faser d) Erstarrung des Polymers e) Auszug [15].

Zur Präparation der Proben für den Pull-Out müssen unterschiedliche Filamente aus der zu untersuchenden Probe entnommen werden. Dies sollte mit einer bewussten statistischen Verteilung geschehen (z.B. zehn Filamente aus drei Rovings) und sollte auch während der Messung stets als Einflussfaktor betrachtet werden. Die Filamente aus den Rovings werden auf eine Länge von etwa vier Zentimeter gekürzt, mit einer Pinzette voneinander separiert und durch einen Klebestreifen am Rand beschriftet. Anschließend wird der Durchmesser jedes einzelnen Filaments am FAVIMAT+ durch ein entsprechendes Messprogramm vibroskopisch, analog zum EFZV, nach ASTM D1577-07 gemessen. Dabei kann es zur selben Problematik und Unschärfe der Durchmesserbestimmung wie bereits in Kapitel 5.7 beschrieben kommen. Nach dem Vermessen des Durchmessers werden die Fasern für den Einbettvorgang vorbereitet. Dazu wird das Polymer vorbereitet und in den Einbetttiegel eingebracht. Es können sowohl Thermoplaste wie auch Duromere für den Einbettvorgang genutzt werden. Thermoplaste müssen dabei meist vor dem Einbettvorgang konditioniert und aufgeschmolzen werden, wohingegen Duromere vor dem Einbetten in der richtigen Menge angemischt und appliziert werden müssen. Ist der Polymertropfen präpariert, kann das Filament zur Einbettkanüle gebracht werden, wo es bis zu einem Filter eingesaugt wird der Luft durchlässt, nicht jedoch die Faser. Anschließend wird das herausstehende Faserende soweit wie möglich gekürzt, um das anschließende gerade Einbetten zu vereinfachen. Der Probe wird eine Nummer zugeteilt, zu der auch der Durchmesser, das Heizprogramm sowie Auffälligkeiten notiert werden. Anschließend wird die Faser manuell in Kontakt mit dem Polymertropfen gefahren. Eine seitlich angebrachte Kamera mit entsprechender Vergrößerung hilft dabei den Zeitpunkt des Kontakts zu definieren. Über die Positionssteuerung wird der Tiegel so positioniert, dass der Matrixtropfen direkt unter der Faser ist. Das Zentrum des Matrixtropfens ist durch eine ellipsenförmige

Reflexion auf dessen Oberfläche erkennbar. Die Faser wird langsam in die Nähe der Reflexionsmitte gefahren. Sobald die Faser mit der Matrix in Kontakt steht, wird der Befehl zum automatischen Verfahren gegeben (vgl. Abbildung 6-2 b) und c)). Der FIMABOND bettet die Faser mit der definierten Einbettgeschwindigkeit v_e und Einbetttiefe l_e ein. Anschließend wird die Matrix zur Aushärtung oder Homogenisierung eine bestimmte Zeit auf Temperatur gehalten (vgl. Abbildung 6-2 d)), bevor das Heizelement abgeschaltet wird und die Probe abkühlt. Sobald die Matrix weitestgehend ausgehärtet oder erstarrt ist, wird der Tiegel aus der Probenkammer entnommen und auf einem Klebeband, auf dem die laufende Nummer der Probe geschrieben steht, fixiert.

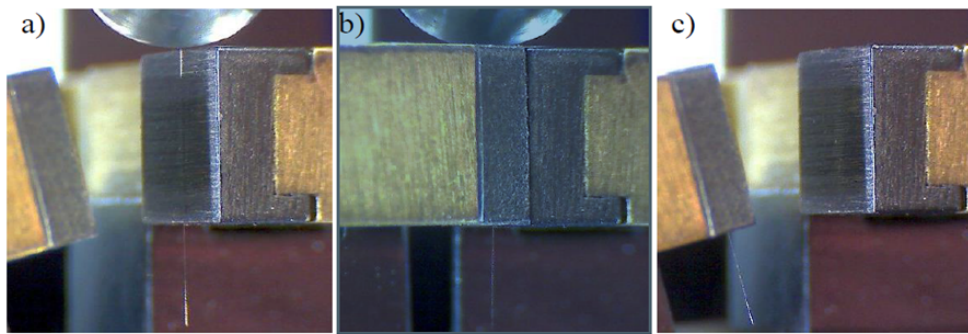


Abbildung 6-3 a) Position der Faser zwischen den Klemmböcken vor dem Versuch, b) Schließen der Klemmen, c) Öffnen der Klemme nach dem Test [15].

Nach einer entsprechenden Lagerung, Härtung oder Konditionierung der Probe kann der Tiegel mit der eingebetteten in die Auszugseinrichtung des FAVIMAT+ (siehe Abbildung 6-3) eingespannt werden. Durch die dort angebrachte Kamera kann die Position der Klemmen exakt bestimmt werden. Die Klemmen werden manuell gesteuert, möglichst nah an den Polymertropfen gefahren und die Faser an die Flanke der Klemme angelegt (siehe Abbildung 6-3). Ist dies geschehen, kann der Auszugversuch gestartet werden.

Nach dem Schließen der Klammern fährt die Traverse mit einer vordefinierten Geschwindigkeit eine eingestellte Vorspannung an und hält diese einen Moment. Anschließend fährt sie weiter und zieht bei geschlossenen Klemmen die Faser aus der Matrix. Dabei werden Kraft und Weg aufgezeichnet und bei Erreichen eines definierten Abbruchkriteriums die Messung gestoppt. Anhand spezifischer Messpunkte wird die Messung anschließend ausgewertet.

6.2 Einflüsse auf den Pull-Out Test

Wie auch beim EFZV ist in den Vorversuchen und Literaturrecherche zu dieser Arbeit ersichtlich geworden, dass im Bereich der Prüfung der FMH von (recyclten) Carbonfasern nur wenige Prüfabläufe oder -parameter existieren. Daher soll in diesem Kapitel analog zu Kapitel 5 „Bewertung von Carbonfasern mittels des EFZV“ eine Prüfvorschrift des Pull-Out-Messverfahrens erstellt und anschließend im Kapitel IV zur Bestimmung der FMH von recycelte Fasern angewandt werden. Ziel dieser Versuche ist daher die Definition der Einflussgrößen und die Untersuchung der wichtigsten Parameter. Diese Einflüsse werden sowohl durch die Präparation der Faser, der Matrix, sowie beim eigentlichen Auszug eingebracht. Nachfolgend beschriebene Parameter werden innerhalb dieses Versuchs variiert, um ihren Einfluss zu evaluieren. Durch dieses Vorgehen sollen ein Standardprüfvorgehen und Standardparameter definiert werden. Diese Parameter können in drei unterschiedliche Kategorien eingeteilt werden: Prüfparameter, Auswerteparameter (Materialparameter) sowie Verarbeitungsparameter. Für diese Parameter soll im Folgenden eine kurze Zusammenfassung gegeben werden.

Tabelle 6-1 Prüfparameter und deren Einstellmöglichkeiten beim FIMATEST-Pull-Out System.

Prüfparameter	Einstellmöglichkeiten
Vorspannung	0 bis 10 nN
Unterschreiten der Kraft	0 bis 50 cN
Abbruch nach Verschiebung	0 bis 2000 μm
Grenzwert	1 bis 99 %
Mindestverfahrweg	0 bis „Abbruch nach Verschiebung“
Auszugsgeschwindigkeit	0,01 bis 300 mm/min

Zu den Prüfparametern, zusammengefasst in Tabelle 6-1, zählen die Abbruchkriterien für den Test, die Vorspannung und die Auszugsgeschwindigkeit v_{Auszug} . Die Abbruchkriterien sind das Unterschreiten einer festgelegten Kraft (Drop of force under) und das Erreichen einer bestimmten Verschiebung (Stop test after). Außerdem gibt es die zwei Parameter „Grenzwert“ (Threshold) und Mindestverfahrweg, welche das Beenden des Tests bei Unterschreiten der festgelegten Kraft verhindern können. Die effektive Einbettlänge wird über das Abbruchkriterium gesteuert und zur Berechnung der entsprechenden Kennwerte genutzt. Der Parameter Grenzwert stellt sicher, dass kurz auftretende Lastspitzen im Kurvenverlauf nicht zum vorzeitigen Versuchsabbruch führen. Wird die Kraft vor dem Erreichen des gewählten Mindestverfahrweg unterschritten, wird die Messung trotzdem über die eingestellte Länge weiter aufgezeichnet. Nach dem Mindestverfahrweg gelten wieder die gesetzten Abbruchkriterien.

Zur Auswertung der interfacial shear strength, der local shear strength sowie der kritischen Energiefreisetzungsrate ist zudem die Eingabe von unterschiedlichen Matrix und Faser-Eigenschaften notwendig (Materialparameter). Sie sind in Tabelle 6-2 aufgelistet. Die Auswerteparameter beinhalten jeweils den E-Modul der Matrix (E_m) und der Faser (E_f), die transversalen Wärmeausdehnungskoeffizienten (coefficient of thermal expansion (CTE)) der Matrix α_m und der Faser α_f sowie die Querkontraktionszahlen (Poisson's ratio) ν_m und ν_f . Beim E-Modul und der Querkontraktionszahl der Faser werden sowohl die longitudinalen als auch die transversalen Kennzahlen abgefragt. Allerdings fließen nur der longitudinale E-Modul und die transversale Querkontraktionszahl in die Berechnungen ein. Die anderen Kennwerte sind deswegen in Tabelle 6-2 nicht aufgeführt. Des Weiteren werden der Faserdurchmesser d_f , der Radius des Matrixtropfens R_m und die Temperatur des Matrixpolymers, bei der die Matrix frei von thermischen Spannungen ist, mit einbezogen. Diese entspricht bei Polymeren der Glasübergangstemperatur T_g . Liegt die Glasübergangstemperatur T_g des Polymers unter null, wird für die spannungsfreie Temperatur die Raumtemperatur T_R angegeben.

Tabelle 6-2 Matrix- und Fasereigenschaften die benötigt werden um die interfacial- and local shear strength sowie die Energiefreisetzungsrate zu berechnen.

Matraxeigenschaften	Fasereigenschaften
E-Modul	E-Modul
Transversaler CTE	Longitudinaler E-Modul
Querkontraktionszahl	Transversaler CTE
Glasübergangstemperatur	Querkontraktionszahl
Radius des Matrixtropfens	Faserdurchmesser

Für das Einbetten und Ausziehen der Faser sind viele Parameter an der Anlage zu definieren. Im Rahmen dieser Arbeit sollen, aufgrund des Umfangs, nicht alle dieser Parameter untersucht werden. Daher werden einige als konstant angesehen und die Voreinstellungen von Textechno genutzt. Diese Parameter sind in Tabelle 6-3 ersichtlich.

Einer der ersten Verarbeitungsparameter ist die statistische Probenentnahme der Filamente aus dem Roving, bzw. dem Verbundwerkstoff. Hier können die Fasern zum einen vorgeschädigt werden, aber auch Fasern mit einer veränderten Oberfläche explizit in oder aus der Messung genommen werden. Vor allem Fette, Dreck und Stäube sind hier als verändernde Medien für die Haftung zu benennen. Die anschließende vibroskopische Durchmesserbestimmung mit ihrer potentiellen Messungenauigkeit und ihren Eigenheiten wurde bereits angesprochen. Ist das Filament ausgewählt und der Durchmesser vermessen, muss der Polymertropfen gebildet werden. Hierbei muss zwischen duromeren und thermoplastischen Systemen unter-

schieden werden. Bei der Bildung eines Tropfens aus einem Duromer muss dieser für zweikomponenten Systeme aus einem Harz und Härter gebildet werden. Dazu müssen sehr kleine Mengen abgewogen und gemischt werden. Anschließend sollte das Gemisch entgast werden, da sonst Blasen bei der Aushärtung mit eingebetteter Faser entstehen können, welche die Faser unter Umständen verschieben. Das Harz-Härter Gemisch wird mit einer Dosierpipette in der entsprechenden Menge in den Tiegel gegeben und in dieser für das Einbetten der Faser vorbereitet (siehe Abbildung 6-4). Nach der Einbettung der Faser folgt die Aushärtung des Duromers, damit dieses seine Polymerketten vernetzen kann. Da die im Datenblatt angegebenen Temperzyklen nur bedingt für den Harztropfen zulässig sind, müssen spezielle Zyklen für den Harztropfen entwickelt werden, welche einen guten Kompromiss aus Härtezeit und Stabilität der Faser bilden müssen. Für die Tropfenbildung eines thermoplastischen Polymers kommen sowohl Granulate, wie auch Fasern, wie sie oft in Recyclingvliesstoffen eingesetzt werden, in Frage. Granulate haben den Vorteil, dass sie auf die entsprechende Menge zugeschnitten werden und anschließend im eingebauten Tiegel aufgeschmolzen werden können. Thermoplastfasern hingegen, müssen zuerst über einen kryogenen Mahlschritt vorzerkleinert und anschließend in eine Tablette gepresst werden. Die Routen für thermoplastische Granulate und Fasern sind in Abbildung 6-4 ersichtlich. Die in der Tablettenform eingebrachte Matrix kann anschließend im Pull-Out Tester aufgeschmolzen werden, wobei eine Oxidation durch ausreichend Stickstoffzugabe verhindert werden muss. Ein weiterer Einfluss ist die Konditionierung der Proben vor dem Pull-Out. Zu beachten ist auch, dass thermoplastische Proben einen starken Schrumpf besitzen, welcher auch vom Abkühlvorganges des Tropfens abhängt. Somit kann die reale Einbettlänge deutlich unter der eingestellten Einbettlänge liegen.

Tabelle 6-3 Parameter die in der Software des FIMATEST hinterlegt sind und in dieser Arbeit nicht variiert werden.

Parameter	Einstellung
Vorspannung	0,1 cN
Auszugsgeschwindigkeit v_{Auszug}	0,1 mm/min
„Überschreiten einer bestimmten Kraft“	0,001 cN
„Testabbruch nach Verschiebung um“	an Einbetttiefe l_e angepasst
Freie Faserlänge	so kurz wie möglich
Einbettgeschwindigkeit	500 μm
Transversaler Wärmeausdehnungskoeffizient	$a_f = 5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
Querkontraktionszahl ν_f der Carbonfasern	$\nu_f = 0,17 \%$

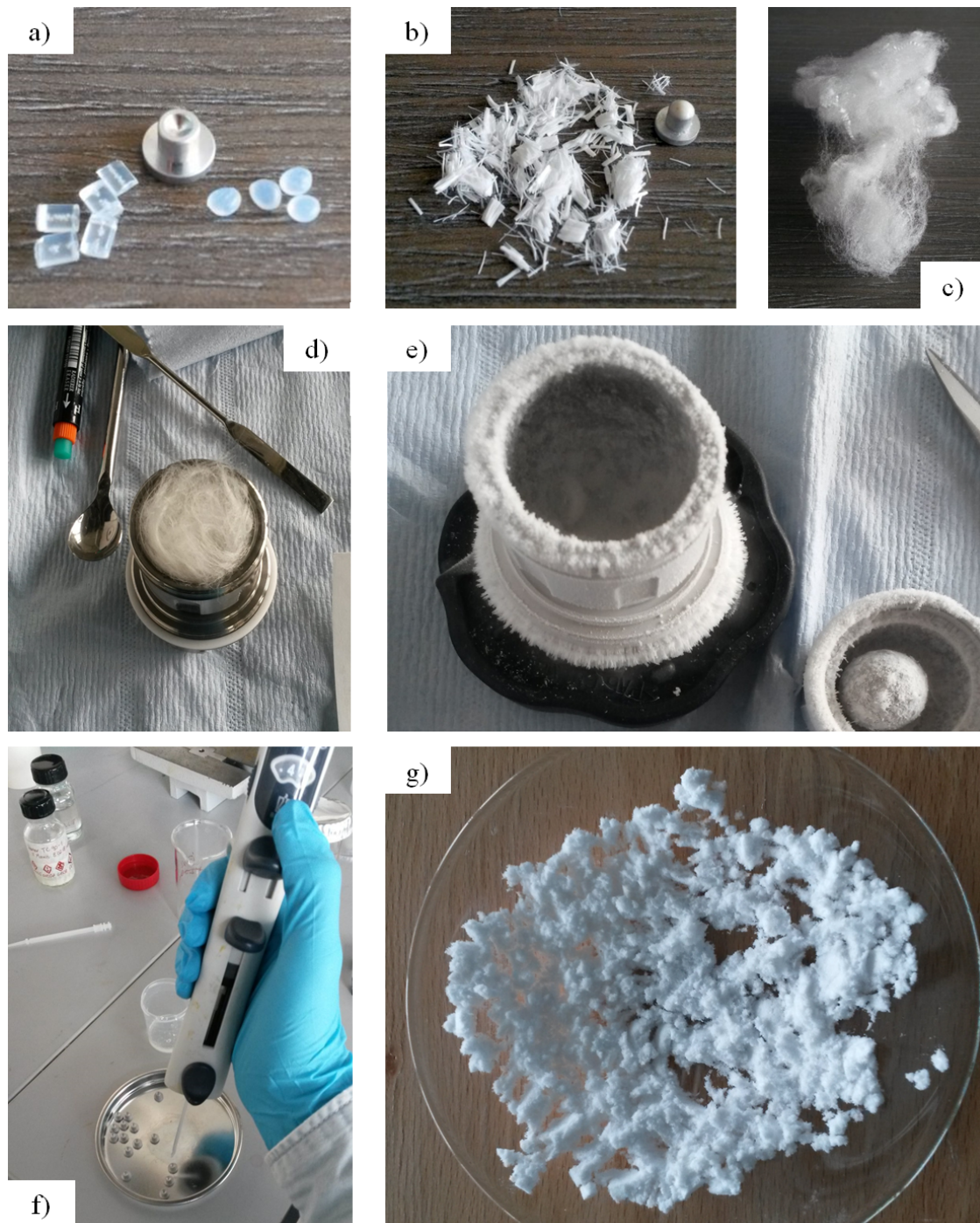


Abbildung 6-4 a) Zwei unterschiedliche Thermoplastgranulate und Probenhalterung, b) geschnittene Thermoplastfasern, c) gängige Thermoplastfasern für die Vliesproduktion, d) Thermoplastfasern in der Kyromühle, e) gemahlene Thermoplastfasern, f) Dosierpipette für die EP-Vorbereitung und g) gemahlenes TP-Pulver nach dem Mühlvorgang.

6.3 Experimentelle Vorversuche zum Temperzyklus von Epoxiden für den Pull-Out Test

Ziel der Vorversuche am FIMATEST mit EP-Harz ist die Auswahl der richtigen Temperparameter für den Polymertropfen, sowie die Auswahl der richtigen Einbettlänge bei EP. Für die Vorversuche am FIMATEST wird eine Sigrafil C30 50K Faser mit einer Epoxid kompatiblen Schlichte [135] und das Harz der Firma ebalta Kunststoffe GmbH mit der Bezeichnung AH140/TC90 eingesetzt [21]. Für das Harz ergeben sich aus dem technischen Datenblatt („Technical Data Sheet“ kurz „TDS“) folgende für den Pull-Out Test relevanten Parameter:

Tabelle 6-4 Materialeigenschaften des ebalta AH140/TC90 Epoxidharz aus dem Datenblatt [21].

E_m / MPa	ν / %	CTE / (1/K)	T_g / °C
2900	0,35	$76 \cdot 10^{-6}$	114

Für das Tempern der Probe soll das Temperaturprofil und die Haltezeit variiert werden. Alle anderen Parameter wie die Auszugsgeschwindigkeit v_{Auszug} , die Vorspannung, und die freie Faserlänge zwischen eingespanntem Faserende und Matrixoberfläche, sowie die Abbruchkriterien für den Test werden als konstant angenommen. Die festgelegten Pull-Out Parameter sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst. Um ausreichend Harz für eine Versuchsreihe vorzubereiten muss etwa 150 mg Harz angemischt werden. Das Datenblatt rät zu einer 100:32 Mischung zwischen Harz und Härter. Nach dem Anmischen wird etwa 9 μl Polymer mit einer Dosierpipette mit einem Fassungsvermögen von 1 ml entnommen und in den Aluminiumtiegel für den Pull-Out gespritzt.

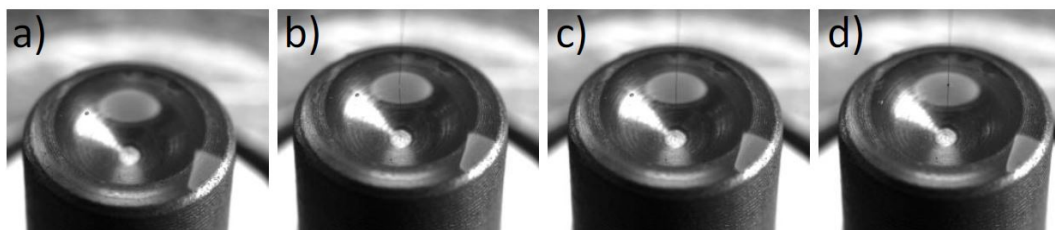


Abbildung 6-5 Beispielhafter Ablauf für das Einbetten der Carbonfaser in das Epoxidharz.

Für den Einbett- und Aushärtevorgang sind unterschiedliche Stufen relevant, welche auch bereits in die FIMABOND Software integriert sind. Der erste Bereich beginnt mit dem Schritt „Idle“, was so viel wie Leerlauf bedeutet. Es folgt das Einführen der Faser in die Kanüle bei angebrachtem leichtem Vakuum, gefolgt von „Inert Gas“ bei dem die Kammer mit Stickstoff gespült werden kann. Anschließend kommen nochmal zwei weitere Heizschritte „Heating“ und „Melting“ bei denen für

eine gewisse Zeit eine Temperatur angesteuert und gehalten werden kann. Abgeschlossen wird der Vorbereiten und Regulieren Schritt mit der Positionierung der Faser zum höchsten Punkt des Tropfens. Im zweiten Bereich wird die Faser bei gegebener Geschwindigkeit und Einbettlänge eingebettet, ehe automatisch in den dritten Bereich gewechselt wird, wo das Polymer abgekühlt wird.

Für Epoxidharze werden für die ersten Versuche die voreingestellten Temperaturen und Haltezeiten genutzt, welche in Tabelle 6-5 dargestellt werden. Bei diesem Temperaturprofil wird das Harz zum Entgasen kleiner Bläschen vor dem Positionieren der Faser für eine Minute auf 60 °C gehalten. Das Aushärten des Harzes erfolgt im Schritt „Fixieren“ bei 80 °C für 40 min. Nachdem die Probe auf 40 °C abgekühlt ist, wird sie entnommen. Ein weiterer Temperprozess der Proben wird nicht angeschlossen. Es wird die im Datenblatt angegebene Alternative zum Nachhärten der Proben für 24 h bei Raumtemperatur gewählt [21], um eine potentielle Schädigung der Proben beim Transport zum Temperofen auszuschließen.

Tabelle 6-5 Einstellungen für das Einbetten und Aushärten von Epoxidharz (Variante 1).

Schritt	Temperatur / °C	Haltezeit / min	N2-Fluss / (L/min)
Fasereingabe	25	-	aus
Aufheizen	60	1	aus
Positionieren	60	-	aus
Fixieren	80	40	aus
Abkühlen	40	-	aus

Für die Einbetttiefe wird analog zu den Vorarbeiten von Gaceva et al. [96] mit 100 µm als eingestellte Länge gestartet. Jedoch war direkt anhand der Kraft-Dehnungsdiagrammen ersichtlich, dass bei dieser Tiefe acht von acht Messungen einen Faserbruch aufzeigten, weshalb diese Tiefe als zu tief angenommen wird und 75 µm als Standard für EP definiert wird. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam auch Deng et al. [136]. Des Weiteren ist die Dauer der Messung bei 40 Minuten Haltezeit und 80 °C für das Tempern deutlich zu lang, so dass eine Messung insgesamt über 60 Minuten dauert. Da das Harz bei Raumtemperatur härtet, darf der Einbettvorgang nicht zu lange andauern. Eine Folge eines zu langen Einbettzyklus kann eine zu hohe Viskosität des Harzes sein, was ein Einbetten der Faser unmöglich macht. Aus diesem Grund werden die Haltezeit und Temperatur während des Vorgangs verändert, um ein kürzeres, optimiertes Verfahren für das Einbetten zu definieren. Dabei darf das Harz nicht über 120 °C geheizt werden, da es ab dieser Temperatur zu degradieren beginnt. Die Temperatur wird für diese Versuche im Bereich von 95 °C bis 120 °C in 5 K Schritten und die Haltezeit zwischen 5, 7, 8 und 10 Minuten variiert. Nach zwölf Messreihen mit jeweils zehn eingebetteten Fasern wird ein Optimum nach den Kriterien: Geschwindigkeit, gültige Einbettung und gültiger

Pull-Out gefunden. Die Parameter dieser optimierten Versuchsdurchführung sind in Tabelle 6-6 ersichtlich. Durch diese Parameter ergibt sich eine Gesamtdauer von 15 Minuten pro Versuch. Außerdem kann mit nur einem angemischten Topf Harz pro Versuchsreihe gearbeitet werden, ohne dass das Harz zu stark ausgehärtet für die Einbettung ist.

Um den Einfluss des veränderten Temperzyklus zu untersuchen, werden für die von Textechno definierten Standardparameter, sowie den „optimierten“ Parametern jeweils 15 Pull-Out Versuche für eine 75 µm tief eingebettete Carbonfaser durchgeführt und die IFSS (τ_d) und kritische Energiefreisetzungsrate (G_{iC}) ermittelt. Die Kennwerte sind in Abbildung 6-6 für drei unterschiedliche Verfahren aufgetragen. „schnelles Härten“ deutet hierbei auf den „optimierten“ Parametersatz hin und „langsames Härten“ auf den standardmäßig hinterlegten. Wie in Abbildung 6-6 ersichtlich, befindet sich die Scherfestigkeit τ_d für beide Versuche in fast identischen Bereich bei 82 MPa mit einer Standardabweichung von etwa 10 %. Somit ist kein Einfluss durch Temperzyklus zu erkennen und es kann im Folgenden immer der „optimierte“ Parametersatz verwendet werden. Als drittes Verfahrensoption wird untersucht, ob alle Fasern aus einer Charge vorgemischtes Harz stammen müssen oder ob für jede Probe ein separater Harztropfen angemischt werden sollte. Aus diesem Grund wird für einen Versuch drei Mal Harz angemischt und jeweils fünf Fasern im frisch abgemischten Harz eingebettet und eine vergleichende Messung durchgeführt. Das Ergebnis ist ebenfalls in Abbildung 6-6 zu sehen (mit dem Zusatz „3x Harz“ gekennzeichnet). Hier ist eine leichte Reduktion des Messwertes zu erkennen, welcher jedoch in Anbetracht der Standardabweichung vernachlässigt werden kann. Lediglich die Standardabweichung konnte von 13,1 % auf etwa 8,2 % reduziert werden, was auf eine gleichbleibende Harzviskosität und Vernetzungsgrad während der Einbettung zurückgeführt werden kann. Aufgrund der einfacheren Versuchsdurchführung wird in alle Folgeuntersuchungen mit Epodixharz aus einem angemischten Harztopf gearbeitet.

Tabelle 6-6 Einstellungen für das Einbetten und Aushärten von Epoxidharz (Variante 2).

Schritt	Temperatur / °C	Haltezeit / min	N2-Fluss / (L/min)
Fasereingabe	60	-	aus
Aufheizen	60	1	aus
Positionieren	60	-	aus
Fixieren	95	8	aus
Abkühlen	60	-	aus

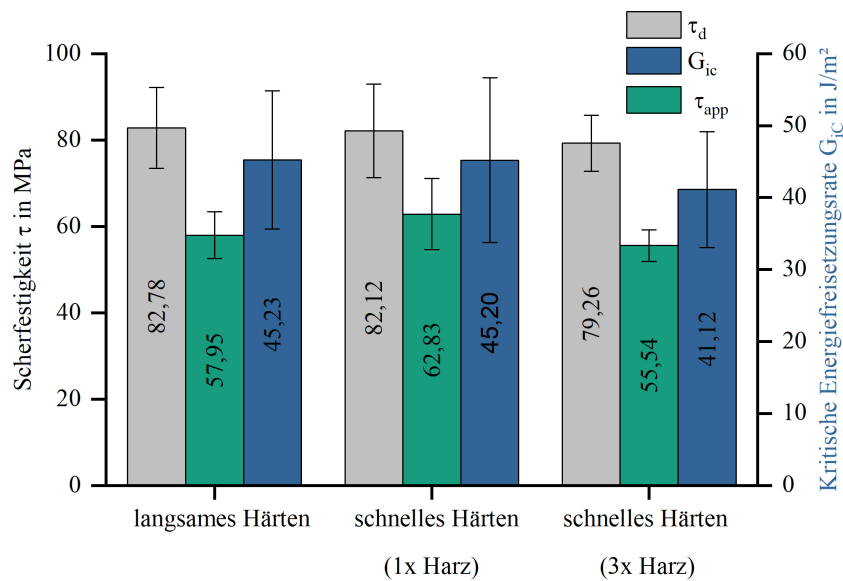


Abbildung 6-6 Interfacial und local shear strength sowie Energiefreisetzungsrate von CF/EP bei unterschiedlichen Härteverfahren und unterschiedliche Harzvorbereitung.

6.4 Experimentelle Vorversuche für den Pull-Out Test mit Polypropylen

Wie bereits angesprochen, unterscheidet sich der Umgang mit Thermoplasten für den Pull-Out Test stark vom Umgang mit Duromeren. Im Gegensatz zu Duromeren können Thermoplaste in einer Granulat- oder Faserform vorliegen und müssen entsprechend aufbereitet werden. Polypropylen ist für seine schlechte Anbindung an Carbonfasern bekannt [10, 137] und muss entsprechend tief eingebettet werden (siehe Abbildung 6.2). Vorversuche haben gezeigt, dass 300 - 500 μm ein geeigneter Richtwert für PP ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Brodowsky und Mäder [133]. Für die Vorversuche wird eine PP-Faser der Firma IFG Asota GmbH eingesetzt (F8141 Asota FH100N 2.2 / 50) [138]. Diese stammt aus Industrieprojekten des Fraunhofer IGC und besitzt einen Titer von 2,41 dtex sowie eine Avivage von 0,75 m% und einen Schrumpf von 1 %. Aussagen über das mechanische oder thermische Verhalten sind im Datenblatt nicht gegeben, weshalb die Daten aus Studien von Zhandarov [22] genutzt werden (siehe Tabelle 6-7). Für das Aufschmelzen des Granulates oder der gemahlene Faser ist die richtige Temperatur und Menge an N_2 -Spülung zu beachten. Nach einigen Vorversuchen ergab sich eine optimale Temperatur von 200 °C für das Einbetten der Faser. Da PP ab 190 °C zu degradieren beginnt, wird für die Messungen ein Spülschritt bei 170 °C mit einer N_2 -Spülung von 0,5 L/min dazwischengeschaltet. Für alle weiteren Versuche werden daher die Parameter in Tabelle 6-8 definiert:

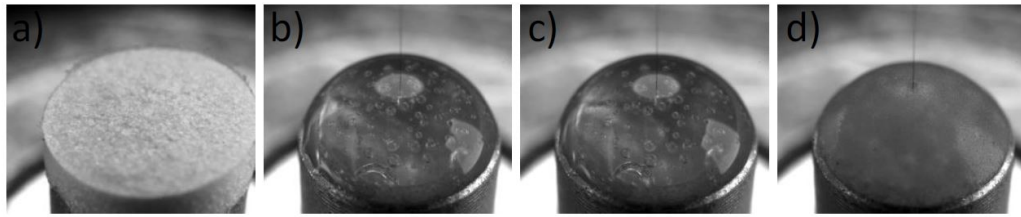


Abbildung 6-7 Beispielhafter Ablauf für das Aufschmelzen einer gepressten PP-Tablette bis hin zum Einbetten und zur Erstarrung des Thermoplasten.

Tabelle 6-7 Materialeigenschaften des Asota Polypropylen aus [22].

E_m / MPa	ν / %	CTE / (1/K)	T_g / °C
1400	0,35	$150 \cdot 10^{-6}$	23

Durch die schlechte Anbindung des unpolaren PP muss die Carbonfaser entsprechend tief eingebettet werden. Bei Vorversuchen wurden für unterschiedliche Einbettlängen gültige Pull-Out Graphen, mit unterschiedlicher Form und maximalem Kraftniveau, gemessen (Abbildung 6-8). Aus dieser Tatsache ergibt sich die Frage, ob die Berechnung der Scherfestigkeit wirklich unabhängig von der Einbettlänge ist, wie sie es nach Formel 4-4 sein müsste. Diese Frage ist für duomere Matrixsysteme nicht weiter relevant, weil die optimale Einbettlänge hier in einem sehr engen Bereich liegt. Im Falle der EP-Messungen wird so bei 100 µm Einbettlänge gestartet und diese in Anbetracht der vielen Faserbrüche auf 75 µm reduziert. Ab 50 µm wird der Einfluss der Fehler (Schwankungen in der Einbetttiefe, nicht gerades Einbetten, Miniskusbildung [22]) sehr dominant und die Schwankungen in den Ergebnissen größer. Für thermoplastische Matrixsysteme ergeben sich beim Pull-Out Versuch deutlich größere Einstellmöglichkeiten aufgrund der generell niedriger liegenden Haftung zur Matrix. Um den Effekt unterschiedlicher Einbettlängen zu untersuchen, werden Carbonfasern mit thermoplastischer Schlichte des Herstellers SGL Carbon mit der Bezeichnung Sigrafil C T50-4.0/240-T140 [135] in unterschiedlichen Einbettlängen von 100 µm bis 600 µm in 10%-iges Maleinsäureanhydrid gepropftes PP (MAPP) eingebettet und anschließend ausgezogen. Das MAPP stammt ebenfalls von IFG Asota [138] und hat die Produktbezeichnung (FC703 Asota E 7093 2.2 / 60). Die Maleinsäure dient als Haftvermittler und verbessert die Anbindung der Carbonfaser an das PP.

Die Ergebnisse der anbindungsrelevanten Kennwerte (τ_d , τ_{app} und G_{iC}) sind in Abbildung 6-9 dargestellt. Die nominellen Einbettlängen betragen für diese Versuche 150, 300, 450 und 600 µm, die realen Werte befinden sich aufgrund des Schrumpfes der PP-Faser von 1 Vol.-% stets etwas darunter. Außerdem ist eine Standardabweichung von 15-30 µm Einbettlänge messbar gewesen.

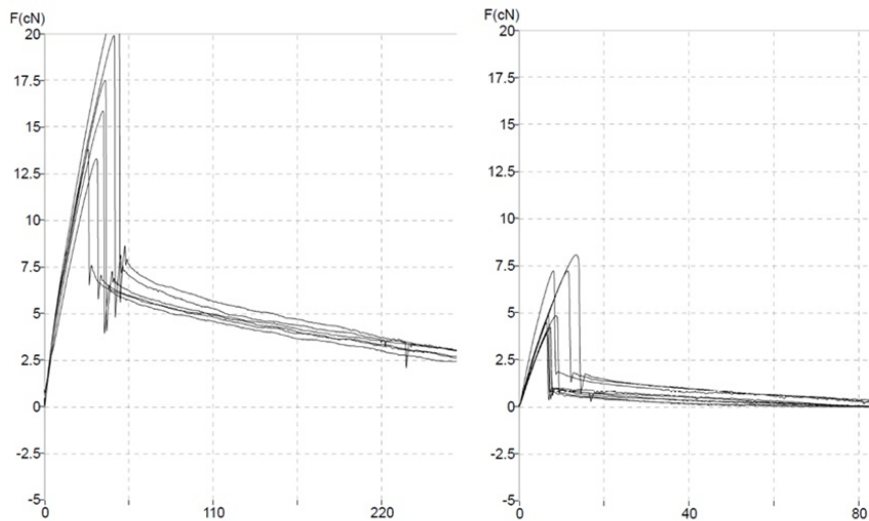


Abbildung 6-8 Unterschiedliche Kraft-Dehnungskurven von Pull-Outs an PP/CF bei niedriger und hoher Einbettiefe.

Tabelle 6-8 Einstellungen für das Einbetten von Carbonfasern in Polypropylen.

Schritt	Temperatur / °C	Haltezeit / min	N2-Fluss / (L/min)
Fasereingabe	-	-	aus
Aufheizen	170	1	0,5
Schmelzen	200	1	0,5
Positionieren	200	-	0,5
Fixieren	200	1	0,5
Abkühlen	110	-	0,5

Die scheinbare Scherfestigkeit τ_{app} fällt, wie in Abbildung 6-9 ersichtlich, mit steigender Einbettlänge, was eine Unabhängigkeit der Messgröße τ_{app} von der Einbettlänge in Frage stellt. Ein Abfall der Anbindung über die größer werdende Mantelfläche der Faser kann durch die “Weakest Link Theorie“ erklärt werden können. Je länger das eingebettete Stück Faser, desto wahrscheinlicher ist es, dass ein Stück der Faser nicht gut angebunden ist und maßgeblich an dem Versagen der Grenzfläche verantwortlich ist. Somit würde die Fläche nicht linear zur Kraft in Formel 4-6 eingehen. Werden die anderen Kennwerte τ_d und G_{iC} betrachtet, so ist ersichtlich, dass beide mit tieferer Einbettiefe zunehmen. Auch dies widerspricht der Theorie, dass die Scherfestigkeit und die Grenzflächenenergie unabhängig von der Einbettlänge sind. Eine Vermutung ist, dass die Kraft beim Ablösen der Faser von der Matrix, von der Software nicht exakt bestimmt werden kann und daher ein Fehler in die Auswertung von τ_d mit eingebracht wird. Die „Debonding-Force“ sollte im Kraft-Weg-Diagramm als Knickpunkt nach dem viskoelastischen Bereich der Matrix ersichtlich sein. Dieser Knickpunkt symbolisiert das Auftreten von Rissen

an der Faseroberfläche und somit ein initiales Versagen der Grenzfläche. Die Software von Textechno nutzt derzeit einen Algorithmus, der an jedem potentiellen Knickpunkt zwei Tangenten, eine oberhalb und eine unterhalb des Knickpunktes bestimmt und die minimal eingeschlossenen Winkel berechnet. Häufig berechnet die Software so einen Knickpunkt der subjektiv betrachtet nicht ungültig ist (siehe Abbildung 6-10). Somit kann nicht bei jedem Material eine gültige „Debonding-Force“ berechnet werden und somit ist auch eine Bestimmung der IFSS nicht für jedes Material zulässig. Vor allem Materialien mit einen sehr ausgeprägten viskoelastischen Bereich, d.h. vielen abgerundeten und flachen Bereichen im Kraft-Weg Verlauf sind somit sehr fehleranfällig für die automatisierte Bestimmung der „Debonding-Force“. Derzeit arbeitet Textechno an einer Überarbeitung der Bestimmung der Kraftermittlung. Auch Zhandarov und Mäder arbeiten derzeit an einer alternativen Messmethode für die lokale Scherfestigkeitsbestimmung ohne die Bestimmung von F_d [134]. Für diese Arbeit wird eine mittlere Einbetttiefe von 300 μm für das Prüfen von CF in PP gewählt.

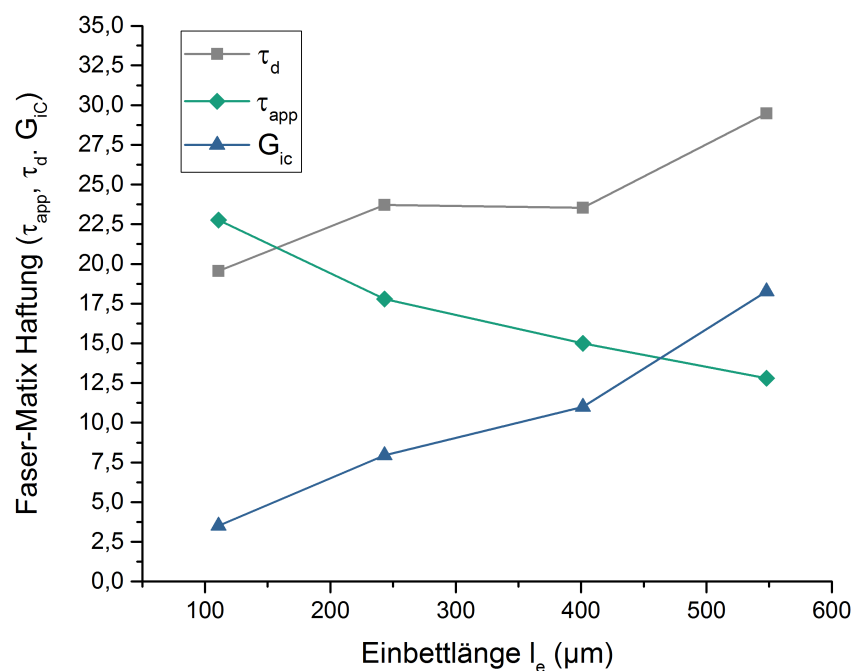


Abbildung 6-9 Interfacial shear strength, local shear strength und Energiefreisetzungsrate an CF/PP in Abhängigkeit der Einbettlänge.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass anhand der Vorversuche mit der PP-Matrix ein geeignetes Temperaturprofil für die Einbettung ausgearbeitet wurde. Weiterhin wurde der Einfluss der Einbettlänge untersucht und festgestellt, dass diese für vergleichende Messungen stets konstant gehalten werden sollte, da sich hier größere Schwankungen in den Kennwerten ergeben können. In Abschnitt IV werden diese Resultate genutzt um die FMH von recycelten Fasern an PP zu bestimmen.

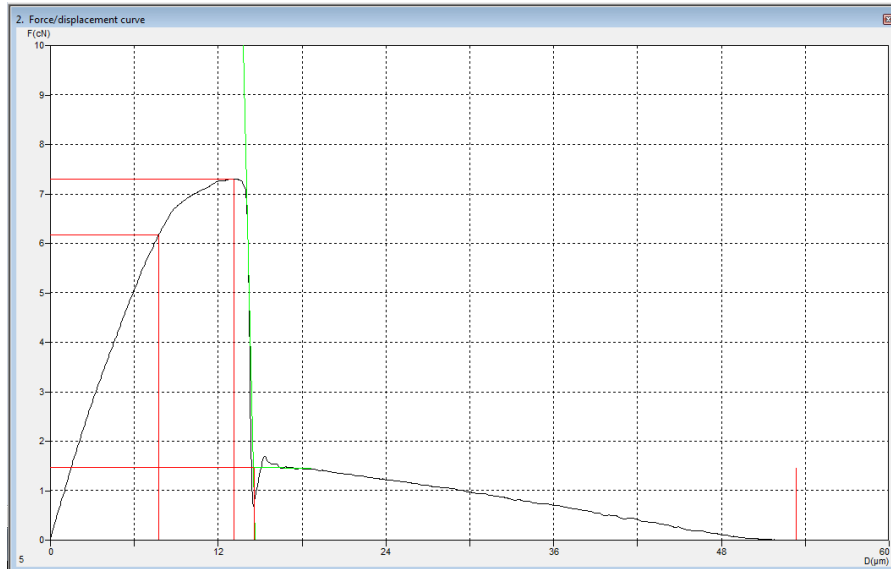


Abbildung 6-10 Exemplarisches Kraft-Weg-Diagramm für CF/EP mit eingetragenem gut sichtbarer Debonding Force F_d .

6.5 Experimentelle Vorversuche für den Pull-Out Test mit Polyamid 6

Wie auch bei Polypropylen muss für Polyamid 6 ein eigenes Heizprogramm und gültige Einbettparameter definiert werden. Das hier verwendete PA6 liegt in Faserform vor, besitzt einen Titer von 1,1 dtex und wird von der Firma Barnet Europe GmbH & Co. KG hergestellt (Type: CHBA011) [139]. Zuvor muss es, wie auch das PP in der Kryomühle gemahlen und zu einer Tablette verpresst werden. Polyamid 6 ist aufgrund seiner Struktur etwas temperaturbeständiger als PP und besitzt einen Schmelzpunkt bei 220 °C und einen Schrumpf von 5 % [118]. In einem ersten Versuch wird der Tiegel bis auf 260 °C hochgeheizt, bis bei 245 °C das PA6 zu schmelzen beginnt. Ohne Spülung durch ein Inertgas sind bei Polyamid starke Oxidationsvorgänge ersichtlich, welche die Faser-Matrix Haftung beeinflussen könnten. Aus diesem Grund wird ein Fluss von 1 l/min als Mindestvolumenfluss Stickstoff für den Einbettvorgang definiert. Dieser zusätzliche Kühleffekt sorgt allerdings dafür, dass das Polymer 5 °C später, also bei 250 °C erst schmilzt. Zwei auf diese Weise eingebettet Proben sind in Abbildung 6-11 ersichtlich.

Es hat sich gezeigt, dass PA6 nicht immer vollständig aufschmilzt und vor allem an am obersten Punkt des Tropfens oft noch nicht flüssig ist. Aus diesem Grund wird ein zusätzlicher Schritt für 30 Sekunden bei 240 °C als Vorheizstufe in das Temperaturprogramm eingebaut um das Thermoplastpulver noch etwas länger zu durchwärmen. Nach dem Einbetten der Faser wird die Temperatur in der Stufe „Fixieren“ für eine weitere Minute auf 250 °C gehalten. Beim Abkühlen erstarrt

die Probe bei einer Temperatur von ca. 155 °C und kann entnommen werden. Das erstellte Temperaturprofil ist in Tabelle 6-9 zusammengefasst.

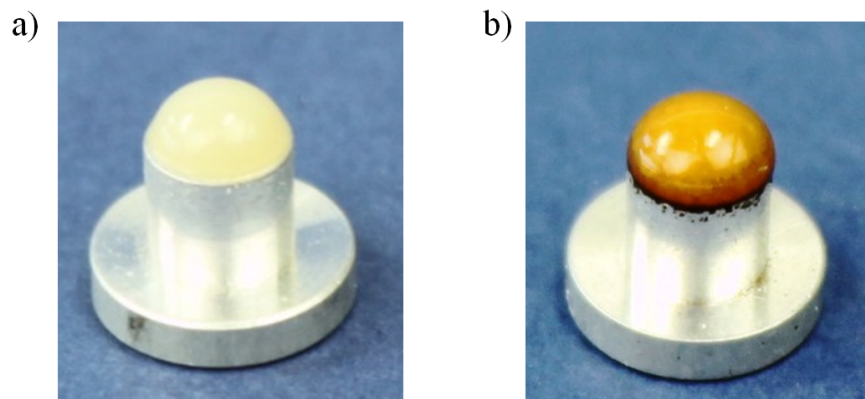


Abbildung 6-11 Beispiel für eine nicht oxidierte (links) und eine stark oxidierte (rechts) PA6 Probe in Abhängigkeit der Stickstoff Spülmengen.

Tabelle 6-9 Einstellungen für das Einbetten von Carbonfasern in Polyamid.

Schritt	Temperatur / °C	Haltezeit / min	N2-Fluss / (L/min)
Fasereingabe	-	-	aus
N2-Spülung	140	1	1
Aufheizen	240	0,5	1
Schmelzen	250	0,5	1
Positionieren	250	-	1
Fixieren	250	1	1
Abkühlen	150	-	1

Nachdem Erstellen des Temperaturprofils sind die Einbettparameter zu bestimmen. In Absprache mit Textechno wird wie beim EP zunächst eine Einbetttiefe von 100 µm eingestellt. Der Einbettprozess ist in Abbildung 6-12 dargestellt. Das zur Tablette gepresste Pulver wird aufgeschmolzen und die Faser in Position gebracht. Anschließend wird die Faser von der Einbettstation automatisch eingebettet und nach einer Minute das Heizelement abgeschaltet. Eine Fehleranalyse hat gezeigt, dass bei 100 µm noch zu viele Faserbrüche in der Messung enthalten sind, weshalb die Einbettlänge auf 75 µm reduziert wird, was zu einer guten Erfolgsquote geführt hat. Von einer weiteren Reduktion der Einbettlänge auf 50 µm wird abgesehen, weil sich die Form der Kraftverläufe stark ändert und die Graphen sehr unausgeprägte charakteristische (und für die Software nötige) Knickpunkte aufweisen. Eine korrekte Bestimmung der entscheidenden Punkte im Kraft-Verschiebungs-Diagramm ist hier nicht mehr möglich.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei Polyamid 6 ist die hydrophile Eigenschaft des Kunststoffes. Somit können in kurzer Zeit größere Mengen an Wasser im Polymer-tropfen eingelagert werden. Um den Einfluss von Wasser im Kunststoff zu untersuchen wurden in Vorversuchen Pull-Out Versuche bei verschiedenen Trockenzyklen durchgeführt. Diese wurden Nummeriert (1 bis 4). Eine genaue Darstellung an welchen Stellen um Prozesse welche Trocknung genutzt wird ist Kapitel C.2 des Anhangs zu entnehmen. Es hat sich gezeigt, dass vor allem eine Trocknung direkt vor dem Pull-Out sich als besonders effektiv auswirkt und die IFSS um 36 % gegenüber einer nicht getrockneten Probe erhöht werden kann. Daher wird eine Trocknung der eingebetteten Proben bei 80 °C für mindestens 4 Stunden vor dem Auszugversuch vorgeschlagen. Alle in dieser Arbeit durchgeführten Pull-Out Messungen werden mit diesem Trockenzyklus durchgeführt. Für die für den Pull-Out Test relevanten Matrixparameter sind im Datenblatt keine Werte angegeben, weshalb hier auf die Polyamid 6 Werte aus [23] verwiesen wird, siehe Tabelle 6-10. Es gilt zu beachten, dass Polyamid getrocknet und feucht unterschiedliche Steifigkeiten aufweist. In dieser Arbeit wird der Wert für getrocknetes Polyamid verwendet.

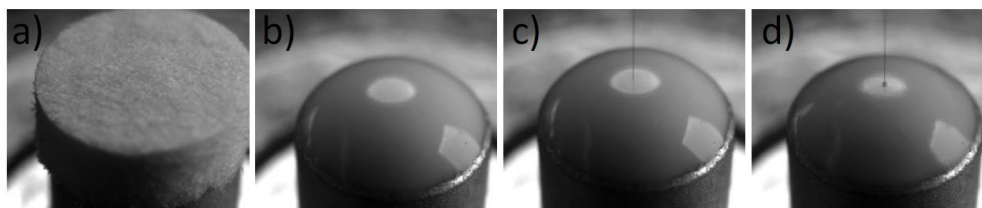


Abbildung 6-12 Beispielhafter Ablauf für das Aufschmelzen einer gepressten PA6 Tablette bis hin zum Einbetten und zur Erstarrung des Thermoplasten.

Tabelle 6-10 Materialeigenschaften des Polyamid 6 aus [23].

E_m / MPa	ν / %	CTE / (1/K)	T_g / °C
2000	0,35	$80 \cdot 10^{-6}$	47

6.6 Versuche zur Bestimmung der benötigten Faseranzahl

Eine wichtige Frage ist, wie viele Ergebnisse für einen gültigen Test herangezogen werden müssen. Eine Empfehlung von Textechno sind 15 Probekörper pro Messung. In den Arbeiten von Zhandarov und Mäder werden 15-40 Prüfungen durchgeführt, wobei etwa 8-20 gültig ausgewertet werden konnten [140]. Um dies zu verifizieren, wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls die Anzahl der Probekörper für den

Pull-Out Test untersucht. Dabei werden für je fünf Proben der Mittelwert, die Standardabweichung und der CV-Wert ausgewertet und die Ergebnisse in Tabelle 6-11 abgebildet. Für die Vergleichbarkeit mit späteren Messungen an recycelten Fasern werden für diese Untersuchung ebenfalls recycelte Carbonfasern der Firma ELG (Carbiso SM45R) genutzt. Als Polymer wird PP mit 10m% Maleinsäure eingesetzt.

Tabelle 6-11 Entwicklung des Mittelwertes von τ_d , der Standardabweichung und des CV-Wertes in Abhängigkeit der durchgeführten Tests an PP/CF.

Anzahl Proben	τ_d / MPa	s	CV
5	22,32	9,02	40,4
10	22,19	8,35	37,64
15	24,57	7,45	30,33
20	25,39	7,49	29,52
25	25,61	6,87	26,83

Es ist ersichtlich, dass der Mittelwert der Scherfestigkeit sich innerhalb der Messreihe leicht erhöht und sich bei 25 Messungen auf einen Wert von 25 MPa einstellt. Die Unterschiede in der Werteentwicklung werden ab 15 Proben deutlich kleiner, so dass bei 15 Messungen bereits ein Mittelwert von 24,57 MPa erreicht wird und sich hin zu 20 Messungen nur noch um 3,3 % erhöht. Für die Standardabweichung und den damit verbundenen CV-Wert ist ersichtlich, dass dieser sehr hoch mit 40,4 % startet und sich dann kontinuierlich reduziert. Auch hier sind noch sehr große Reduktionen zwischen 10 und 15 Messungen um 7 Prozentpunkte ersichtlich. Zwischen 15 und 20 Messungen sinkt der CV-Wert dann nur noch 0,8 Prozentpunkte ab, weshalb in Übereinstimmung mit der Literatur auch hier 15 Messungen als gute Probenanzahl definiert werden kann.

Zusammenfassung

- Für jedes Polymersystem müssen eigene Einbettparameter gefunden werden. Dazu gehören vor allem die Einbettlänge, die Einbetttemperatur sowie die Haltezeit. Für die Berechnung der lokalen Scherfestigkeit τ_d und der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{iC} sind viele Materialparameter zu bestimmen, die nicht in den Datenblättern verfügbar sind.
- Für Epoxidsysteme wird eine Einbetttiefe von 75 μm als Standard definiert. Die Auswahl des Tempervorgangs hat einen Einfluss auf die Standardabweichung des Messergebnisses, nicht aber auf den Mittelwert. Für das in dieser Arbeit verwendete EP von ebalta wird ein geeigneter Temperzyklus für den Pull-Out definiert.
- Die Kennwerteermittlung für alle Auswertemethoden ist nicht unabhängig von der realen Einbettlänge. Dieser Effekt ist vor allem bei PP-Messungen besonders ausgeprägt, da hier große Variationen der Einbettlänge möglich sind. Des Weiteren wird für PP-Systeme ein geeignetes Einbettverfahren definiert.
- Für PA6 wird eine optimale Einbetttiefe von 75 μm ermittelt. Der Trockenzustand von PA6 Proben hat einen großen Einfluss auf das Messergebnis. So können Unterschiede bis zu 36 % erzielt werden. Aus diesem Grund wird eine durchgängige Trocknung unmittelbar vor dem Pull-Out empfohlen und in dieser Arbeit angewandt.
- Um eine statistische Sicherheit bezüglich der Kennwerte zu erhalten wird eine Anzahl von 15 Messungen für eine gültige Pull-Out Messung als ausreichend definiert.

Teil III

Einfluss der thermischen Behandlung auf die Eigenschaften von Carbonfasern

7 Beschreibung der Anlagen zur thermischen Behandlung

Ein Ziel dieser Dissertation ist es, die Veränderung der Eigenschaften von Carbonfasern bei der thermischen Behandlung zu kennen und die Auswirkungen auf den Verbundwerkstoff aus rCF beschreiben zu können. Zu diesem Zweck werden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche thermische Recyclingprozesse durchgeführt und anschließend die Veränderung der Haftung an die umgebende Matrix, sowie die Degradation der mechanischen Einzelfaserkennwerte untersucht. Unter dem Begriff „thermische Behandlung“ wird in dieser Arbeit die Gesamtheit aller möglichen Prozesse, bei der Carbonfasern, CFK oder andere carbonfaserhaltige Materialien erhitzt und einer definierten Atmosphäre ausgesetzt werden, verstanden. Hierfür werden die Untersuchungen auf einem großen Batchofen durchgeführt, welcher eine Übertragbarkeit der Ergebnisse in einen industriellen Maßstab zulässt. Es werden aber auch Versuche in einem deutlich kleineren Muffelofen und thermogravimetrischen Vorarbeiten durchgeführt, um den Einfluss der Anlagenskalierung mit zu untersuchen. Als Versuchsmaterial wird dabei primär trockener Faserverschnitt aber auch vereinzelt infiltrierte Materialien eingesetzt. Ziel ist es, die Schädigung der Carbonfasern durch die thermische Behandlung zu verstehen und die wichtigsten Einflussgrößen der thermischen Behandlung benennen zu können.

7.1 Thermogravimetrische Analyse - Netzsch TGA 209 F1 Libra

Zum Sammeln von grundlegenden Zusammenhängen zwischen Temperatur und Masseabbau von Carbonfasern wird in dieser Arbeit die Thermogravimetrische Analyse (TGA), auch Thermogravimetrie genannt, angewandt. Bei der TGA wird ein kleiner mit Probe befüllter Al_2O_3 Tiegel in einer definierten Atmosphäre erhitzt und die Massenabnahme gemessen. So können wichtige Informationen zur Zersetzungstemperatur, den Zersetzungsstufen oder auch Reaktionsprodukten und Rückständen gewonnen werden. In dieser Arbeit wird eine TGA der Firma Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG mit dem Produktamen 209 F1 Libra verwendet. Das Gerät kann mit Heizraten von 0,001 bis 200 K/min bis zur einer maximalen Temperatur von 1100 °C betrieben werden. Die Auflösung der Wägung liegt

im 0,1 µg-Bereich. Durch die Gaseinlässe können Sauerstoff und Stickstoff eingeleitet werden. Die 209 F1 Libra besitzt einen automatischen Probenwechsler (Auto-sampler), mit dem bis zu 64 Proben für die Messung vorbereitet werden können. Außerdem besitzt das Gerät die Möglichkeit zur sogenannten SuperRes-Messung, eine von NETZSCH entwickelten dynamischen Steuerung der Aufheizung, bei der die Heizrate auf 0 reduziert wird, sollten noch Veränderungen in der Massenabnahme detektiert werden. Während innerhalb eines konventionellen Aufheizvorganges mit einer konstanten Heizrate Reaktionen entweder nicht, nur unvollständig, oder zeitlich verzögert stattfinden, kann durch die SuperRes-Regelung eine Isotherme solange gehalten werden, bis der Sensor einen Masseverlust detektiert. Dieser Masseverlust muss vorher als Schwellwert definiert werden. Wird dieser erreicht, wird die Temperatur gehalten, bis kein weiterer Masseverlust detektiert wird und der Schwellenwert wieder unterschritten wird. So können Reaktionen und Zersetzungen vollständig ablaufen, was vor allem bei Verbundwerkstoffen aus mehreren Phasen einen erheblichen Vorteil darstellt. Das so gewonnene Messsignal bietet dabei eine deutlich höhere Detailtiefe was ein Vergleich zu einer herkömmlichen Messung in Abbildung 7-1 zeigt. In dieser Arbeit wird sowohl die konventionelle- wie auch die SuperRes-Messung angewandt, um die Zersetzung und Oxidation der Fasern, der Matrix und des Pyrolysekokes zu untersuchen. Dies dient zum einen zur Ermittlung von Zersetzungstemperaturen aber auch zur Bestimmung des Koksgehaltes.

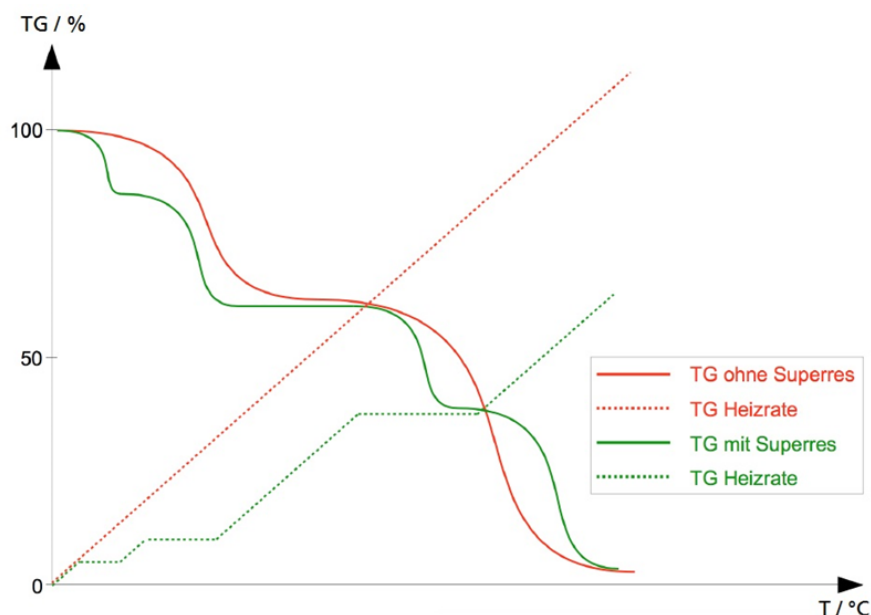


Abbildung 7-1 Unterschied des Signales des Massenabbaus zwischen klassischer und dynamischer TGA [16].

7.2 Thermische Behandlung im Muffelofen - Nabertherm LV3/11/ B180

Neben der TGA wird in dieser Arbeit ein Muffelofen der Firma Nabertherm GmbH zur Oxidation der Carbonfasern unter Raumatmosphäre eingesetzt. Der Ofen besitzt ein Innenvolumen von 3 l und ist mit Schamottesteinen verkleidet, welche der Wärmespeicherung dienen. Durch eine Heiz- und Haltephase kann die Maximaltemperatur von 1100 °C angesteuert werden. Durch das Zu- und Abluftprinzip ist ein 6-facher Luftwechsel pro Minute sichergestellt, wobei die eintretende Luft vorgewärmt wird und so Temperaturschwankungen minimiert werden. Da der Ofen keine Dichtung besitzt, ist im Inneren bei ausreichend kleinen Proben eine Erdatmosphäre mit 78,08 Vol.-% Stickstoff (N_2), 20,95 Vol.-% Sauerstoff (O_2) und 0,93 Vol.-% Argon (Ar) anzunehmen [141]. Die Atmosphäre im Ofen kann nicht aktiv geregelt werden und wird lediglich über die aufsteigende warme Luft aus dem Offeninneren transportiert. Dennoch bietet dieser Ofen eine einfache und schnelle Möglichkeit zur Zersetzung von Koks in einer sauerstoffreichen Atmosphäre und wird daher zu Vergleichszwecken genutzt.

7.3 Linn High Therm Pyrolyseofen KS-160-S

Ein Ziel dieser Arbeit soll es sein, das Verhalten der Carbonfaser unter hoher Temperatur und Sauerstoff in einem industrienahen Umfeld darzustellen. Viele Arbeiten nutzen für die Beschreibung der Oxidation und Faserschädigung eine TGA oder kleine Drehrohröfen, welche nicht mit großen Industrieöfen verglichen werden können [63, 64, 77, 83, 85, 142]. Aus diesem Grund wurde am IGCV im Jahr 2013 der Ofen KS3-160-S-Sonder der Linn High Therm GmbH beschafft und kontinuierlich weiterentwickelt. Er ist aus einer elektrisch beheizten Edelstahlmuffel und einem Wasser- und Luft-Kühlsystem aufgebaut. Somit stellt er einen Batchprozess, mit einem Ofenvolumen von 166 L, dar (siehe Abbildung 7-2). Der Ofen wird über drei Heizzonen (vorne/mitte/hinten) elektrisch mit einer Gesamtleistung von 21 kW beheizt. Dadurch ist eine maximale Heizrate von 6 K/min und eine maximale Ofeninnentemperatur von 850 °C erreichbar. Die Tür wird über mehrere Schrauben mit Rückstellfedern verschlossen und durch eine Silikondichtung gasdicht verriegelt. Um diese Dichtung nicht zu zerstören, wird sie während des Versuchs über eine innenliegende Ölleitung gekühlt, welche an ein externes Temperiergerät angeschlossen ist. An der Tür ist zusätzlich eine elektrische Spiralheizung angebracht die es erlaubt die Tür auf bis zu 400 °C zu beheizen, um eine Kondensatbildung im Inneren des Ofens zu vermeiden.

Der Ofen besitzt zwei Gasanschlüsse welche „Spülgas“ und „Wahlgas“ genannt werden. Um auch Mischgase beliebiger Zusammensetzung zu realisieren, wurde dem System eine Metrotec-Gasmischstation hinzugefügt, die es erlaubt, bis in den ppm-Bereich kontrollierte Mischungen aus Sauerstoff und Stickstoff herzustellen und dem Ofen zuzuführen. Das vorgemischte Gas wird direkt mit dem richtigen Druck in den Eingang „Spülgas“ geführt. Der Anschluss „Wahlgas“ wird nicht genutzt. Mit dieser Konfiguration ist es nun möglich aus bis zu zwei Kanälen jeweils 1500 l/h Fördervolumen in den Ofen einzubringen.

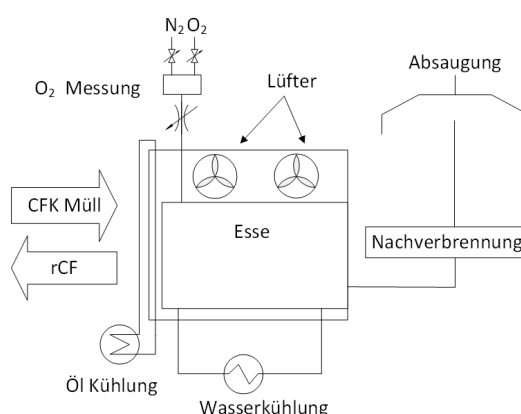


Abbildung 7-2 Bild des in dieser Arbeit eingesetzten Pyrolyse- und Oxidationsofen der Firma Linn High Therm. Links: Ofenmuffel mit Gasmischstation, rechts: Schematische Darstellung der Einzelkomponenten.

Die Steuerung des Ofens kann über einen im Ofen verbauten Regler (SE 502) oder über die externe PC-Steuerung ECS-2000 vorgenommen werden. Dort können Rezepte erstellt, verwaltet und die Ofenparameter ausgelesen werden. Ein Ofenprogramm besteht hierbei immer aus den Phasen: Startbedingung, Heiz- Halte- und Kühlphase. Meist werden aber Heiz- und Kühlphasen in mehrere Phasen unterteilt um z.B. einzelne Ventile und Sensoren ein- und auszuschalten. So kann beispielsweise beim Heizen die Flamme zur Abgasnachbehandlung ab einer gewissen Temperatur ein- und beim Kühlen auch wieder ausgeschaltet werden oder Gas bei einem gewissen Punkt zu- oder abgeschaltet werden.

Auf der Oberseite des Ofens können die gemischten Gase in den Brennraum eingebracht und durch die Druckdifferenz um unteren Ende der Muffel wieder nach außen geleitet werden. Dort folgt ein Abgasrohr, über welches die Pyrolysegase an eine Abfacklungseinrichtung weitergeleitet werden. Eine propangasgesteuerte Fackel verbrennt dabei die Abgase in Kohlenmonoxid und Kohlenstoffdioxid, welche über eine Esse abgesaugt und abgeführt werden. Das Abgasrohr wird bis zu 600 °C geheizt um eine Kondensatbildung im Rohr zu unterbinden und alle Stoffe in der Gasphase zu halten.

Ist ein Versuch abgeschlossen, wird der Ofen mittels einer Wasserkühlung kontrol-

liert heruntergefahrenen. Ab 600 °C ist es zudem möglich eine Schnellkühlung dazu zuschalten welche Luft aus der Umgebung ansaugt und an die Muffelaußenwand bläst. Über 600 °C kann diese Funktion nicht genutzt werden, da hier durch die schnelle Abkühlung der Stahlmuffel thermische-spannungsinduzierte Risse entstehen können.

Tabelle 7-1 Einstellmöglichkeiten und Kanäle an der Steuerung des Pyrolyseofens anhand eines Beispielprogramms (500 °C, 30 Minuten Haltezeit).

Abschnitt	1	2	3	4	5
Verfahrensschritt	Heizen	Heizen	Halten	Kühlen	Kühlen
Abschnittszeit	00:40:00	01:00:00	00:30:00	00:30:00	01:00:00
Zone 1 / °C	200	500	500	300	25
Zone 2 / °C	200	500	500	200	25
Zone 3 / °C	200	500	500	200	25
Türheizung / °C	200	400	400	400	25
Rohrheizung / °C	200	700	700	700	25
Spülgas	Ein	Ein	Ein	Ein	Ein
Flamme	Aus	Ein	Ein	Ein	Aus
Schnellkühlung	Aus	Aus	Aus	Ein	Ein
Temperiergerät	Ein	Ein	Ein	Ein	Ein
Türheizung	Ein	Ein	Ein	Ein	Aus
Rohrheizung	Ein	Ein	Ein	Ein	Aus

7.4 Angewandte Prozesse zur thermischen Behandlung

7.4.1 Oxidative Prozesse

Die in dieser Arbeit verwendeten Prozesse werden mit den Abkürzungen Prozess A und Prozess B benannt.

Oxidationsprozess A (kurz: Prozess A)

Im Oxidationsprozess A wird die Atmosphäre im Inneren des Ofens nicht aktiv ausgetauscht. Es gibt also keine Zu- oder Nachführung von Gasen in den Ofenraum. Zu Beginn eines Versuches wird der Ofen geöffnet und die Proben eingelegt, so gleicht sich die Ofenatmosphäre an die Umgebungsatmosphäre an. Anschließend wird der Ofen gasdicht verschlossen und der Versuch gestartet. Über das Gasausgangrohr ist ein Austreten (oder Eintreten) der Gase zur Abfackelungseinheit theoretisch möglich. Die Druckmessung des Ofeninneren während des Versuches zeigt jedoch, dass ein Überdruck im Ofen anliegt und somit ein Eintreten der Atmosphäre un-

wahrscheinlich ist. Dennoch können partielle Druck und Konzentrationsgradienten dazu führen, dass Sauerstoff ausgetauscht werden kann.

Oxidationsprozess B (kurz: Prozess B)

Für diesen Prozess wird eine genau definierte Gasmischung in den Ofen eingelassen. Die Zusammensetzung, sowie der Durchfluss sind dabei über die Metrotec Mischstation steuerbar. Somit ist eine Oxidation mit definiertem Sauerstoffgehalt möglich. Die Parameter der Gaszusammensetzung und des dazugehörigen Durchflusses werden später in diesem Abschnitt ermittelt und evaluiert. Als Gas wird für diesen Prozess ein Gas der Firma Linde Group verwendet mit 20 Vol.-% Sauerstoff und 80 Vol.-% Stickstoff.

7.4.2 Pyrolyseprozess

Bei der Pyrolyse handelt es sich um einen thermischen Prozess in einer inerten Atmosphäre. In dieser Arbeit wird hierfür Stickstoff verwendet. Dies bedeutet, dass das in Abbildung 7-2 eingezeichnete Stickstoffventil stets geöffnet ist und Stickstoff der Reinheit 5.0 aktiv in den Ofen eingelassen werden kann. Dieser hat eine Reinheit von 99,999 % Stickstoff. Des Weiteren können O_2 und H_2O , sowie Kohlenwasserstoffe im Bereich weniger ppm vorliegen. Für diese Versuche wird im späteren Verlauf dieser Arbeit, analog wie für den Oxidationsprozess B, ein optimaler Durchfluss an Stickstoff ermittelt.

7.4.3 Kombiniertes Zweistufiger Prozess

Der kombinierte zweistufige Prozess ist ein stufenweise aufgebauter Prozess bei der die Pyrolyse und die Oxidation strikt voneinander getrennt werden. Die Probe wird zuerst einer Pyrolyse ausgesetzt, um die organischen Substanzen zu zersetzen und anschließend einer Oxidation in einer definierten Sauerstoffatmosphäre. Für die Oxidation kann der Ofen von Linn High Therm mit samt Gasmischstation genutzt werden, aber auch der Nabertherm Muffelofen. So können Pyrolyse- und Oxidationsvorgänge unabhängig voneinander wirken. In den meisten Versuchen wird der Linn High Therm Ofen zur Oxidation genutzt. Wird der Muffelofen genutzt, so wird dies explizit angegeben.

7.4.4 Nomenklatur für die Bezeichnung der thermischen Behandlung

Die Versuche in dieser Arbeit werden bei einer definierten Maximaltemperatur durchgeführt, welche über einige Minuten gehalten wird. Dabei ist die Heiz- und Kühlrate des jeweiligen Ofens immer dieselbe. Des Weiteren wird eine Variation des Sauerstoffes angestellt. Um die folgenden Versuchsbezeichnungen zu vereinheitlichen wird folgende Nomenklatur eingeführt: Zeit(°C)_Haltezeit(min)_Sauerstoffgehalt(%). Dies bedeutete z.B., dass bei einem Versuch mit der Bezeichnung 600_30_20 eine Maximaltemperatur von 600 °C, eine Haltezeit von 30 Minuten und ein Sauerstoffgehalt von 20 Vol.-% eingestellt wird. Unterschieden wird dabei in die Pyrolyse und die zwei unterschiedlichen Oxidationsbehandlungen. Beim Oxidationsprozess A wird die Konzentration des Sauerstoffs nicht mit angegeben, da sie nicht bekannt ist (z.B. 500_30). Alle Versuche sind mit einer Heizrate von 5 K/min gefahren worden.

8 Oxidation von Carbonfasern

Ziel dieses Kapitels ist die Untersuchung des Verhaltens von nicht infiltrierten trockenen Carbonfasern durch eine thermische Behandlung wie sie beim Recycling von Verschnittfasern auftritt. Dabei sollen Veränderungen in den mechanischen Kennwerten, sowie auch in der Oberfläche aufgezeigt werden. Um dies zu evaluieren, werden nicht infiltrierte Gewebe und Rovings im Ofen thermisch behandelt und anschließend mechanisch und optisch geprüft. Die Relevanz dieser Untersuchungen zeigt sich dadurch, dass Carbonfaserabfälle fast immer oxidativ behandelt werden um entweder die Schlichte zu entfernen, um ein gleichmäßigeres Sekundärmaterial zu erhalten, oder um den zurückbleibenden Koks nach der Pyrolyse abzubauen.

In diesem Kapitel wird der oxidative Prozess anhand einer thermischen Behandlung im Linn High Therm Ofens nachgestellt. Dazu wird in fast allen Versuchen ein SGL Carbon Sigratex C W305-TW 2/2 Köpergewebe wie auch schon aus Kapitel 5 bekannt, eingesetzt [130]. Es ist zu beachten, dass dieses Gewebe mit Mitsubishi oder Toray Fasern ausgeliefert werden, welche sich in ihren mechanischen Eigenschaften unterscheiden können. Im Rahmen dieser Arbeit standen zwei Rollen des Gewebes zur Verfügung, welche sich wie sich raus gestellt hat, in ihrer Fasertypen unterscheiden. Die Versuche in Kapitel 8.1 besitzen niedrigere mechanische Eigenschaften wie in Kapitel 8.1.4 ermittelt.

8.1 Oxidation von trockenen Carbonfasern im Oxidationsprozess A

Die Untersuchungen dieses Kapitels sind in zwei Versuchsreihen aufgeteilt, die Versuche des Oxidationsprozess A und B. Beide Prozesse unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Menge und Zuführung des Sauerstoff-Trärgases (siehe Kapitel 7.4.1). Die ersten Versuche werden im Prozess A durchgeführt, dies bedeutet, es gibt keine aktive Zu- oder Nachführung von Sauerstoff. Der Ofeninnenraum wird vor dem Versuch mit normaler Umgebungsluft gefüllt und anschließend verschlossen. Der Sauerstoffgehalt zu Beginn des Versuches gleicht der Gaszusammensetzung der Umgebungsluft mit ca. 20,95 Vol.-% Sauerstoff, 78,08 Vol.-% Stickstoff und 0,93 Vol.-% Argon [141]. Durch die Reaktion des Sauerstoffs gemäß Gleichung 4-1 und 4-2 mit den Kohlenstoff der Carbonfasern, ist davon auszugehen, dass die Sauerstoffkonzentration im Laufe des Prozesses reduziert wird.

Die Versuche in diesem Kapitel sind unter anderem für die Veröffentlichung „Damage behaviour of fibre reinforced materials induced by high temperature oxidation for optimisation of thermal recycling routes“ von Frank Manis et al. für das „Symposium of Composites“ im Jahr 2016 entstanden [C13].

8.1.1 Abhängigkeit der Probenmasse

Zu Beginn der Versuche musste definiert werden, inwiefern Prozess A von der Probenmasse der Carbonfasern abhängt. Für dieses Experiment wird die Behandlung 600_60 gewählt. Hierfür werden jeweils etwa 5, 10, 20, 30, 40, 50 und 100 g Carbonfasern des Gewebes Sigratex C W305-TW 2/2 abgewogen und flächig auf eine Keramikplatte im mittleren Einschubblech des Ofens gelegt. Nach Abschluss des Versuches werden die Gewebe erneut gewogen und die Massenabnahme bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 8-1 zu sehen.

Tabelle 8-1 Massenabnahme nach einer Oxidation bei 600 °C und 30 Minuten für unterschiedliche Startgewichte.

Soll-gewicht	Einwaage /g	Nachher /g	Absolute Abnahme / g	Relative Abnahme / g
5	6,1074	4,5005	1,6069	26,31
10	11,465	8,7289	2,7361	23,86
20	18,002	14,0063	3,9957	22,2
30	29,1677	23,4993	5,6684	19,43
50	51,06	43,89	7,17	14,04
100	96,53	88,53	8	7,72

Tabelle 8-1 zeigt die Massen der eingewogenen Proben vor und nach dem Versuch, sowie die relative und absolute Massenabnahme. Es ist ersichtlich, dass die absolute Massenabnahme mit zunehmender Probenmasse größer wird. Die Massenabnahme belegt die Oxidation der Carbonfasern in Abhängigkeit der Probenmasse. Je mehr Material vorhanden ist, desto mehr Umsätze der Carbonfaser zu CO und CO₂ finden statt. Ab einer Menge von 30 g bis 50 g eingewogener Fasern führt eine Erhöhung der Masse nicht mehr eindeutig zu einer Steigerung der absoluten Massenabnahme. Eine Erklärung dahinter könnte die limitierte Anzahl an Sauerstoffreaktionspartner im Ofen sein, die nur einen gewissen Grad der Umsetzung zulässt. So können die Kohlenstoffatome nur oxidiert werden, solange Sauerstoff im System enthalten ist. Eine Erhöhung des Angebotes an Carbonfasern im Ofen führt zu einer Erhöhung der ablaufenden Reaktionen und somit zu einem höheren Masseabbau der Faser. Die relative Massenabnahme wird mit zunehmender eingebrachten Masse verkleinert. Diese Abnahme scheint einen exponentiellen Verlauf zu haben und ist in Abbildung 8-1 zusammen mit einem exponentiell-asymptotischen-fit aufgetragen.

Um die Auswirkungen auf die Messergebnisse gering zu halten, wird in den nachfolgenden Versuchen des Prozesses A darauf geachtet, das Probengewicht immer konstant zu halten. Zudem wird bei allen darauffolgenden Versuchen ein geringes Probengewicht gewählt. Auf diese Weise nehmen die daran gemessenen Massenab-

nahmen größere prozentuale Werte an, wodurch die unterschiedlichen Auswirkungen von verschiedenen Prozesstemperaturen und Haltezeiten stärker ausgeprägt sind.

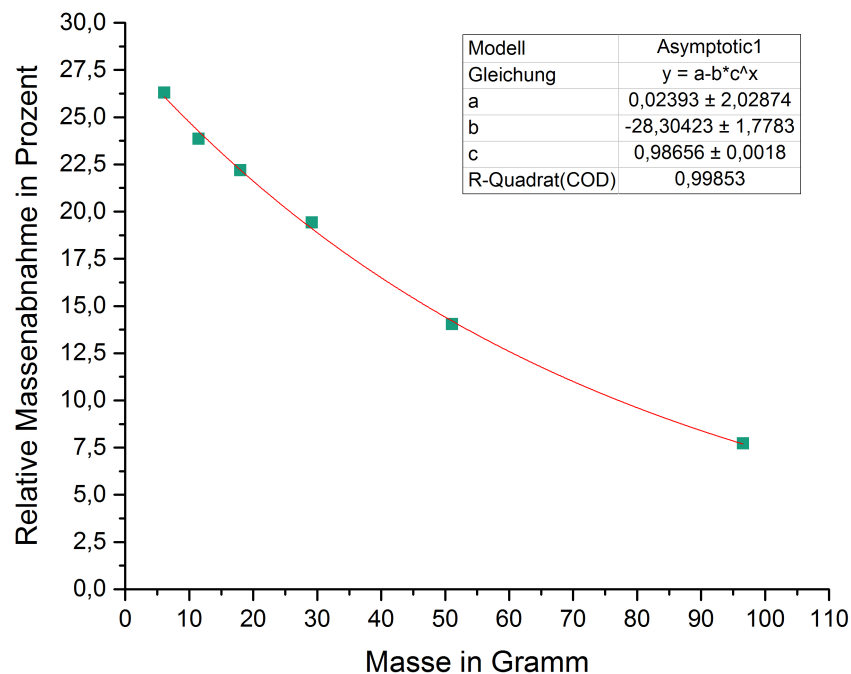


Abbildung 8-1 Relative Massenabnahme über der Masse der Probe aufgetragen mit asymptotischen fit des Verlaufes.

8.1.2 Massenabnahme durch Oxidation bei unterschiedlichen Temperaturen

Während beim Recycling versucht wird, die Faser komplett zu erhalten, wird bei der Müllverbrennung versucht, die Faser rückstandsfrei zu verbrennen. Da derzeit Carbonfasern aus der Industrie und den privaten Haushalten im Gewerbe- und Hausmüll enden, kommen sie schlussendlich in die klassische Müllverbrennungsanlage (MVA). Die Temperaturen, Haltezeiten und Sauerstoffanteile dort sind nicht auf die Zersetzung von Carbonfasern optimiert, so dass diese in der Schlacke zurückbleiben (siehe Abbildung 3-4) [5]. Dies hat unterschiedliche negative Nebenwirkungen. Zum einen werden die unverbrannten Fasern in die Komponenten der MVA gesaugt und verursachen dort Kurzschlüsse in den Elektrofiltern oder verstopfen die Rauchgaswäscher [143]. Zum anderen können die in der Schlacke befindlichen Fasern sehr dünn werden, so dass sie die Kriterien der WHO für alveolengängige Fasern erfüllen.

Da bei der Müllverbrennung eine vollständige Verbrennung angestrebt wird, ist es von großer Bedeutung zu wissen, bei welchen Parametern Carbonfasern vollständig in CO und CO₂ umgesetzt werden können. Die nachfolgenden Ergebnisse sollen die vollständige Verbrennung im Linn High Therm Ofen nachstellen und somit auch die Prozessgrenzen des Oxidationsvorganges definieren. Teile dieser Arbeiten wurden zusammen mit Christopher Benka [S1]⁵ im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt. Um die Sicherheit und Gesundheit für alle folgenden Prozessanalysen zu gewährleisten, soll durch diese Versuche ebenfalls das Temperaturfenster für eine kritische Faserdurchmesserabnahme definiert werden. Ausgangspunkt der Untersuchungen ist eine TGA-Messung einer unbeschichteten Carbonfaser unter technischer Luft, zum einen im konventionellen Heizprozess der TGA und zum anderen in der in Kapitel 7.1 definierten SuperRes-Messung.

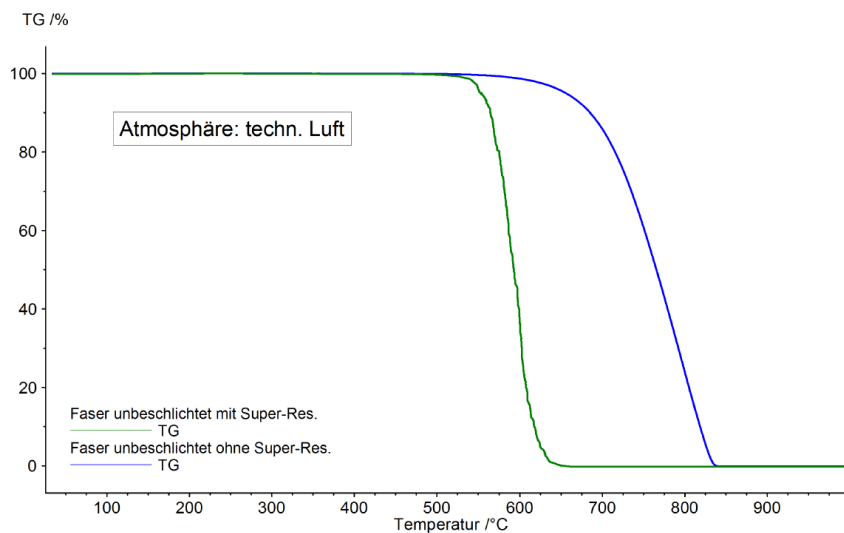


Abbildung 8-2 TGA einer SGL C30 Faser unter technischer Luft mit und ohne Super-Res-Messung [16]

Aus Abbildung 8-2 geht hervor, dass bei der SuperRes-Messung die durch Oxidation bedingte Zersetzung der Faser bei Temperaturen leicht über 500 °C beginnt. Wird diese Temperatur längere Zeit gehalten, so können hier große Anteile der Carbonfaser zersetzt werden, ehe bei Temperaturen um die 600 °C die ganze Faser nahezu zersetzt ist. Eine konventionelle Erhöhung der Temperatur ohne Haltezeiten zeigt erst bei höheren Temperaturen eine Zersetzung der Faser, ehe die Faser bei Temperaturen zwischen 800 °C und 900 °C komplett zersetzt ist. Durch das kontinuierliche Heizen der konventionellen TGA wird die Aktivierungsenergie zwar erreicht, die TGA heizt aber weiter. Als Resultat ist eine zeitlich verzögerte Abnahme der Faser zu erkennen. Dieses Ergebnis zeigt, dass in Abhängigkeit der Haltezeit

⁵Benka, C.: Systematische Untersuchung thermischer Prozesse für das Recycling von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen, Hochschule Augsburg, Bachelorarbeit, 2015

und Heizrate andere Temperaturen benötigt werden, um die Faser zu oxidieren und das beiden Parameter auf einander abgestimmt werden müssen.

Neben der Analyse der TGA –Kurve soll die Oxidation der Faser auch im Batchofen nachgesellt werden. Zu diesem Zweck wird das Sigratex C W305-TW 2/2 Gewebe zugeschnitten, abgewogen und vor und nach jedem Versuch gewogen, um die Massenabnahme zu bestimmen. Die Probe wird in den Ofen gegeben und analog zum Heizprogramm aus Kapitel 7.3 eine Ofenfahrt unternommen. Dieser Versuch wird jeweils zwei Mal durchgeführt, um zwei Messwerte pro Maximaltemperatur zu erhalten. Für die Auswertung werden diese Werte zu einem Mittelwert zusammengefasst. Die Versuche werden bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen durchgeführt. Die Abstufungen waren dabei: 300, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900 und 1000 °C mit jeweils 30 Minuten und 60 Minuten Haltezeit. Das Ergebnis der Massenabnahme über die Temperatur ist in Abbildung 8-3 zu sehen. Die Massenabnahmen sind tabellarisch in Tabelle C-1 zusammengefasst. Die Probengröße in diesem Versuch waren etwa 20 cm x 30 cm Gewebe, was einer Einwaage von $10\text{ g} \pm 0,5\text{ g}$ entspricht.

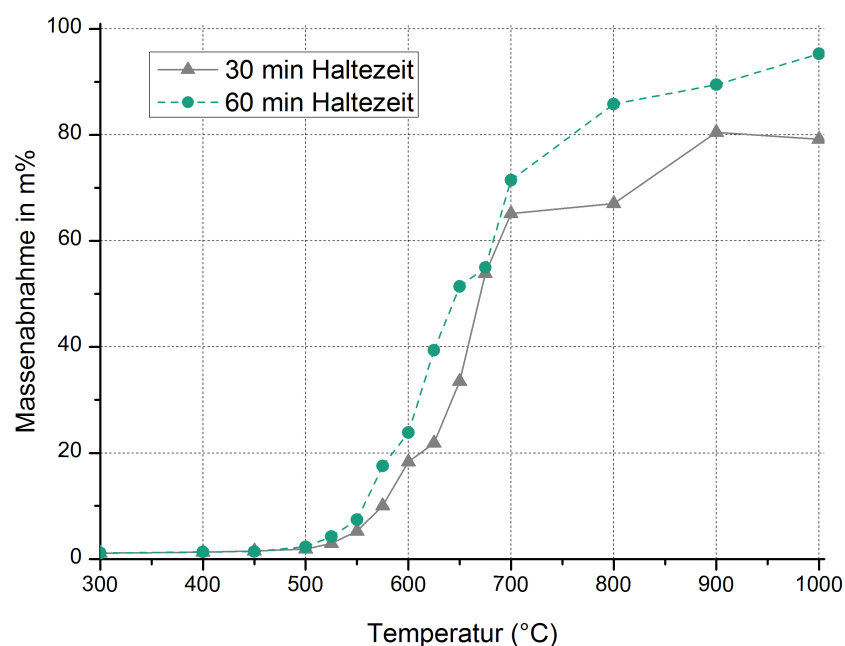


Abbildung 8-3 Massenabnahme von Carbonfasern im Linn High Therm Ofen bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten.

Die Massenabnahme über die Temperatur ist in Abbildung 8-3 ersichtlich. Dabei zeigt sich, dass mit steigender Temperatur die Massenabnahme ebenfalls zunimmt. Zu Beginn verliert die Carbonfaserprobe nur sehr wenig Masse (1,53 % bei 450 °C), was hauptsächlich durch Wassereinlagerungen und flüchtige, organische Verbindungen, wie der Schlichte, erklärt werden kann. Anschließend beginnt die Zersetzung

der Carbonfasern. Da die Temperaturen hier nicht hoch genug für die Carbonfaser sind, reicht folglich die Energie dieser Temperaturen nicht dazu aus, die Oxidationsprozesse auf der Faser zu starten.

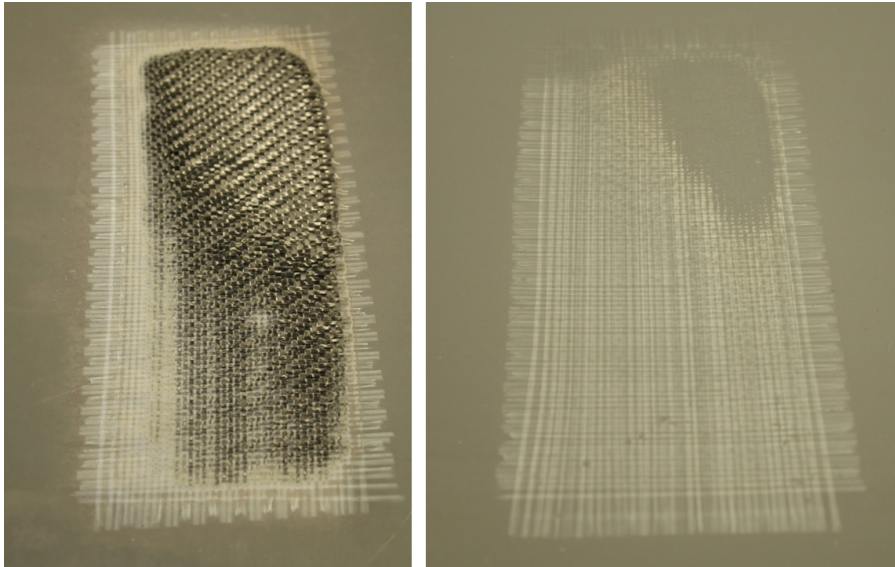


Abbildung 8-4 Zersetzte Fasern bei 900 °C (links) und 1000 °C (rechts) bei 20,9 % Sauerstoff.

Beim Versuch 500_60 erhöht sich der Masseverlust auf 2,3 m%. Bei allen Versuchen mit kleineren Endtemperaturen waren die Unterschiede zwischen den 30 und 60 Minuten Versuche relativ klein (ca. 0,1 m%), nun jedoch divergieren beide Ergebnisse auseinander. Dies deutet darauf hin, dass die Aktivierungsenergie für die Oxidation erreicht ist und Zersetzungs Vorgänge gestartet werden. Mit einer längeren Haltezeit werden mehr Reaktionen umgesetzt und dadurch auch mehr Masse abgebaut. Zwischen den Versuchen bei 600 °C und 700 °C ist die Zunahme der Massenabnahme am größten und die Kurve steigt steil an. Die prozentuale Massenabnahme verzeichnet hier bei einer Haltezeit von 30 Minuten einen Sprung von 18,3 % (600 °C) auf 65,1 % (700 °C) und bei einer Haltezeit von 60 Minuten einen Sprung von 23,9 % (600 °C) auf 71,5 % (700 °C). In diesem Temperaturbereich werden daher zusätzliche Versuche mit kleineren Temperatur-Intervallen durchgeführt, damit die Oxidationsvorgänge hier genauer untersucht werden konnten. Alle Versuche bei Endtemperaturen größer als 700 °C fällt weisen darauf hin, dass die Reaktion verlangsamt wird und die Faser nicht weiter zersetzt wird. Der Grund für diesen Verlauf ist durch das Erreichen einer bestimmten Sättigung zu erklären: Zur Oxidation werden als Reaktionspartner hauptsächlich Kohlenstoff und Sauerstoff benötigt. Je höher die Prozesstemperatur und je länger die Haltezeit, desto schneller nehmen diese Reaktionspartner ab. Da bei den Versuchen kein aktiver Sauerstoffnachfluss vorhanden ist, könnte dies zur Folge haben, dass die Oxidationsreaktionen mangels Reaktionspartnern langsam zum Erliegen kommen, weswegen die Kurve der Massenabnahme in höheren Temperaturbereichen nur leicht

ansteigt. Wahrscheinlicher ist, dass durch den Zerfall der Carbonfaser nur wenige reaktive Kohlenstoffpartner zur Verfügung stehen und die Faser entweder nur noch aus stark kristallinen Bereichen besteht, welche schwerer zu zersetzen sind. Die verbleibende Masse bleibt ebenfalls zu einem großen Anteil als Asche zurück, welche nicht weiter zersetzt wird.

Es ist zu beachten, dass die Versuche mit einer Heizrate von 5 K/min gefahren werden und somit ein Versuch bei 500 °C und 30 Minuten Haltezeit 125 Minuten andauert bis der Kühschritt gestartet wird. Versuche bei einer Endtemperatur von 700 °C dauern mit 165 Minuten noch etwas länger bis gekühlt wird. Somit ist die Faser auch vor Erreichen der Endtemperatur hohen Temperaturen ausgesetzt und somit bei Versuchen mit hohen Temperaturen auch eine längere Zeit über den kritischen 500 °C. Bei 900 °C wird eine Zersetzung von über 90 % erreicht, was auch deutlich an den Faserresten beobachtet werden kann (siehe Abbildung 8-4). Es bleibt ein weißer Rückstand zurück, der noch deutlich die Form und Struktur der Faser, jedoch keinerlei Festigkeit besitzt. Die Konsistenz dieser Rückstände gleicht der von Asche. Aufgrund der Beschaffenheit des Rückstandes sind keine weiteren Untersuchungen möglich. Die Massenabnahmen für die Versuche über 900 °C sind daher mit einer großen Unsicherheit zu betrachten, zeigen aber, dass die Fasern mit diesem Prozess komplett zersetzt werden können. Trotz der fehlenden Nachführung von Sauerstoff ist aufgrund der geringen Masse davon auszugehen, dass im Ofenvolumen (166 L) genug Sauerstoff enthalten ist, um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen.

Ein Vergleich mit der TGA aus Abbildung 8-2 zeigt, dass die Carbonfaser in der TGA wie auch im Batchofen bei ähnlichen Temperaturen zersetzt wird. Deutliche Unterschiede sind jedoch im Vergleich zur SuperRes-TGA zu erkennen. Aus ihr ist ersichtlich, dass wenn die Temperatur lange genug bei niedrigen Temperaturen gehalten wird (500 °C bis 600 °C), eine Carbonfaser auch schon bei niedrigeren Temperaturen zersetzt werden kann.

8.1.3 Abnahme des Durchmessers und Veränderung der Faserform

Von den selben Fasern die auch in Kapitel 8.1.2 behandelt werden, werden mit einem optischem Mikroskop Bilder des Querschliffes aufgenommen. Aus diesen Bildern wird, über eine Software der Firma Leica Microsystems GmbH, eine Betrachtung des Durchmessers durchgeführt. Für diese Untersuchung werden ca. 500-1500 oxidierte Fasern in ein Epoxidsystem eingebettet und Schliffe angefertigt. Mittels eines LEICA 4000M LED Lichtmikroskop werden anschließend die Bildausschnitte, von etwa 6717 µm x 15855 µm betrachtet. Abbildung 8-5 zeigt zwei solcher Schliff-

bilder, links von Neufasern und rechts von den bei 1000 °C behandelten, stark oxidierten, Fasern in derselben Vergrößerung.

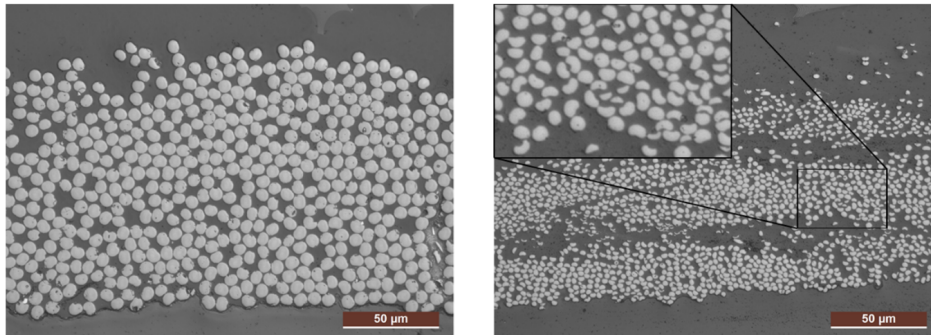


Abbildung 8-5 In EP eingebettete originäre Carbonfasern (links) und bei 1000 °C thermische behandelte Carbonfasern (rechts).

Es zeigt sich, dass die Querschnittsfläche der Fasern deutlich gegenüber der der Neufaser geschrumpft ist und auch die Form des Durchmessers stark abweicht. Um die Abnahme des Durchmessers weiter zu untersuchen, wird wie in Kapitel 5.7 der Äquivalenzdurchmesser durch eine Grauwerteanalyse der Bildpunkt berechnet. Mit dieser Methode ist es ebenfalls möglich, die Länge und Breite der elliptischen Fasern zu bestimmen. Auf diese Weise kann auch eine Analyse zur Faserrundheit durchgeführt werden. Untersucht werden Neufasern und bei 600, 800 und 1000 °C oxidierte Fasern mit jeweils 30 Minuten Haltezeit. Wie in Kapitel 8.1.2 gezeigt, sind dies Fasern mit einer Massenabnahme von 0 m%, 18,33 m%, 67,03 m% respektive 79,16 m%.

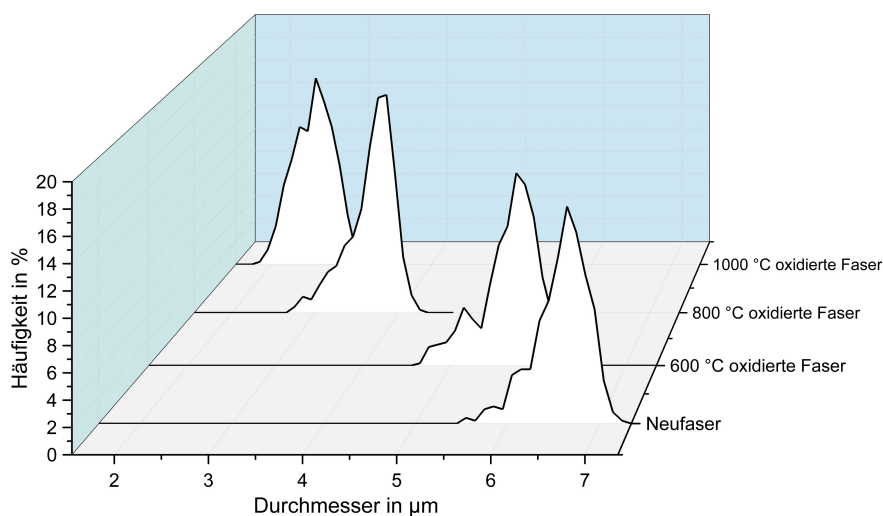


Abbildung 8-6 Durchmesserabnahme der bei 600 °C, 800 °C und 1000 °C thermisch behandelten Carbonfasern).

Abbildung 8-6 zeigt, dass schon bei 600 °C und bei einem Masseverlust von etwa 18 m% eine deutliche Reduktion des Durchmessers einsetzt. Der arithmetische Mittelwert des Neufaserdurchmessers ist $(6,58 \pm 0,29) \mu\text{m}$ der der bei 600 °C oxidierten Probe $(5,66 \pm 0,33) \mu\text{m}$. Eine zunehmende Standardabweichung ist nicht zu beobachten. Eine Abnahme des Durchmessers führt bei der Annahme einer perfekt runden Faser zu einer theoretischen Restmasse von 74 % der Neufaser, also eine Abnahme um 26 % und somit zu einer 8 % niedrigeren Abnahme der Masse als die real gewogene. Die bei 800 °C oxidierte Probe verliert real gewogen 67 % ihrer Masse und reduziert ihren Durchmesser auf $(3,66 \pm 0,28) \mu\text{m}$. Dies entspricht einer theoretisch errechneten Massenabnahme von 71 % und ist somit in guter Übereinstimmung mit der realen Masseabnahme. Für die fast gänzlich zersetzte Faser bei 1000 °C ergibt sich eine rechnerische Massenabnahme von 85 %, verglichen mit 79 % realer Abnahme. Es ist also keine klare Tendenz der gemessenen Abnahme zu der errechneten ersichtlich. Die Ungenauigkeit dieses Vergleiches scheint mit höheren Massenabnahmen geringer zu werden.

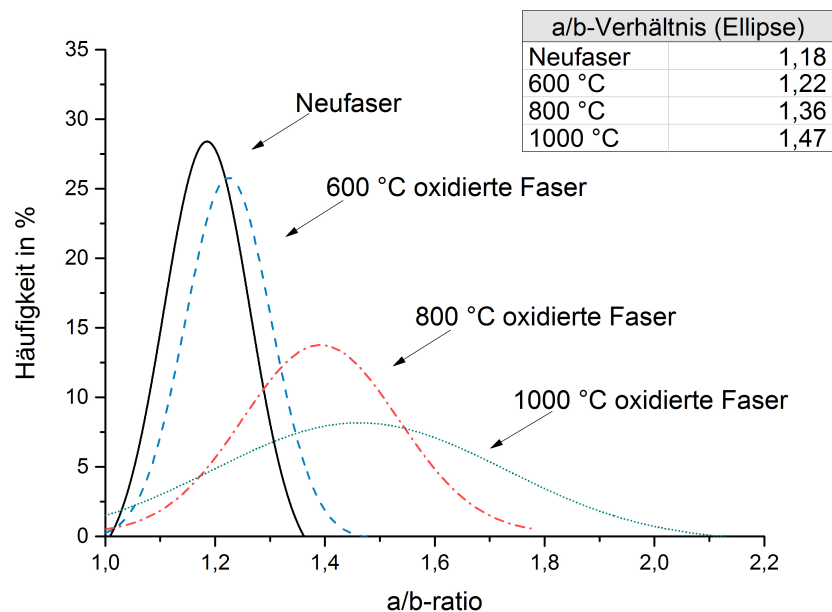


Abbildung 8-7 Darstellung der Häufigkeit des Längen-Breiten-Verhältnisses von unterschiedlich thermisch behandelten Fasern.

Eine andere Information die durch das LEICA Lichtmikroskop gewonnen werden kann, ist die Veränderung der Faserform. Über das Längen-Breiten-Verhältnis kann eine Aussage über die Faserrundheit getroffen werden. Für alle oxidativ behandelten Fasern wird ein Teil der Fasern eingebettet und das Längen-zu-Breiten-Verhältnis für jedes Filament errechnet. Diese Werte werden als Häufigkeitsfunktion aufgetragen und über eine Gaußschen-Näherung dargestellt (Abbildung 8-7). Wie in der

Abbildung ersichtlich wird, besitzen selbst die Neufasern aus dem SGL Carbon Sig-ratex Gewebe ein Verhältnis von 1,18. Bei höheren Temperaturen kommt es neben einer Abnahme des Durchmessers auch zu einer Veränderung der Form. So erhöht sich das Verhältnis über die Temperatur von 1,18 auf bis zu 1,47. Auch die Breite des Gauß-fits (d.h. die Standardabweichung) vergrößert sich, was bedeutet, dass mehr Fasern in einer breiteren Verteilung vorliegen.

8.1.4 Untersuchung der mechanischen Degradation über dem Masseverlust

Nach der thermischen Behandlung der Fasern aus Kapitel 8.1.2 werden diese im FAVIMAT+ auf ihre mechanischen Eigenschaften getestet. Dazu werden die Standardparameter aus Tabelle 5-1 verwendet und in Anlehnung an die ISO 11566 ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in Abbildung 8-8 zu sehen. Es gilt zu beachten, dass die hier eingesetzte Faser nicht die selbe Faser wie in Kapitel 5 darstellt. Diese Faser besitzt eine getestete Neufaserfestigkeit von 3,73 GPa. Nach einer thermischen Behandlung von 450 °C zeigt sich eine geringe Steigerung der Neufaserfestigkeit um 6,2 % bei 1,53 m% Abnahme. Diese Steigerung ist jedoch im Rahmen der Standardabweichung, weshalb ihr keine weitere Bedeutung beigemessen wird. Die Steifigkeit bleibt für diese Parameter nahezu unverändert. Die bei 500 °C oxidativ behandelten Fasern zeigen eine Reduktion der Festigkeit um 6,4 % bei einer Abnahme von 1,85 m%, was ebenfalls im Rahmen der Standardabweichung liegt. Auch hier verändert sich die Steifigkeit nicht. Bei einer weiteren Erhöhung der Ofentemperatur um 50 °C auf 550 °C tritt ebenfalls keine weitere Degradation der Faserfestigkeit auf, wenn gleich auch eine Reduktion der Steifigkeit um 6,6 % beobachtet werden kann. Dies ist insofern unstimmtig zur Erwartung, da bei diesen Fasern schon ein Massenverlust von 5,25 % zu beobachten ist und auch Reduktion des vibroskopisch bestimmten Durchmessers von 6,81 µm auf 6,65 µm aufgezeigt wird. Eine mögliche Erklärung dieses Sachverhaltes könnte sein, dass bei der Oxidation zuerst die äußeren amorphen Kristallebenen der Basalstruktur der Faser oxidiert werden, welche nicht maßgeblich für die Festigkeit und Steifigkeit verantwortlich sind. Ein hochfester und –steifer Kern der Faserstruktur bleibt somit nach der Behandlung zurück [129]. Wird die Temperatur beim Oxidationsprozess auf 600 °C erhöht, so fällt die Festigkeit deutlich auf nur noch 1,99 GPa, was einer Reduktion um 47 % entspricht. Die Steifigkeit fällt ebenfalls auf 198,32 GPa was einer Reduktion von 6,9 % bei einem Masseverlust der Faser von 18,33 m% entspricht. Der Durchmesser liegt bei 6,39 µm. In diesen Temperaturen ist eine deutliche Reduktion aller mechanischer Eigenschaften bei einhergehendem deutlichen Masseverlust zu erkennen. Der Zusammenhang dieser Eigenschaften und Kennwerte ist in Ab-

bildung 8-8 nochmals aufgezeigt. Eine Auflistung aller Daten wird tabellarisch im Anhang im Kapitel C.4 nochmals aufgezeigt.

Die Zersetzung der Faser durch die Oxidation im Prozess A sollte mittels bildgebenden Verfahren nachgewiesen werden, weshalb REM-Bilder der Fasern nach der Behandlung durchgeführt werden. Abbildung 8-9 zeigt die REM-Bilder von Neufasern, 600 °C und 900 °C oxidierten Fasern. Dabei ist zu beobachten, dass die Oberfläche der 600 °C Fasern verglichen mit der Neufaser wenig stark fibrilliert ist und dadurch einen eher runden Eindruck macht. Löcher, Poren und andere Defekte sind an diesen Fasern nicht zu erkennen. Jedoch waren bei 600 °C auch Fasern zu finden, welche Defekte hatten oder sogar komplett zerstört waren. Insgesamt lässt sich sagen, dass bei 600 °C sowohl gute wie auch schlechte Fasern gefunden werden. Die Faser die bei 900 °C oxidiert wird zeigt hingegen schon eine deutliche Degradation der Oberfläche und des Durchmessers. Etwas makroskopischere Aufnahmen zeigen Überreste von einem schichtweisen Aufbau der Faser. Die Theorie des schichtweisen Aufbaus konnte an dieser Faser somit nachgewiesen werden. Durch den Abbau der äußeren Schichten verkleinert sich der Durchmesser sukzessive ohne Löcher oder Poren aufkommen zu lassen.

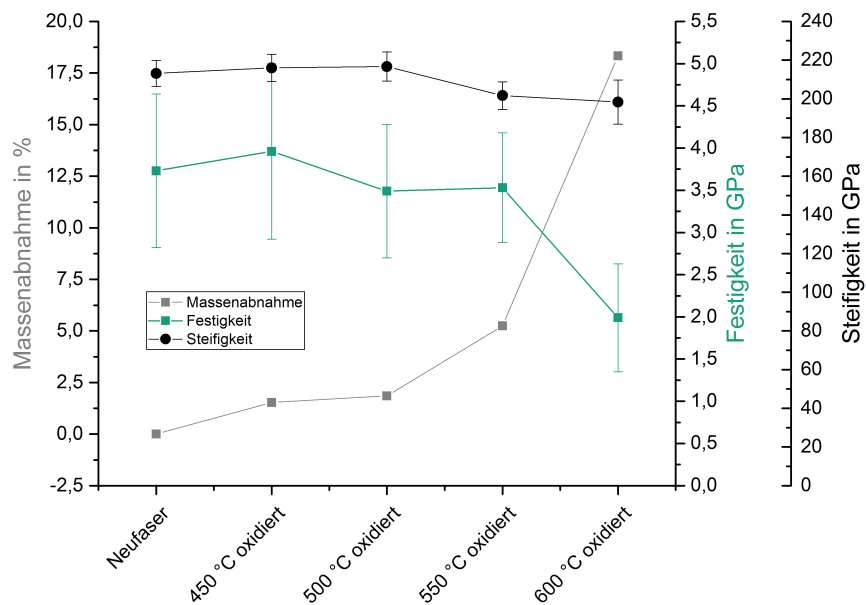


Abbildung 8-8 Massenabnahme, Festigkeit und Steifigkeit einer unterschiedlich thermisch behandelten Faser im Oxidationsprozess A.

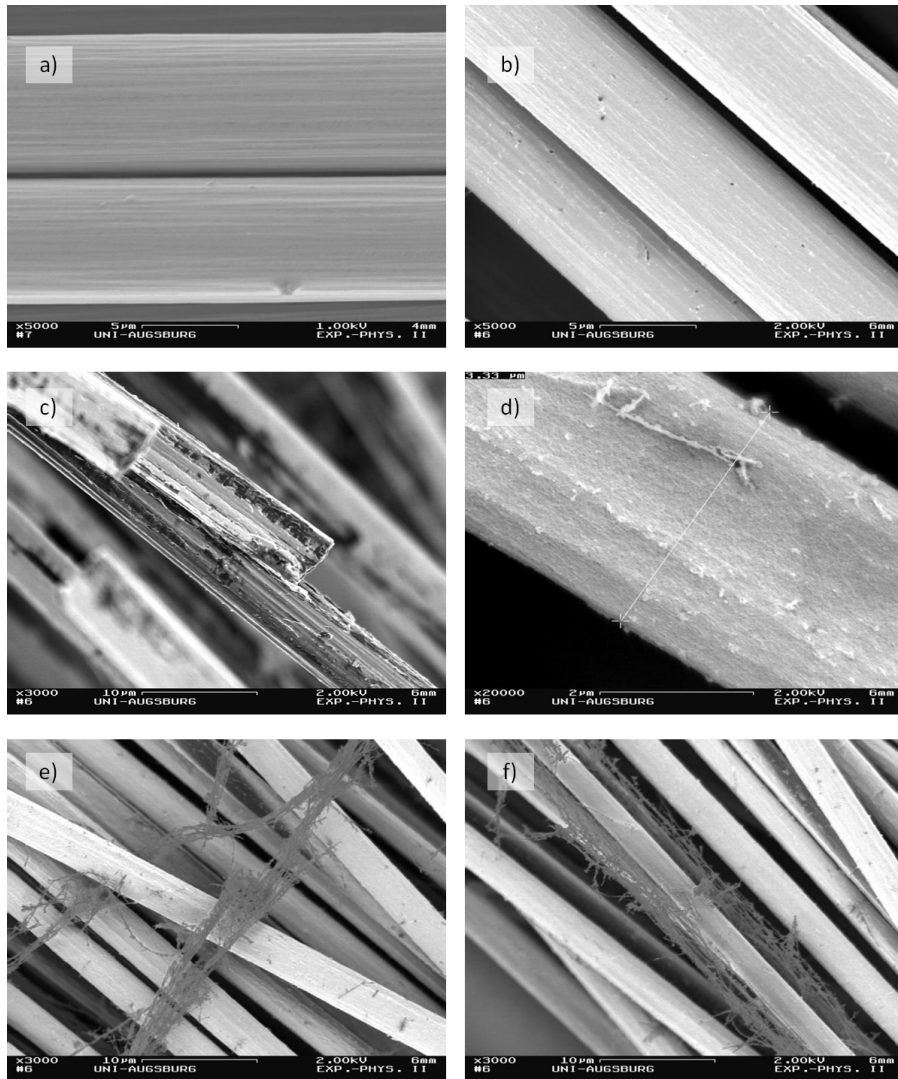


Abbildung 8-9 REM-Bilder unterschiedlich thermisch behandelten Fasern. a) Neufaser, b) und c) bei 600_30 oxidierte Faser, d), e) und f) bei 900_30 oxidierte Faser.

8.2 Oxidation von trockenen Carbonfasern im Oxidationsprozess B

Im Gegensatz zum Prozess A wird beim Prozess B das Prozessgas stetig nachgeführt. Aber auch Schutzgas wie Stickstoff, kann so in den Ofen gespült werden. Über die am Linn High Therm Ofen installierte Metrotec Mischstation können zwei Gase auch gemischt werden und mit unterschiedlicher Spüleistung mit bis zu 1200l/h in den Ofen strömen. Für die Versuche in diesem Kapitel wird technische Luft der Firma Linde Group mit einem Sauerstoffanteil von 20 Vol.-% verwendet. Ziel dieses Kapitels ist die Untersuchung der thermischen Schädigung durch die Oxidation bei aktiven Zuführung von Sauerstoff. Für diese Versuche wird die selbe SGL Sigratex Geweberolle wie bei den Vorversuchen aus Kapitel 5 genutzt. Aus

diesem Grund wird in diesem Kapitel ein Mittelwert von 4,37 GPa und 216,2 GPa Festigkeit als Referenzwert der Neufaser definiert. Tobias Betz [S2]⁶ untersuchte in seiner Masterarbeit „Systematische Untersuchung von Kohlenstofffasern bei thermischen Pyrolyse- und Oxidationsprozessen hinsichtlich des Recyclings von CFK-Strukturen“ am KIT Karlsruhe (2016) vor allem den Oxidationsprozess B. Teile dieser Abschlussarbeit finden sich in diesem Kapitel wieder. Des Weiteren sind die Versuche in diesem Kapitel, teilweise für die Veröffentlichung „Bewertung der mechanischen und ökologischen Aspekte des thermischen Recyclings von Faserverbundwerkstoffen“ von Frank Manis et al. für das 4. Symposium Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovationen im Jahr 2016 entstanden [C12].

8.2.1 Einfluss der Durchflussmenge

In einem ersten Versuch soll untersucht werden, welchen Einfluss die Spülmenge auf den Prozess hat und welcher Durchflussparameter als Standard definiert werden soll. Die Ventilsteuerung der Mischstation ist auf bis zu 1200 l/h ausgelegt, kann aber auch mit deutlich kleineren Mengen betrieben werden. Um zu erkennen, ab welcher Spülmenge eine ausreichende Spülung vorhanden ist, sollte in diesem ersten Versuchen die Menge an Stickstoff schrittweise erhöht werden so dass die Schädigung der Fasern abnehmen müsste. Wie in den Versuchen in Kapitel 8.1 zu erkennen war, werden Fasern bei einer Temperatur von 600 °C und 30 Minuten im Prozess A deutlich geschädigt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass eine schrittweise Erhöhung des Stickstoffflusses diese Schädigung reduzieren wird. Die Probenmasse dieser Versuche beträgt erneut bei allen Versuchen $10\text{ g} \pm 0,5\text{ g}$. Für die schrittweise Erhöhung des Durchflusses werden 150, 300, 450, 600 und 900 l/h gewählt. Anschließend werden jeweils 20 Fasern im Einzelfaserzugversuch nach denen in Kapitel 5 definierte Parametern getestet. Abbildung 8-10 zeigt die Zugfestigkeit der Einzelfaser und die Massenabnahme bei 600 °C, 30 Minuten und den angegebenen Spülraten.

Mit steigender Stickstoff-Durchflussrate nimmt die Faserfestigkeit der getesteten Fasern zu, wobei kein offensichtlicher linearer Zusammenhang mit der Durchflussmenge besteht. Im Vergleich zu vCF nimmt die Bruchspannung bei 150 bzw. 300 l/h um ca. 46 % bzw. 44 % ab, was einer Festigkeit von weniger als 2,5 GPa entspricht. Eine weitere Erhöhung der Durchflussmenge bewirkt eine starke Festigkeitszunahme. Ab einer Durchflussmenge von 450 l/h werden Festigkeiten von über 4 GPa erreicht, wodurch sich die Fasern im Bereich der Neufasern befinden. Die relative

⁶Betz, T.: Systematische Untersuchung von Kohlenstofffasern bei thermischen Pyrolyse- und Oxidationsprozessen hinsichtlich des Recyclings von CFK-Strukturen, Karlsruher Institut für Technologie, Masterarbeit, 2016

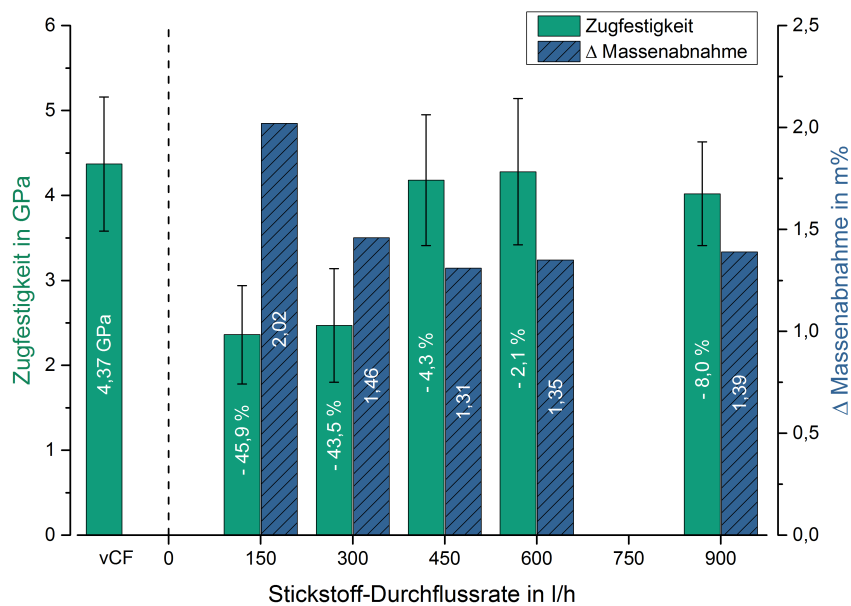


Abbildung 8-10 Massenabnahme und Zugfestigkeit bei unterschiedlichen Stickstoff-Durchflussraten.

Massenabnahme der Fasern verhält sich invers zur Bruchspannung. Bei einer Durchflussrate von 150 l/h tritt eine Massenabnahme von ca. 2 % auf. Mit steigender Durchflussmenge sinkt die Massenabnahme auf einen Wert von unter 1,4 m%. Dieser Wert entspricht dem in Kapitel 5.5 errechneten Wert der Schlichte mit 1,46 m%. Im Allgemeinen sind die Ergebnisse eine Folge des Sauerstoffgehaltes, der je nach verwendeter Stickstoff-Durchflussrate noch im Ofen vorhanden ist. Dieser bewirkt einen oxidativen Abbau der Kohlenstofffaser, welcher sich in der relativen Massenabnahme widerspiegelt, wodurch eine Abnahme der Faserfestigkeit resultiert. Zu Beginn des Versuches ist die Probenkammer, durch das Einlegen der Probe, mit Umgebungsluft (20,95 Vol.-% Sauerstoff) gefüllt. Mit steigender Durchflussmenge an Stickstoff nimmt der Gehalt an Sauerstoff ab und damit auch die relative Massenabnahme. Die maximale Massenabnahme im Bereich von 1,4 m% entspricht dem Anteil an Stoffen, welcher bei einer Pyrolyse unter 100 % Inertgasatmosphäre zersetzt werden kann. Dabei findet keine Oxidation der Faser statt, sondern lediglich die Degradation der Schlichte und Verdunstung von Wasser. Im Fall von unzureichendem Gasaustausch bzw. Restsauerstoff im Ofen, wie es bei Durchflussmengen von weniger als 450 l/h der Fall ist, resultiert eine zusätzliche Massenabnahme durch den Abbau der Fasern.

8.2.2 Abhängigkeit der Probenmasse

In Kapitel 8.1.1 wird gezeigt, dass die Probenmasse im Ofen einen sehr großen Einfluss auf das Oxidations- und Zersetzungsverhalten von Carbonfasern auf den Prozess A hat. Ziel dieser Versuchsreihe ist es daher, zu untersuchen ob es einen ähnlichen oder ganz anderen Zusammenhang zwischen der Probenmasse und der Massenabnahme im Prozess B gibt. Zu diesem Zweck wird für diesen Versuch die Parameter 600_30 gewählt. Um eine vermeintlich ähnliche Atmosphäre wie beim Prozess A nachzustellen, wird in diesem Fall ein reduzierter Sauerstoffgehalt von 10 Vol.-% mit 600 l/h in den Ofen gespült. Die Masse der Carbonfaserproben wird dabei zwischen 5 g und 42 g variiert. Wie in den Versuchen von Prozess A werden die Fasern vorher gewogen, dann oxidiert und anschließend erneut gewogen. Das Ergebnis der Messreihe ist in Abbildung 8-11 zu sehen.

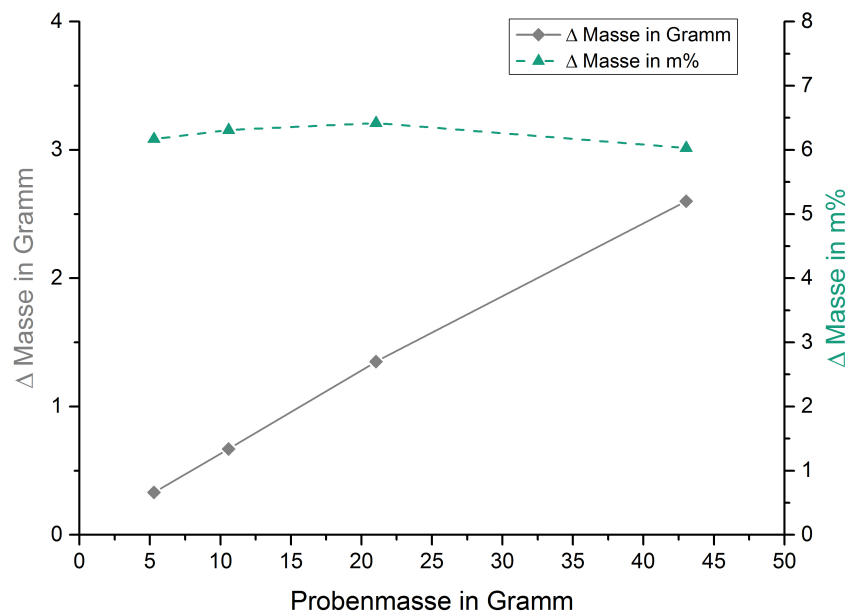


Abbildung 8-11 Massenabnahme und Zugfestigkeit bei unterschiedlichen Stickstoff-Durchflussraten.

Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass mit steigender Probenmasse auch die absolute Massenabnahme steigt. Die relative Abnahme pendelte dahingegen zwischen 6,03 m% und 6,42 m% und ist als annäherungsweise konstant anzusehen. Dabei ist ein linearer Zusammenhang zwischen der absoluten Massenabnahme und der Probenmasse zu erkennen. Dieser Oxidationsprozess ist folglich unabhängig von der Probenmasse und somit anders zu bewerten als Prozess A. Eine Erklärung hierfür ist der kontinuierliche Sauerstoffzustrom, welcher für einen Austausch der Moleküle sorgt und somit einen ständigen optimalen Abbau der Faser begünstigt. Dies kann jedoch auch bedeuten, dass die Faser sehr schnell und aggressiv oxidiert wird,

was zu erheblichen Degradationen in den mechanischen Kennwerten führen kann. Dieser Effekt soll in den folgenden Kapiteln untersucht werden. Die Theorie, dass Prozess A nicht genug Sauerstoff für die Oxidation der Faser liefern konnte, wird somit bestätigt. Dies bedeutet, dass die Erkenntnisse aus Kapitel 8.1 bei Prozess A nicht auf das den Prozess B übertragbar sind. Es ist somit eine stärkere Oxidation und schnellerer Abbau der Faser zu erwarten.

8.2.3 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Da bereits kleine Mengen Sauerstoff ausreichen können, um Carbonfasern entscheidend zu schädigen, soll der Einfluss des Volumenanteils O_2 auf die Schädigung der Faser untersucht werden. Dafür wird in diesen Versuchen eine definierte Mischung eingestellt und mit 600 l/h in den Ofen eingelassen. Ziel ist es, die Degradation über den steigenden Sauerstoffgehalte zu beobachten. Die so durchgeführten Versuche haben die Nomenklatur: 500_30_1; 500_30_2; 500_30_5 und 500_30_20. Die Fasern werden vor und nach dem Versuch gewogen und ihre mechanischen Eigenschaften anhand von 20 getesteten Fasern bei der Einzelfaserprüfung untersucht. Die Ergebnisse sind Abbildung 8-12 zu erkennen und in Tabelle 8-2 zusammengefasst.

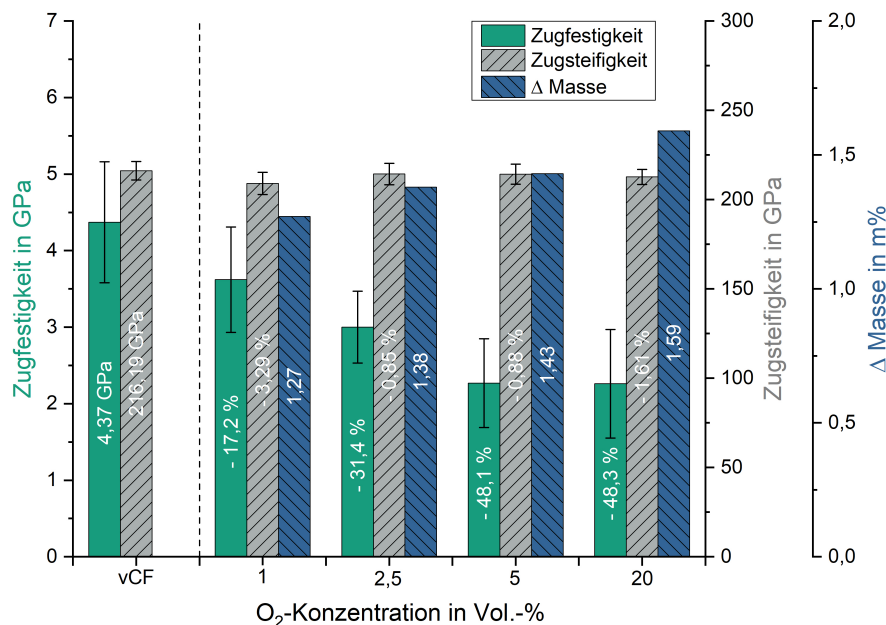


Abbildung 8-12 Massenabnahme und Zugfestigkeit bei unterschiedlichen Stickstoff-Durchflussraten.

Bereits bei einer Sauerstoffkonzentration von einem Prozent ist eine Degradation der Festigkeit von 17,2 % und eine Reduktion der Steifigkeit von 3,29 % zu beobachten. Der Masseverlust beträgt hierbei 1,27 m%. Aus den Versuchen bei 500 °C

aus Prozess A resultierte eine Massenreduktion von 1,85 m%. Eine weitere Erhöhung der Sauerstoffkonzentration auf 2,5 Vol.-% führt zu einer Reduktion der Festigkeit von 31,4 % und 0,85 % der Steifigkeit. Der Masseverlust beträgt hierbei 1,38 m%. Der Schritt von 1 Vol.-% Sauerstoff auf 2 Vol.-% Sauerstoff zeigt, dass bei einem zusätzlichen Masseverlust von nur 0,11 m% eine zusätzliche Reduktion der Festigkeit um 14,2 % möglich ist und bereits sehr kleine Masseänderungen große Auswirkungen auf die mechanischen Kennwerte haben können. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils auf 5 Vol.-% zeigt eine um 48,1 % reduzierte Faserfestigkeit, jedoch keine Veränderung der Steifigkeit. Bei 20 Vol.-% Sauerstoff werden die Faser nicht weiter mechanisch geschädigt, jedoch steigt die Massenabnahme auf 1,59 m% an. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Massenabnahme nicht linear mit der Degradation der Festigkeit einhergeht. Die Sauerstoffkonzentration jedoch hat einen großen Einfluss auf die Reduktion der Festigkeit, währenddessen die Steifigkeit hingegen weitestgehend unverändert bleibt. Des Weiteren bleibt festzuhalten, dass ab einem bestimmten Anteil an Sauerstoff keine zusätzliche Schädigung an der Faseroberfläche stattfinden kann. Grund hierfür könnte die begrenzte Anzahl an zur Verfügung stehenden C-Atomen sein, so dass die Reaktion bereits bei 5 Vol.-% Sauerstoff gesättigt ist.

Die mit 1 Vol.-% Sauerstoff behandelten Fasern machen den Eindruck, als wäre die Oberfläche noch mit Koks überzogen, während die bei 2,5 Vol.-% Sauerstoff behandelten Fasern sehr leicht vereinzelt werden können und wenig bis keinen Restkoks besitzen. In Kapitel 5.5 wird ein Schlichtegehalt von 1,46 m% bestimmt, was darauf hin deutet, dass ab 5 Vol.-% Sauerstoff der Koks zersetzt ist. Da die Oxidation an der Oberfläche ansetzt, ist davon auszugehen, dass zuerst der Koks zersetzt wird und danach die Fasern. Um den übriggebliebenen Koks genauer zu untersuchen werden AFM-Bilder für die Neufasern die 500_30_1, die 500_30_2,5 und die 500_30_20 Faser aufgenommen. Hierfür werden drei Filamente untersucht und repräsentative Bilder ausgewählt (siehe Abbildung 8-13).

Auf Abbildung 8-13 ist zu erkennen, dass alle Fasern eine deutlich ausgeprägte Fibrillenstruktur aufzeigen. Die Fasern die mit 2,5 Vol.-% behandelt werden, zeigen eine leicht erhöhte Rauigkeit verglichen mit der bei 1 Vol.-% behandelten Faser. Alle thermisch behandelten Fasern machen den Eindruck, als sei die Schlichte bereits völlig zersetzt, bzw. als bliebe lediglich ein paar partikelförmige Koksreste auf der Oberfläche zurück. Dies zeigt vor allem der Vergleich zur AFM Aufnahme einer Neufaser. Bei der 500_30_20 behandelten Faser sind fast keine Koksrückstände zu erkennen, jedoch geht dies auch mit einer starken Reduktion der mechanischen Kennwerte einher. Der Eindruck, dass bei der 500_30_2,5 behandelten Faser (1,43 m% Masseverlust) die Schlichte entfernt ist, passt sehr gut zur experimentellen Schlichtegehaltsbestimmung (1,46 m% Schlichte).

Es konnte gezeigt werden, dass der Oxidationsprozess B eine deutlich aggressi-

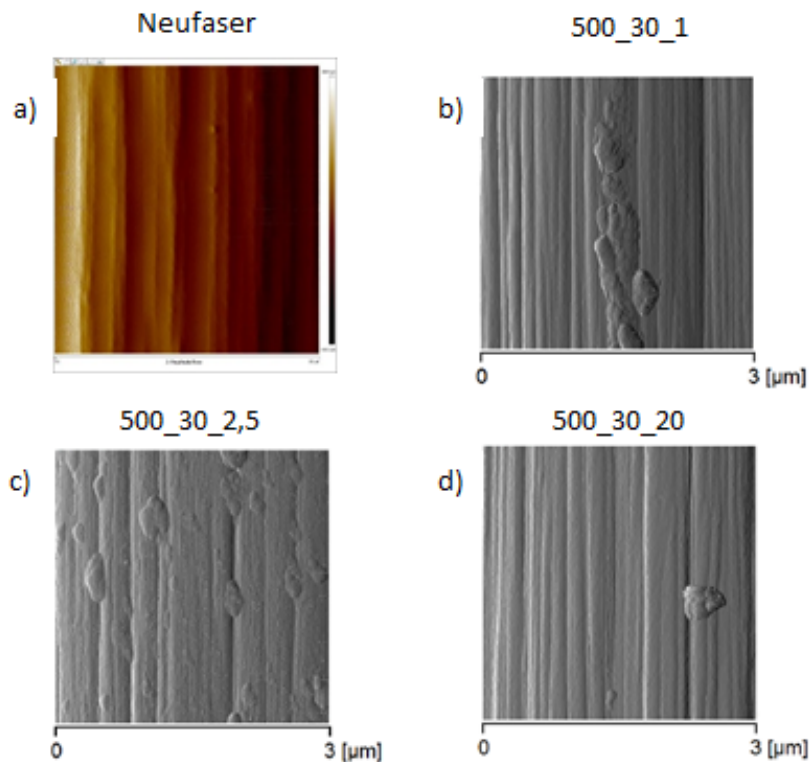


Abbildung 8-13 AFM-Bilder von Carbonfasern die bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen thermisch behandelt wurden.

vere Behandlung verglichen der Oxidationsbehandlung A darstellt. Bei den selben Temperaturen und vergleichsweise geringen Sauerstoffgehalten ist hierbei eine starke Reduktion der Festigkeit möglich und wahrscheinlich. Diese Schädigung konnte jedoch nicht an der Oberfläche mittels AFM sichtbar gemacht werden. Dennoch ist davon auszugehen, dass der Masseverlust Poren und Defekte an der Faseroberfläche erzeugt welche die Faserdegradation erklären.

8.2.4 Abhängigkeit der Temperatur

Neben dem Sauerstoffgehalt ist vor allem die Beziehung zwischen der Temperatur und der Faserschädigung im Prozess B wichtig. Wie gezeigt, werden Fasern im Prozess A ab einer Temperatur von 500 °C leicht und ab 600 °C stark geschädigt. Auch Meyer et al. [77] und Yang et al. [83] wählten Parameter um die 500 °C für die Oxidationsversuche von Carbonfasern. Ziel dieses Kapitels ist es daher, den Einfluss der Temperatur auf die Schädigung der Fasern darzustellen. Da der Prozess A und die Versuche mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen gezeigt haben, dass bereits kleine Sauerstoffmengen ausreichend sind, um die Faserfestigkeit massiv zu reduzieren, wird in diesem Versuch eine Sauerstoffkonzentration von 1 Vol.-% eingestellt,

um einen möglichst fließenden Übergang zwischen Prozess A und B zu erhalten. Die Versuche werden bei einem Durchfluss von 600 l/h und mit einer Probenmasse von $10 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ durchgeführt. Wie zuvor gezeigt, ist davon auszugehen, dass die aktive Sauerstoffzuführung durch eine kontinuierliche Zuführung von Reaktionspartner, zu einer stärkeren Degradation der Fasern führt. Die Versuche werden jeweils mit 30 Minuten Haltezeit durchgeführt und die Temperaturen von 500°C schrittweise auf 550°C und 600°C erhöht. Die behandelten Fasern werden anschließend erneut gewogen und mittels Einzelfaserzugversuch getestet. Die Zugfestigkeit- und Steifigkeit, sowie die Massenabnahme sind über alle Versuche in Abbildung 8-14 und Tabelle 8-2 aufgetragen.

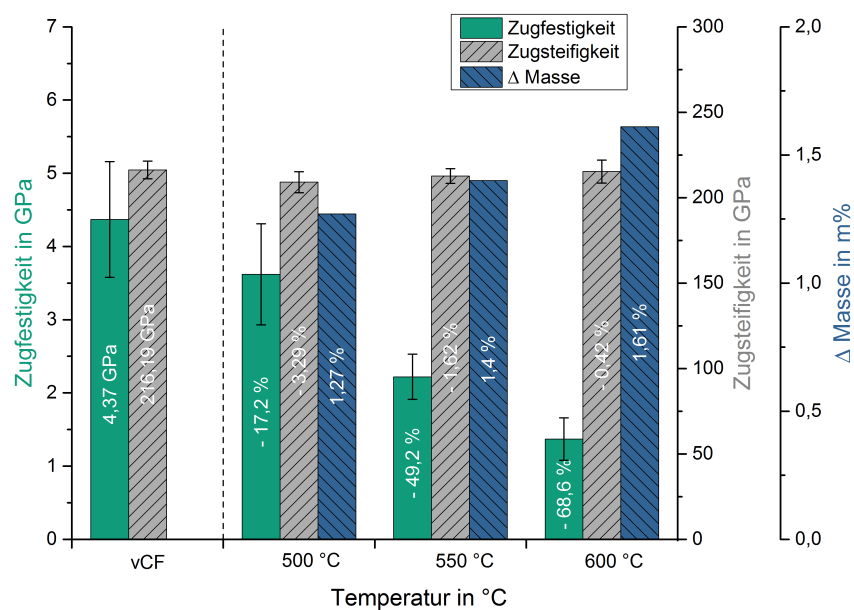


Abbildung 8-14 Zugfestigkeit und Zugsteifigkeit von Carbonfasern die bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch behandelt wurden.

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass bei einer Behandlung bei 500°C bereits eine Reduktion der Festigkeit um 17,2 % vorhanden ist. Dabei handelt es sich um dieselbe Faser wie bei der Variation der Sauerstoffkonzentration in Kapitel 8.2.3. Bei einer Erhöhung auf 550°C erhöht sich die Reduktion der Faserfestigkeit auf 49,2 % und bei 600°C sogar auf 68,6 %. Die Steifigkeit hingegen bleibt mit -1,62 % und -0,42 % nahezu unverändert. Auch hier gilt der Zusammenhang, dass bereits wenig abgebaute Masse eine drastische Reduktion der Faserfestigkeit zur Folge haben kann. Auch hier werden die Faseroberfläche nach der Prüfung durch AFM-Bilder untersucht (siehe Abbildung 8-15). Die in der Abbildung gezeigten Bilder bestätigen, dass bei der 500_30_1 Faser noch Koksreste auf der Faser gefunden werden können, während hingegen dieser bei 550_30_1 und 600_30_1 gänzlich verschwunden ist. Dafür ist eine erhöhte Rauigkeit auf der Faseroberfläche zu er-

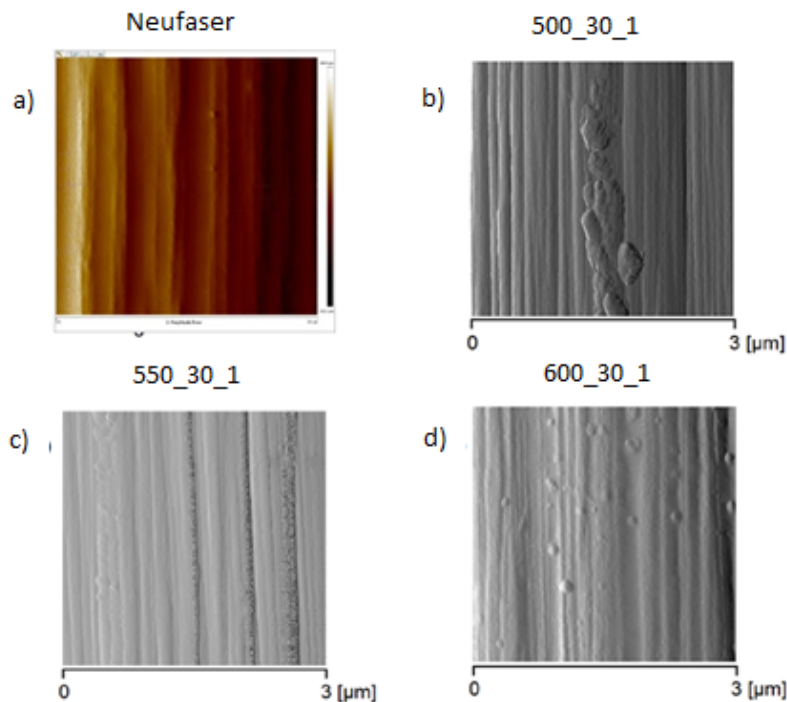


Abbildung 8-15 AFM-Bilder von Carbonfasern die bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch behandelt wurden.

kennen und ein Abflachen der Fibrillen. Bei der 600 °C behandelten Faser wird 1,61 m% abgebaut, dies genügt für die Schlichte und einer weiteren Zerstörung der Fibrillenstruktur.

Um zu evaluieren, ob der eingebrachte Sauerstoffanteil oder die Temperatur einen stärkeren Effekt hat, werden die Ergebnisse aus Kapitel 8.2.3 und 8.2.4 in einem Schaubild zusammengefasst und die resultierende Faserfestigkeit bezogen auf die Eigenschaften der Neufaser in einem Diagramm aufgetragen (Abbildung 8-16).

Es ist ersichtlich, dass alle angewandten Prozesseinstellungen zu einer Reduktion der Festigkeit führen. Am wenigsten geschädigt ist die Faser mit der Behandlung 500_30_1 mit etwas über 80 % der ursprünglichen Festigkeit. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils bei gleicher Temperatur (graue Linie) zeigt die weitere Degradation der Festigkeit mit steigendem Sauerstoffanteil. Jedoch zeigt sich kein Unterschied zwischen den Fasern die mit 5 Vol.-% und mit 20 Vol.-% Sauerstoff behandelte werden, was zu der Annahme führt, dass die Reaktion bereits ab einem Sauerstoffgehalt von 5 % vollständig ablaufen kann. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 550 °C (orangene Linie) zeigt sich eine stärkere Reduktion als bei 500 °C und eine leichte Reduktion zwischen 1 Vol.-% und 2,5 Vol.-%-Sauerstoff. Die Festigkeit der Fasern die mit 600 °C behandelt werden liegen noch weiter unter dem Niveau der 550 °C behandelten. Allerdings haben die Fasern, die bei 600 °C behandelt werden keine reduzierte Festigkeit mit steigendem Sauerstoffgehalt. Die

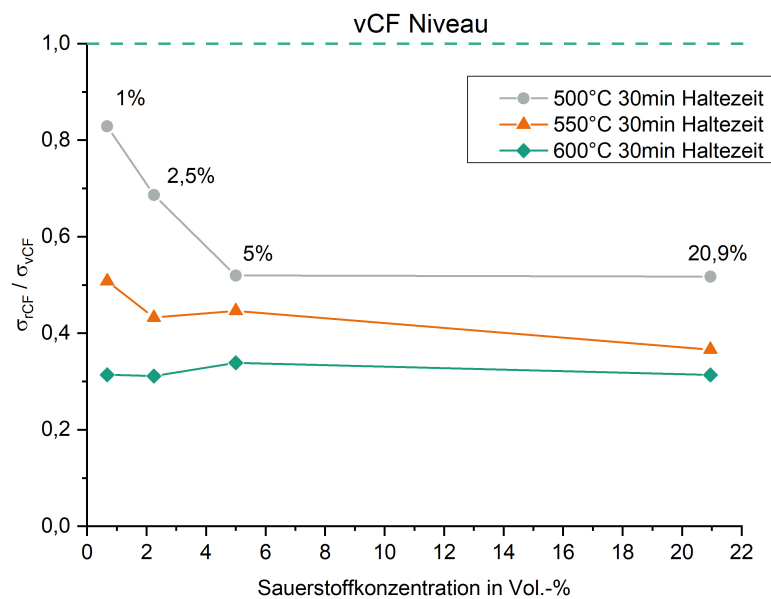


Abbildung 8-16 Zugfestigkeit von thermisch behandelten Carbonfasern bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffkonzentrationen im Vergleich.

Fasern zeigen bereits beim 600_30_1 Prozess eine Reduktion der Festigkeit von etwa 70 %. Dies könnte bedeuten, dass hinsichtlich des Boudouard-Gleichgewichtes bei höheren Temperaturen weniger Sauerstoff nötig ist, da die Oxidation der Carbonfasern hin zu einem höheren Anteil an CO abläuft. Dieses Ergebnis zeigt auch, dass die Fasern bei Temperaturen um die 500 °C sehr sensitiv auf eine Erhöhung des Sauerstoffanteils reagieren, jedoch Fasern bei 550 °C und 600 °C weit schlechtere Faserfestigkeiten aufzeigen. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils über 5 % zeigt hingegen keinen weiteren Effekt.

8.2.5 Oberflächenporen und deren Einfluss

Beschädigungen wie Poren und Kerben an der Oberfläche der Faser führen zu Spannungsüberhöhungen wenn eine Kraft an die Carbonfaser angelegt wird. Da die AFM-Bilder aus den vorherigen Kapiteln keine Schädigung gezeigt haben, werden REM-Bilder und BET-Analysen mit den in Kapitel 8.2.3 und 8.2.4 behandelten Fasern durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methoden soll untersucht werden, ob Poren oder andere Defekte gefunden werden können, welche die Schädigung erklären. Abbildung 8-17 zeigt REM-Aufnahmen der 500_30_1 (a), 500_30_20 (b) und der 600_30_1 (c) behandelten Fasern. Die REM-Aufnahmen zeigen keinerlei Auffälligkeiten bei der Bewertung der Fasern. Auf allen drei Bildern können keine Poren oder Kerben entdeckt werden, welche eine Reduktion der Festigkeit erklären. Aus diesem Grund wird im nächsten Schritt eine BET-Analyse durchgeführt.

Tabelle 8-2 Zugfestigkeit und Steifigkeit von thermisch behandelten Carbonfasern bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffkonzentrationen im Vergleich.

Behandlung	Zugfestigkeit / GPa	Abweichung / GPa
500_30_1	3,62	0,69
500_30_2,5	3	0,47
500_30_5	2,27	0,58
500_30_20	2,26	0,71
550_30_1	2,22	0,31
550_30_2,5	1,89	0,29
550_30_5	1,95	0,19
550_30_20	1,6	0,28
600_30_1	1,37	0,29
600_30_2,5	1,36	0,22
600_30_5	1,48	0,28
600_30_20	1,37	0,33

Die Messung der Neufaser wird als erste durchgeführt und als Benchmark für die thermisch behandelten Fasern verwendet. In der Literatur ist wenig der BET-Oberfläche von Carbonfasern zu finden, lediglich Ibarra et al. [88] berichtet von einer Oberfläche von $0,477 \text{ m}^2/\text{g}$ und Nahil et al. [63] von $33 \text{ m}^2/\text{g}$ für recycelte Carbonfasern. Die Neufasern werden mit einem Quantachrome Autosorb bei 77 K unter Argon gemessen. Dazu wird eine Probe von $0,1875 \text{ g}$ vor der Messung 16 Stunden bei 340°C im Vakuum ausgeheizt und anschließend in das Prüfgerät gegeben. Eine sehr geringe Gasaufnahme in den Sorptionsisothermen zeigt, dass kaum Poren vorhanden sind. Die spezifische Oberfläche wird aus dem BET-Plot im Relativdruckbereich 0.01–0.35 bestimmt. Die Isothermen der thermisch behandelten Fasern werden mit Stickstoff bei 77 K am Quantachrome NOVA 2000 im Relativdruckbereich 0.01–0.45 aufgenommen (Abbildung 8-19). Tabelle 8-3 stellt nochmal die Ofenparameter, Faserfestigkeiten, spezifische Oberflächen und den C-Wert alle Fasern gegenüber.

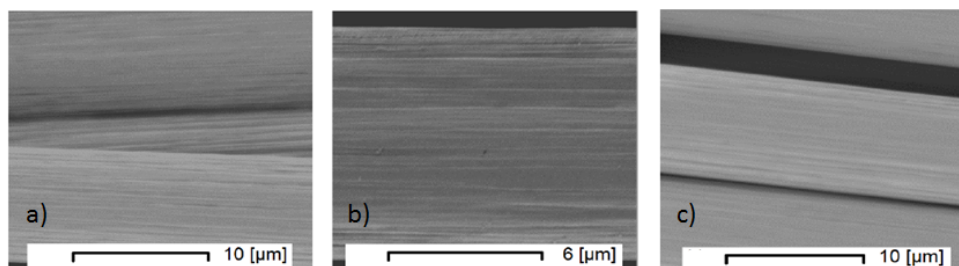
**Abbildung 8-17** REM-Bilder der Faseroberfläche der im Oxidationsprozess B behandelten Fasern: (a) 500_30_1, (b) 500_30_20 und (c) 600_30_1.

Tabelle 8-3 Mechanische Kennwerte und BET-spezifische Kennwerte im Vergleich für unterschiedliche thermische Behandlungen.

Temperatur	Sauestoffanteil	Zugfestigkeit / GPa	(BET) spezifische Oberfläche / (m ² /g)	C-Wert
	vCF	4,37	1,2	21
500 °C	1%	3,62	2,11	1059
500 °C	2,50%	3,01	2,86	828
500 °C	20%	2,26	9,7	1471
550 °C	1%	2,22	2,51	626
600 °C	1%	1,37	6,38	1941
600 C°	20%	1,37	40	456

Wie in Tabelle 8-3 ersichtlich, steigt die BET-Oberfläche mit der Reduktion der Faserfestigkeit. Verglichen mit der Neufaser nimmt diese von 1,2 m²/g auf bis zu 40 m²/g zu. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 8-18 zusammengefasst. Sie zeigt die spezifische Oberfläche über die normierten Zugfestigkeiten der behandelten Fasern. Es ist ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen erkennbar, dieser verläuft jedoch nicht linear über die spezifische Oberfläche. Bei einem Vergleich der 500_30_20 und der 600_30_1 behandelten Fasern wird ersichtlich, dass obwohl die 600_30_1 Faser stärker geschädigt ist, ihre spezifische Oberfläche geringer ist als die der 500_30_20 Faser. Dies zeigt, dass die reine Betrachtung der spezifischen Oberfläche nicht ausreicht, um die Schädigung der Carbonfaser zu verstehen. Die Oberfläche ist zwar ein Indikator für die Schädigung, liefert jedoch keine genaue Aussage. Nach den Gesetzen der Bruchmechanik sorgt die Geometrie eines Defektes zu einer Spannungserhöhung, welche lokal die Bruchfestigkeit der Faser übersteigen kann und somit ein instabiles Risswachstum hervorrufen kann. Vor allem für Carbonfasern, welche sehr spröde sind, ist dieser Sachverhalt sehr wichtig. Somit ist also nicht nur die Anzahl der Fehler an der Oberfläche, sondern auch die Größe des Fehlers für die resultierende Festigkeit entscheidend. Als weitere Kenngröße der BET-Analyse kann der C-Wert herangezogen werden. Ein hoher Wert bedeutet dabei, dass es ebenfalls eine hohe Sorptionswärme gibt und die Poren somit klein sind. Daher ist in Tabelle 8-3 ebenfalls der C-Wert der Fasern aufgezeigt. Jedoch kann kein Zusammenhang zwischen diesem Kennwert und der Zugfestigkeit gefunden und die Theorie der Sorptionswärme somit widerlegt werden.

Wird das errechnete Porenvolumen über den Relativdruck aufgetragen, so kann eine Aussage über das gesamte Volumen aller Poren getroffen werden (Abbildung 8-19). Alle untersuchten Fasern zeigen dasselbe Verhalten bei einer Erhöhung des Relativdruckes. Es ist ersichtlich, dass die bei 600_30_20 behandelten Fasern (blaue Kurve) das größte Volumen aufzeigen, gefolgt von den 500_30_20 behandelten Fasern. Dies ist eine gute Übereinstimmung mit der bestimmten Festigkeit und

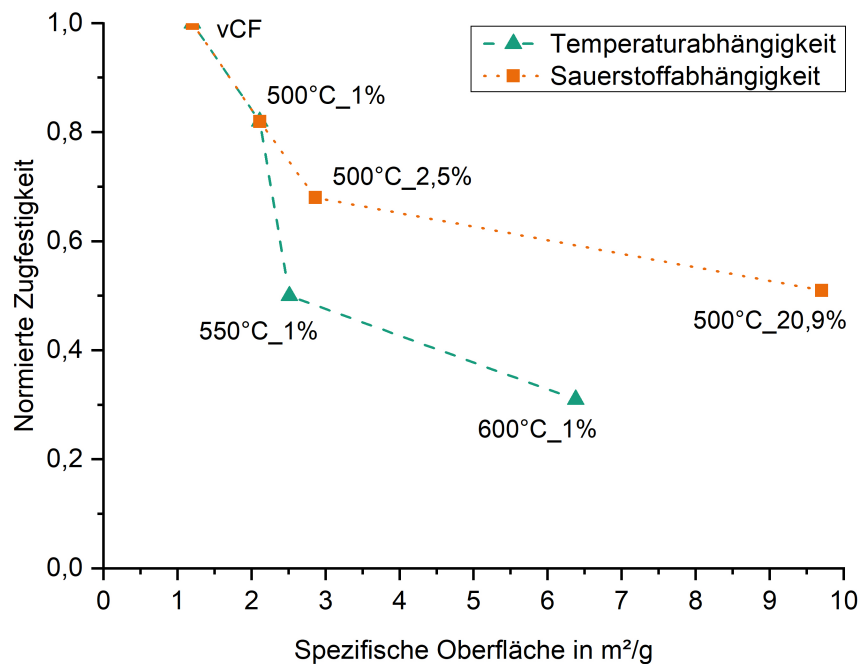


Abbildung 8-18 Normierte Zugfestigkeit über der spezifischen Oberfläche bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Sauerstoffanteilen.

der Erwartung, dass eine Erhöhung des Porenvolumens zu einer Schädigung der Faser führen kann. Allerdings sollte darauf hingewiesen werden, dass die 600_30_20 behandelten Fasern die gleiche Festigkeit wie die 600_30_1 Faser hat, der Kurvenlauf jedoch sehr unterschiedlich ist. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sowohl die BET-Oberfläche, wie auch die Betrachtung des spezifischen Volumens über dem Relativdruck, eine Tendenz zur Degradation der Faser sehr gut abbildet. Es kann außerdem gezeigt werden, dass Fasern die im AFM und REM keine offensichtlichen Poren besitzen, bei der BET-Oberfläche einen höheren Porenanteil haben.

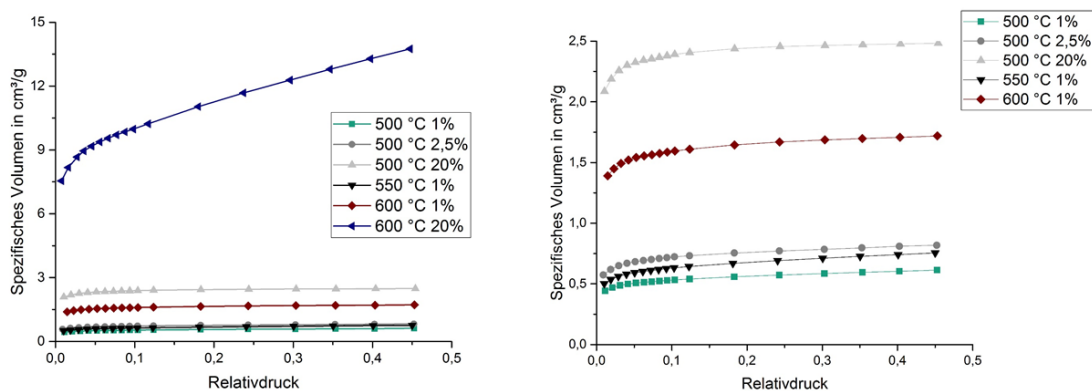


Abbildung 8-19 Spezifisches Porenvolumen über den Relativdruck bei unterschiedlich thermisch behandelten Fasern.

8.2.6 Mechanische Degradation durch eine Langzeitoxidation

Auch wenn längere Haltezeiten für eine Entschlichtung und Homogenisierung der Oberflächen unwirtschaftlich sind wird im Rahmen dieser Arbeit ein Versuch mit einer deutlich längeren Haltezeit durchgeführt. Die Parameter für diesen Versuch sind: 400_30_20 und 400_270_20. Es soll untersucht werden, ob auch bei geringeren Temperaturen aber dafür mit sehr langer Haltezeit eine Schädigung der Fasern beobachtet werden kann. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8-20 aufgetragen. Das Schaubild zeigt, dass die Festigkeit der langzeitbehandelten Fasern um 23,5 % gegenüber der 30 Minuten behandelten Fasern sinken. Diese wiederum hat eine um 4,6 % reduzierte Festigkeit. Die Steifigkeit der Filamente bleibt bei beiden Prozessen erhalten. Dieser Versuch zeigt, dass die Festigkeit der Faser auch schon bei 400 °C bei einer Haltezeit von 270 Minuten schon empfindlich sinken kann. Die Schädigung der Faser ist also nicht nur eine Funktion der Temperatur und Atmosphäre, sondern auch der Zeit. Interessanter Weise ist dieser Effekt nicht in der TGA (Abbildung 8-2) aufgezeigt worden, die SuperRes-TGA erkennt kleine Abweichungen im gravimetrischen Signal und hält die Temperatur bis die Abweichung einen gewissen Schwellwert unterschreitet. Ein Unterschied zur TGA sind hier neben der größeren Masse auch die direkte Anströmung von Sauerstoff. Dies kann zur Folge haben, dass die Faser auch schon bei geringeren Temperaturen beginnt mit dem Sauerstoff zu reagieren. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass Fasern auch zur thermischen Entschlichtung nur kurz Sauerstoff ausgesetzt sein sollten und dass die Temperatur bei allen Prozessen immer nur so hoch wie unbedingt nötig gewählt werden sollte.

8.2.7 Einfluss der thermischen Behandlung auf die mechanischen Eigenschaften von Carbonfasern unterschiedlicher Faserhersteller

Da die bisher gewonnenen Erkenntnisse aufgrund unterschiedlicher Precursoren, Faserherstellbedingungen und Schichten nicht auf andere Fasern übertragbar sind, sollen im Folgenden bestimmte Versuche an unterschiedlichen Carbonfasern durchgeführt werden. Alle bisher durchgeführten Versuche wurden an einem SGL Sigra-tex Körper 2/2 Gewebe durchgeführt. Für die Versuche in diesem Kapitel werden die Hersteller der Carbonfasern (Precursoren) variiert. Dabei soll untersucht werden, ob die Carbonfasern anderer Faserhersteller ein anderes Schädigungsverhalten bei der thermischen Behandlung zeigen. Nach den Versuchen werden, wie bereits bekannt Einzelfaserzugversuche, AFM- und REM-Aufnahmen durchgeführt. Für die Behandlung werden drei Prozesse angewandt, zwei nach dem Schema des

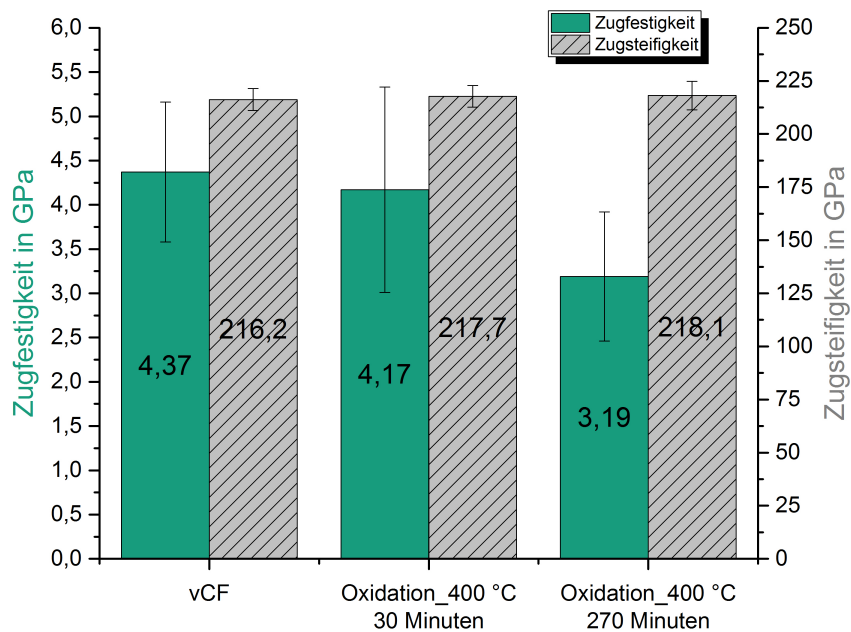


Abbildung 8-20 Zugfestigkeit und Zugsteifigkeit einer Neufaser und einer bei 400_30_20 und bei 400_270_20 behandelten Faser.

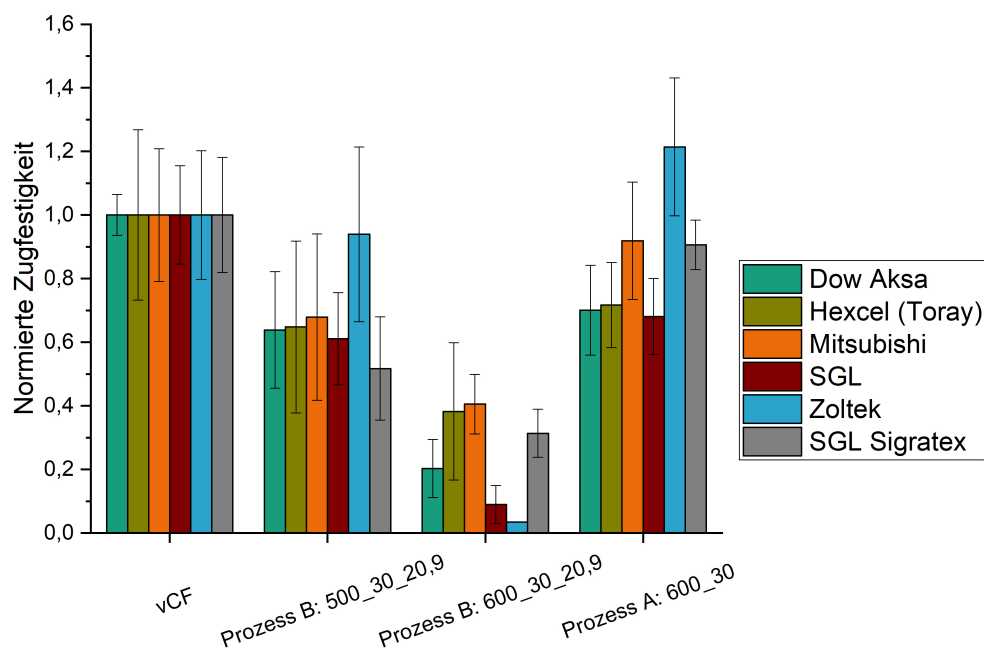
Oxidationsprozess B (500_30_20 und 600_30_20) und eins nach Oxidationsprozess A (500_30). Für die Fasern werden gängige Rovings und Gewebe von bekannten Carbonfaserhersteller ausgewählt. Es werden jeweils die gleiche Menge an Fasern ($10\text{ g} \pm 0,5\text{ g}$) abgewogen und im Ofen behandelt. Im Folgenden sind alle Fasertypen aufgelistet:

- DowAksa – AKSACA 24K A-42 [144]
- Toray (Faser aus HexForce Gewebe PrimeTex 48192 C 1270S) - T700SC 12K 50 C [145]
- Mitsubishi - Pyrofil TRW40 50L [146]
- SGL - Sigrafil C30 50K [135]
- Zoltek - Panex 35 [147]
- SGL Sigratex (Toray oder Mitsubishi)[130]

Die Ergebnisse der Einzelfaserzugprüfung sind in Abbildung 8-21 und Tabelle 8-4 abgebildet. Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sich die Steifigkeit auch hier nicht verändert, weshalb im Folgenden nur auf die Festigkeit bezogen wird.

Tabelle 8-4 Zugfestigkeit der Einzelfasern von unterschiedlichen Herstellern vor und nach thermischen Behandlungen.

	Datenblatt / GPa	vCF / GPa	Prozess B (500 °C) / GPa	Prozess B (600 °C) / GPa	Prozess A (600 °C) / GPa
Dow Aksa	4,2	4,04 ± 0,26	2,58 ± 0,74	0,82 ± 0,37	2,83 ± 0,57
Hexcel (Toray)	4,9	4,63 ± 1,24	3 ± 1,25	1,77 ± 1	3,32 ± 0,62
Mitsubishi	4,12	4,17 ± 0,87	2,83 ± 1,09	1,69 ± 0,39	3,83 ± 0,77
SGL	4	4,01 ± 0,62	2,45 ± 0,58	0,36 ±	2,73 ± 0,48
Zoltek	4,14	3,46 ± 0,7	3,25 ± 0,95	0,12	4,2 ± 0,75
Sigratex	3,53	4,37 ± 0,79	2,26 ± 0,71	1,37 ± 0,33	3,96 ± 0,34

**Abbildung 8-21** Zugfestigkeit unterschiedlicher Carbonfaserhersteller als Neufaser sowie nach drei unterschiedlichen thermischen Behandlungen.

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte unterscheiden sich teils stark von den Werten der Datenblätter. Dies liegt unter anderem an der angewandten Prüfnorm, den Prüfparametern, aber vor allem am Unterschied des Rovingtests zum Einzelfasertests. Die meisten der Datenblattkennwerte stützten sich auf einen Rovingtest, in dem direkt der ganze Roving im Zugversuch, bis zum Versagen geprüft wird. Bezüglich des Faserverhaltens bei der thermischen Behandlung kann gezeigt werden, dass alle Fasern durch die thermische Behandlung Schaden nehmen und die Tendenzen ähnlich sind. Die Fasern von Zoltek zeigen deutliche Schwankungen zwischen 500_30_20 und 600_30_20. Bei den anderen Fasern reduziert sich die Festigkeit bei der Behandlung bei 500_30_20 um 32-48 %. Die DowAksa, Toray, Mitsubishi und SGL-Fasern zeigen ein annäherungsweise identisches Verhalten, bei einem Verlust der Festigkeit von 36, 35, 32 und 39 %. Bei der Behandlung mit 600 °C zeigt

sich ein sehr unterschiedliches Verhalten. Die Fasern von SGL und Zoltek werden so stark zersetzt, dass sie keine Restfestigkeit mehr besitzen, währenddessen die Fasern von Mitsubishi noch 41 % ihrer Festigkeit besitzen. Die anderen Faserhersteller haben geringere Restfestigkeiten von 20, 38 und 31 %. Im Prozess A zeigt sich bei allen Fasern, außer der Faser von Zoltek, eine Reduktion der Festigkeit, aber in einem geringeren Maße als beim Prozess B. Dies passt sehr gut zu den Ergebnissen in Kapitel 8.1, in denen auch schon die Theorie bestätigt wurde, dass die aktive Zuführung von Sauerstoff schädigend auf die Fasern wirkt. Die Mitsubishi und SGL Sigrafil-Fasern ähneln sich sehr im thermischen Schädigungsverhalten und verlieren im Prozess lediglich 8 % bzw. 9 % der Festigkeit, die anderen hingegen bis zu 32 %. Es könnte also sein, dass die Faser in diesem Sigrafil C W305 Gewebe eine Faser von Mitsubishi ist.

Es ist also ersichtlich, dass alle Fasern thermisch zersetzt werden, das Maß des Festigkeitsverlustes jedoch sehr unterschiedlich sein kann. Manche Fasern reagieren sensibler auf hohe Temperaturen, z.B. Zoltek, als andere. Im Extremfall kann eine zu hohe Temperatur auch zu einem vollständigen Verlust der Festigkeit führen, weshalb eine gute Materiallogistik und Trennung der Fasertypen für die Recyclingunternehmen von besonderer Wichtigkeit sein sollte. Die resultierenden mechanischen Eigenschaften der Sekundärfaser und potentieller Bauteile daraus können somit bezüglich ihrer Performance stark schwanken, wenn keine ausreichende Beachtung und Trennung der Faserarten stattfindet.

8.2.8 Einfluss der thermischen Behandlung auf die Topografie von Carbonfasern unterschiedlicher Faserhersteller

Um eine potentielle Korrelation der Festigkeitsabnahme mit der Oberflächenstruktur aufzuzeigen, wird neben der Evaluation der Festigkeit durch den Einzelfaserzugversuch, die Fasern auch im REM und AFM untersucht. Dafür werden alle Fasern, welche im vorherigen Kapitel vorgestellt wurden, mit dem am stärksten geschädigten Prozess ausgewählt (600_30_20).

Wie in den REM-Aufnahmen (Abbildung 8-22) ersichtlich, ist das Zersetzungsverhalten bei unterschiedlichen Fasertypen ein gänzlich anderes. Manche Fasertypen zeigen einen starken, lokalen Materialabbau in Form von Löchern und Poren, andere zeigen keinerlei offensichtlichen Abbau der Faserstruktur. Dabei ist ersichtlich, dass die Fasern mit den höchsten mechanischen Eigenschaften (Mitsubishi und Hexcel, Abbildung 8-22 b und c) auch die Fasern mit dem geringsten ersichtlichen Materialabbau sind. Fasern der Hersteller SGL, DowAksa und Zoltek hingegen zeigen einen extrem starken Abbau und deutliche Löcher, bis hin zu einem Aufspalten der Faserstruktur bei der DowAksa Faser.

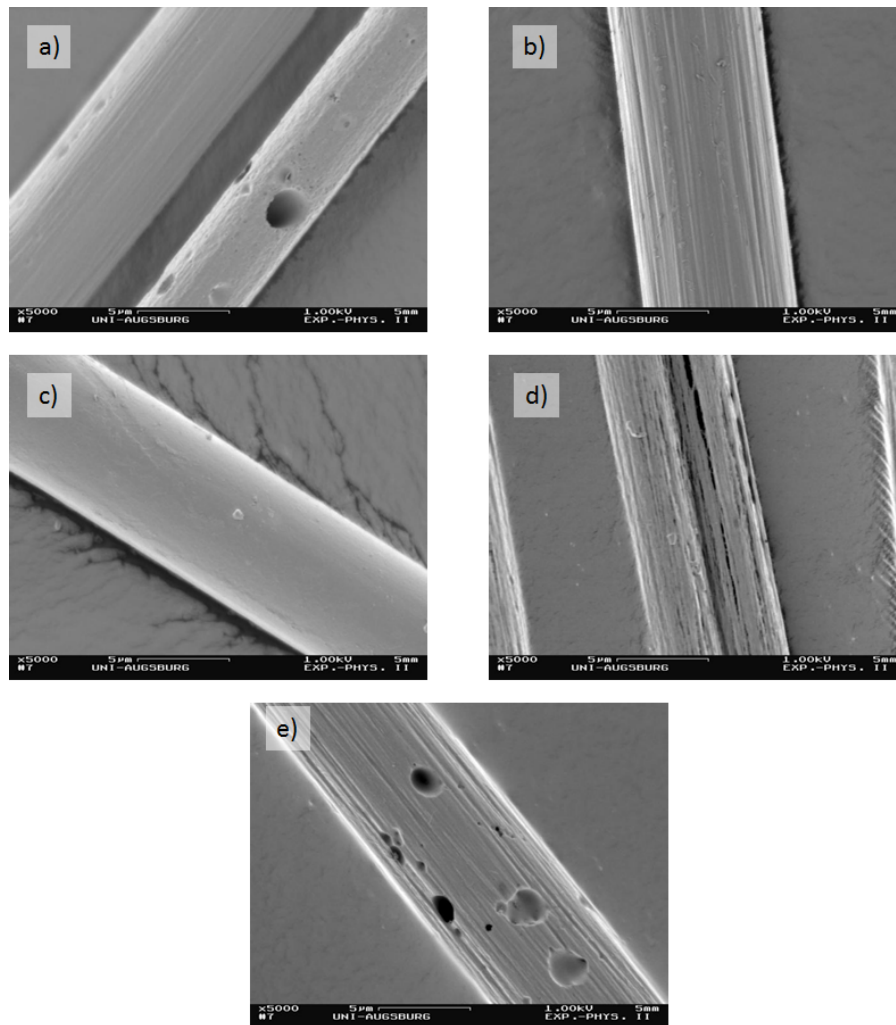


Abbildung 8-22 REM-Aufnahmen der thermische behandelten Fasern. Faser a) SGL-Sigrafil-, b) Mitsubishi-, c) Hexcel-, d) DowAksa- und e) Zoltek-Faser.

Ein weiterer Vergleich der unterschiedlichen Faserhersteller soll mittels des Rasterkraftmikroskop erfolgen. Dabei werden jeweils 3 Fasern jedes Herstellers untersucht und möglichst repräsentative Bildausschnitte ausgewählt. In Abbildung 8-23 sind die AFM-Aufnahmen der Fasern zusammengefasst. Darin enthalten ist auch immer eine AFM-Aufnahme einer entschlichteten Variante, um den Unterschied zur thermisch behandelten Fasern besser darzustellen. Auch hier ist ersichtlich, dass die unterschiedlichen Fasern zu einer starken Veränderung der Faserform neigen. Dabei ist nicht nur die originäre Faseroberfläche deutlich unterschiedlich, sondern auch die Oberfläche nach der thermischen Behandlung. Die Fasern des Herstellers Hexcel sind dabei die mit Abstand am glattesten (Abbildung 8-23 c), Fasern von DowAksa, Mitsubishi und SGL hingegen weisen starke Fibrillen auf. Die Faser von Zoltek (Abbildung 8-23 e) besitzt eine sehr raue Oberfläche und stark ausgeprägte Höhen und Tiefen in der Oberfläche. Nach der Oxidation zeigen alle Fasertypen eine erhöhte Rauheit durch kleinere Unebenheiten, die Deutlichkeit der Fibrillen

nimmt hierbei deutlich ab. Die Faser von DowAksa zeigt nach der thermischen Behandlung sehr starke Unebenheiten und die stärkste Veränderung der Oberflächentopologie. Bei den anderen Herstellern sind die Änderungen eher weniger auffällig. Dieselben Löcher wie beim REM können hierbei nicht gefunden werden. Auch bei der Betrachtung der Oberfläche fällt auf, dass die Fasern von Mitsubishi und aus dem SGL Sigrafil C W305 eine hohe Ähnlichkeit aufzeigen.

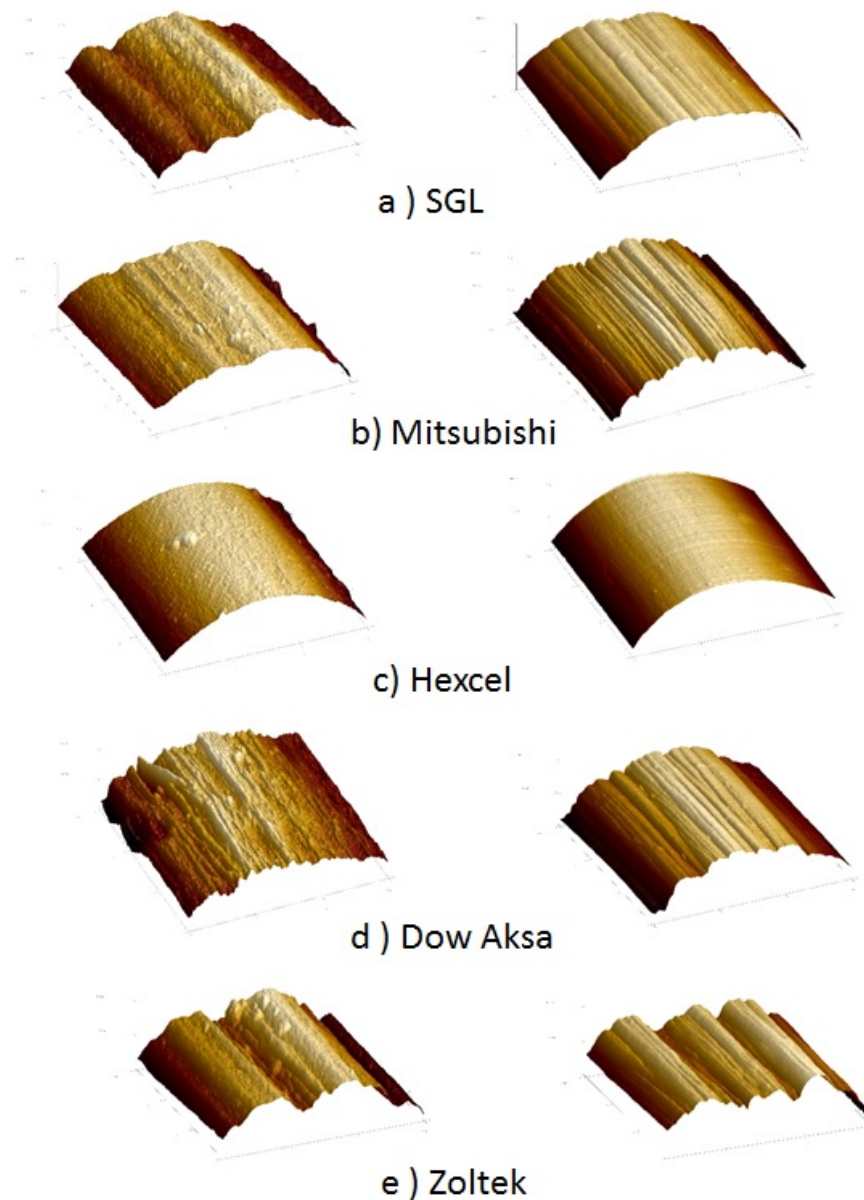


Abbildung 8-23 AFM-Aufnahmen der thermische behandelten Fasern. Faser a) SGL-Sigrafil-, b) Mitshubishi-, c) Hexcel-, d) DowAksa- und e) Zoltek-Faser.

Es bleibt festzuhalten, dass eine Aussage über die Abnahme der Festigkeit mittels AFM nicht erkennbar ist und auch im REM sich nur an manchen Fasern deutliche Fehler zeigen. Jedoch ist die Faserlänge auf diesen Bildern lediglich 10-20 μm

lang. In Anbetracht einer im Einzelfaserzugversuch eingespannten Faserlänge von 25 mm ergibt dies einen $12,5$ bis $25 \cdot 10^5$ längerer Faserabschnitt. Neben den AFM-Aufnahmen der Oberfläche wird auch das Höhenprofil über einen $(3 \times 3) \mu\text{m}$ großen exemplarischen Bildausschnitt untersucht. Dazu wird das Höhenprofil über die $3 \mu\text{m}$ Länge der Faser zu einer gemittelten Faserhöhelinie zusammengefasst. Diese unterschiedlichen Höhenprofile sind in Abbildung 8-24 aufgetragen. Hier bestätigt sich nochmals der Eindruck aus den AFM Bildern: Die unterschiedlichen Fasern haben deutlich unterschiedliche Höhenprofile, wobei die Faser von DowAksa diejenige mit den größten Schwankungen und die Faser von Hexcel die Faser mit den kleinsten Schwankungen ist.

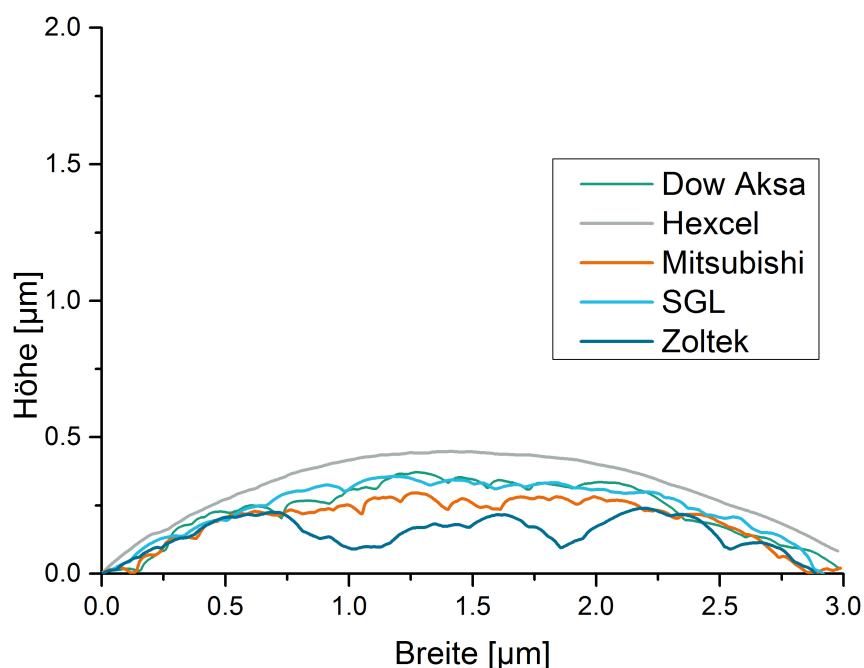


Abbildung 8-24 Höhenprofil der Carbonfasern gemessen über AFM-Linienmittlung an einem $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ Messausschnitt.

8.2.9 Darstellung des Unterschiedes vom Oxidationsprozess A zum Oxidationsprozess B

Als abschließender Versuch in diesem Kapitel wird mit dem Sigratex CW305-TW 2/2 Köpergewebe ein Vergleich zwischen den beiden vorgestellten Prozessen durchgeführt. Ziel ist es mit ein und demselben Material den Unterschied zwischen den beiden Prozessen zu evaluieren. Wie bereits angesprochen, ist beim Prozess B durch das Überangebot von Sauerstoffpartner eine stärkere Degradation der Faser in den vorherigen Versuchen ersichtlich gewesen. Eine Gegenüberstellung der Massen- und Festigkeitsveränderungen wurde hierbei noch nicht durchgeführt. Aus

diesem Grund wird für dieses Kapitel die Ergebnisse der vorherigen Kapitel mit fehlenden Versuchen vervollständigt und die Zugfestigkeit, den Massenverlust und die Zugsteifigkeit über vier unterschiedliche Versuchspare aufgetragen (Abbildung 8-25).

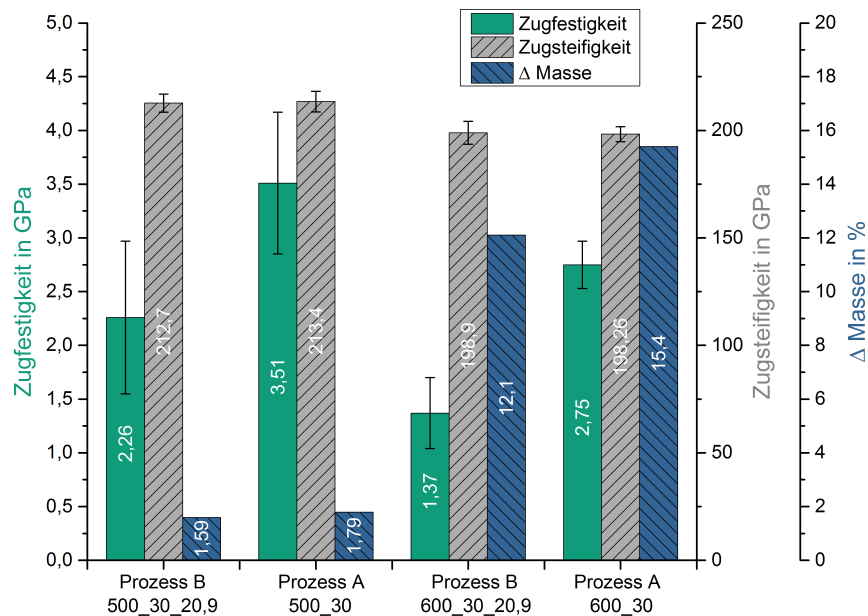


Abbildung 8-25 Zugfestigkeit und -Steifigkeit sowie der Masseverlust von zwei Prozessen mit der Oxidation A und zwei mit der Oxidation B im Vergleich.

Alle behandelten Fasern zeigen eine Degradation der Festigkeit im Vergleich zur Neufaser, aber auch eine gleichbleibende Steifigkeit. Dabei fällt auf, dass die Festigkeit der Fasern aus Prozess A deutlich über denen aus Prozess B liegen. Für 500 °C sind dies 55 % mehr Festigkeit und für 600 °C eine um 100 % höhere Festigkeit. Wird die Massenabnahme betrachtet, so zeigt eine Behandlung bei 500 °C einen Verlust von 1,59 m% bzw. 1,79 m% und bei 600 °C einen Verlust von 12,1 m% bzw. 15,4 m%. Obwohl der Massenverlust bei den 500 °C behandelten Materialien sehr ähnlich ist, sind es die resultierenden Faserfestigkeiten nicht. Des Weiteren ist ersichtlich, dass das Material, dass mit Prozess A behandelt wird, mehr Masse verloren hat, aber eine geringere Festigkeit aufzeigt. Dies ist entgegen der Erwartung, dass eine Massenreduktion zu oberflächlichen Poren führt und somit zu einer Degradation der Festigkeit. Vielmehr liegt hier die Vermutung nahe, dass es lokale Schädigungen entlang der Faser mit unterschiedlichen Größen gibt. Eine größere Massenabnahme gleichmäßig über der Faseroberfläche verteilt, sollte zu höheren Festigkeiten als ein lokaler großer Defekt führen. Leider konnte dieser Effekt mit den durchgeführten REM Aufnahmen nicht bestätigt werden (siehe Abbildung 8-26). Zwar sind auf einer Faser aus Prozess B beispielsweise größerer Defekte zu sehen (Abbildung 8-26 rechts), dies kann aber nicht flächendeckend bestätigt wer-

den. Es scheint also durch die zwei Arten der Sauerstoffzuführung bzw. der Anzahl der Reaktionspartner zu einem unterschiedlichen Oxidationsverhalten zu kommen.

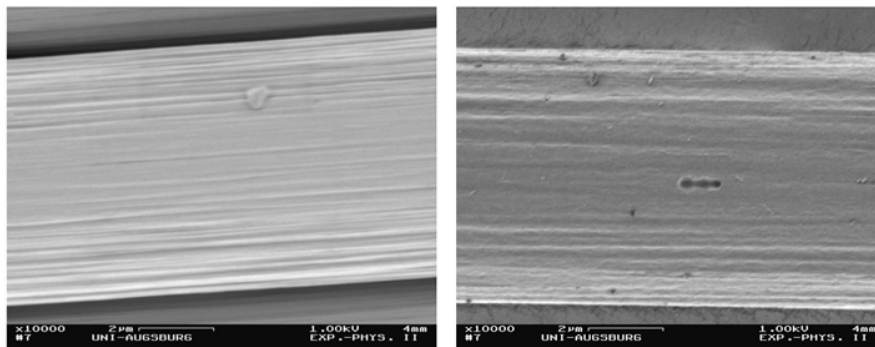


Abbildung 8-26 SGL Sigratex Gewebe oxidiert mit Oxidationsprozess A (links) und B (rechts).

Die höheren Faserfestigkeiten sind möglicherweise auf unterschiedliche Abbaumechanismen zurückzuführen, welche einen gleichmäßigeren Faserabbau bewirken, wodurch Oberflächendefekte mit geringerer Größe auftreten und die Fasern bei höherer Spannung versagen. Eine mögliche Antwort auf die Frage nach dem unterschiedlichen Oxidationsverhalten liefert das in Kapitel 4.4 vorgestellte Boudouard-Gleichgewicht. Bei aktivem Sauerstoffdurchfluss wird das nach Reaktionsgleichung 4-2 gebildete Kohlenstoffdioxid aus dem Ofen gespült und kann daher nicht mit Kohlenstoff anhand von Reaktionsgleichung 4-1 zu Kohlenstoffmonoxid reagieren. Beim Prozess ohne aktive Sauerstoffzufuhr (Prozess A) verbleibt das gebildete CO_2 im Ofen und reagiert nach Gleichung 4-3 teilweise weiter zu CO . Somit kann weiterer Kohlenstoff reagieren und somit eine Massenabnahme begünstigen. Beim Prozess B hingegen wird das CO_2 aus dem Ofen gespült, ehe es weiter zu CO reagieren kann. Der Anteil dieser Umwandlung von CO_2 zu CO wird über das Boudouard-Gleichgewicht definiert. Aus dem Gleichgewicht kann entnommen werden, dass bei Prozess A bei 500°C der Anteil an CO an der Reaktion etwa 10 % beträgt und bei 600°C ca. 30 %. Mit diesen Verhältnissen kann eine theoretische Menge an reagierendem Kohlenstoff errechnet werden. Die für die Berechnung nötigen Mengen sind in Tabelle 8-5 gegeben. Dabei ergibt sich für das Verhältnis von umgesetzten Kohlenstoff (Prozess A geteilt durch Prozess B) von 0,91 bei 500°C und 0,77 bei 600°C . Diese Werte werden mit dem Verhältnis an umgesetzten Kohlenstoff aus den experimentellen Ergebnissen verglichen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der theoretisch bestimmten Menge zur experimentell ermittelten Menge an umgesetztem Kohlenstoff. Dies hat zur Folge, dass je höher die Temperatur ist, desto mehr Kohlenstoff beim Prozess A umgewandelt wird und desto höher der Unterschied zur Massenabnahme von Prozess B sein wird. Es konnte somit bestätigt werden, dass es sich bei den beiden Prozessen um unterschiedliche Oxidations- und somit Abbaumechanismen an den Fasern handeln muss und somit die Art und

Weise der Sauerstoffzuführung eine elementare Größe in hochwertigen Prozessen zum stofflichen Recycling ist.

Tabelle 8-5 Gegenüberstellung des theoretischen und experimentellen Massenverlustes im Oxidationsprozess A und B.

Prozess	500 °C		600 °C	
	B	A	B	A
Anteil von CO ₂	1	0,9	1	0,7
Anteil von CO	0	0,1	0	0,3
Berechneter Anteil abgebauter Kohlenstoff / %	1	0,9 + (2 · 0,1)	1	0,7 + (2 · 0,3)
Verhältnis abgebauter Kohlenstoff (Prozess A / Prozess B)	0,91		0,77	
Massenabnahme / m%	1,59	1,79	12,1	15,4
Verhältnis abgebaute Masse (Prozess A / Prozess B)	0,88		0,79	

Um weitere Zusammenhänge zwischen der Faserfestigkeit und der relativen Massenabnahme zu gewinnen, werden AFM- und BET-Analysen für die Fasern der gewählten Prozesse durchgeführt. In Abbildung 8-27 sind AFM-Aufnahmen von Fasern nach der 600_30 Behandlung (Abbildung 8-27 links) und der 600_30_20 Behandlung (Abbildung 8-27 rechts) dargestellt. Die Fibrillenstruktur ist bei beiden Fasern nur noch sehr schwach zu erkennen. Die Oberfläche ist durch eine zerklüftete unregelmäßige Struktur gekennzeichnet, welche aus der hohen relativen Massenabnahme resultiert. Es ist jedoch kein Unterschied zwischen der Oberfläche der Fasern aus dem geregelten und dem ungeregelten Prozess ersichtlich.

Tabelle 8-6 Kennwerte von vCF und mit Oxidationsprozess A und B behandelten Fasern.

	Zugfestigkeit / GPa	Spezifische Oberfläche / (m ² /g)	Massenabnahme / %
vCF	4,37	1,2	-
Prozess A: 600_30	2,75	52,1	15,4
Prozess B: 600_30_20	1,37	40	12,1

Die BET-Ergebnisse für die entsprechenden Fasern sind in Tabelle 8-6 dargestellt. Der Zusammenhang zwischen der Faserfestigkeit und der spezifischen Oberfläche, der im Kapitel 8.2.5 dargestellt wurde, konnte auch hier bestätigt werden. Bei beiden Fasern nimmt die Oberfläche um das 33- bzw. 45-fache zu, während die Faserfestigkeit gegenüber der Neufaser abnimmt. Die Fasern mit einem konstanten

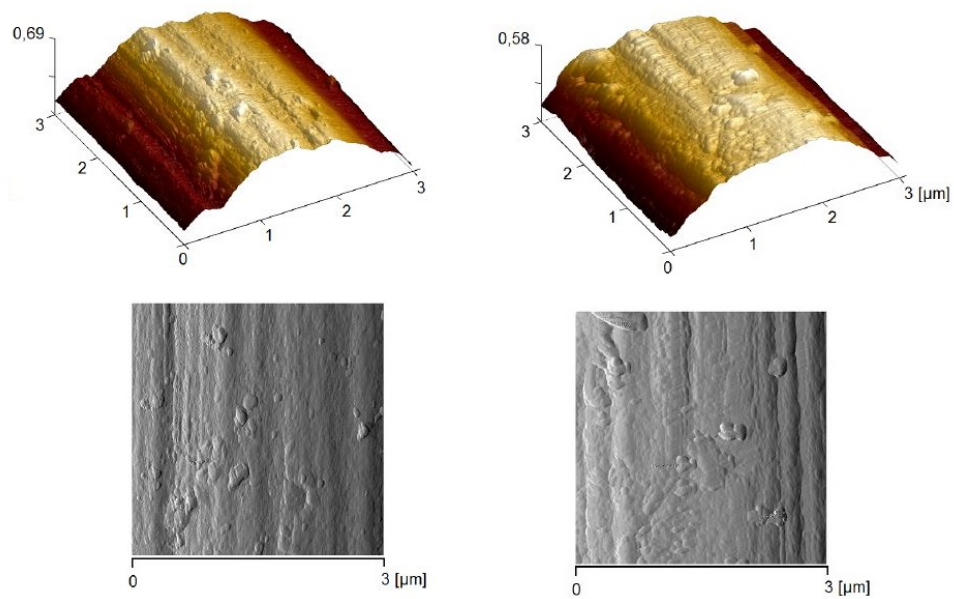


Abbildung 8-27 AFM-Bilder der mit Oxidationsprozess A behandelten Faser (links) und der mit Oxidationsprozess B behandelten Faser (rechts).

Sauerstoffaustausch zeigen jedoch mit $40 \text{ m}^2/\text{g}$ eine niedrigere spezifische Oberfläche und auch niedrigere Faserfestigkeit auf. Beim Prozess A wird eine Faserfestigkeit von $2,75 \text{ GPa}$ erreicht und das obwohl die relative Massenabnahme wie auch die spezifische Oberfläche deutlich über den Werten von Prozess B liegen. Abschließend kann also festgehalten werden, dass BET-, AFM-, und REM-Messungen, sowie die Bestimmung der Massenabnahme ein Indiz für die Schädigung von recycelten Carbonfasern sind, aber all dies nicht zwingend mit der Festigkeitsdegradation korreliert. In Abhängigkeit von der Sauerstoffzuführung sind sehr unterschiedliche Schädigungsverhalten aufgezeigt worden.

Zusammenfassung

- Fasern werden unter Anwesenheit von Sauerstoff ab 500 °C geschädigt. Bei längeren Verweilzeiten können Schädigungen auch schon ab 400 °C auftreten.
- Die Schädigung einer Carbonfasern kann sowohl in einem Masseabbau, sowie in der Degradation der Festigkeit sichtbar gemacht werden. Massenabbau und Festigkeitsdegradation korrelieren jedoch nicht direkt miteinander.
- Durch die Oxidation ändert sich die Faserform, sowie der Faserdurchmesser. Ab einer Oxidationstemperatur von 800 °C können Carbonfasern als WHO-Fasern klassifiziert werden. Grund dafür ist der reduzierte Durchmesser.
- Die BET-Messung kann als Indikator für eine Zersetzung eingesetzt werden, liefert aber kein quantitatives Ergebnis zur Zersetzung und Verschlechterung der Eigenschaften.
- Unterschiedliche Faserhersteller zeigen ein unterschiedliches Schädigungsverhalten bei der thermischen Behandlung. So zeigen manche Carbonfasern schon bei gängigen Recyclingparametern eine starke Degradation von über 90 %.
- Die Schädigung der Faser ist Abhängig von gefahrenen Prozess. So ist in diesem Kapitel ein deutlicher Unterschied zwischen Prozess A und Prozess B ersichtlich gewesen. Grund für diese Unterschiede ist die ablaufende Reaktion des Kohlenstoffes mit dem im Ofen vorhandenen Sauerstoff anhand des Boudouard-Gleichgewichts.

9 Pyrolyse von Carbonfasern

Neben der Oxidation in sauerstoffreicher Atmosphäre ist die Pyrolyse ein essentieller Schritt zur Zersetzung der Matrix. Um den Einfluss des Inertgases zu untersuchen, werden in diesem Kapitel thermische Behandlungen mit Argon und Stickstoff durchgeführt. Im ersten Teil dieses Kapitels werden Versuche an trockenen Fasern durchgeführt, später dann auch an Verbundwerkstoffen. Um den Einfluss der Zersetzung des Harzes mit zu betrachten, werden unterschiedliche Matrices und Probengeometrien eingesetzt. Abschließend wird eine Evaluation der Effizienz der Pyrolyse und Oxidation anhand der Massenbetrachtung der Rückstände erfolgen.

9.1 Unterschied von Argon und Stickstoff als Prozessgas

Aufgrund der starken kovalenten Bindung von N_2 des Edelgaszustandes von Argon, werden beide Gase für viele Anwendungen als Inertgas verwendet. Es kann in der Literatur kein Vergleich der Fasereigenschaften nach einer Behandlung unter Stickstoff und Argon gefunden werden, weshalb dieser Versuch als Vorversuch durchgeführt wird. Es ist nicht zu erwarten, dass eines der beiden Gase die Struktur oder die Oberfläche der Faser verändert, lediglich die Zersetzung der Schlichte könnte unterschiedlich ausfallen. Die Prozessparameter werden analog zum Oxidationsprozess B benannt und betragen für diesen Versuch 600_30_N2 mit einer Durchflussmenge von 600 l/h. Als Probenmasse wird erneut $10\text{ g} \pm 0,5\text{ g}$ gewählt. Nach der Behandlung werden 20 Einzelfaserzugversuche durchgeführt.

Das Ergebnis zeigt, dass die Zugspannung bei reiner Stickstoffatmosphäre bei $(4,28 \pm 0,86)\text{ GPa}$ und bei Argon bei $(4,18 \pm 1,04)\text{ GPa}$ liegt und somit beide Festigkeiten das gleiche Niveau, unabhängig vom gewählten Spülgas, besitzen. Die Abweichung des E-Moduls der beiden Parameter zueinander beträgt ebenfalls weniger als 1 %. Somit kann keine Beeinträchtigung der Fasereigenschaften durch unterschiedliche Inertgase beobachtet werden.

9.2 Einfluss der Temperatur und der Haltezeit der Pyrolyse auf trockene Carbonfasern

Um zu evaluieren, ob in Abhängigkeit der Zeit und der Temperatur eine Schädigung der Carbonfaser durch eine Pyrolyse auftreten kann, wird eine Messreihe bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Für diese Versuche wird analog zu den Oxidationsversuchen aus Kapitel 8.1.2, Temperaturen in einem Bereich von 500 °C bis 900 °C gewählt. Die so behandelten Fasern werden anschließend auf ihre Festigkeit und Steifigkeit im EFZV getestet und in die Ergebnisse in Abbildung 9-1 zusammengetragen.

Das Diagramm zeigt keine Abnahme des Elastizitätsmoduls der Carbonfasern über alle gewählten Temperaturen. Bei der Betrachtung der Festigkeit fällt ein Ausreißer der Messwerte bei 700 °C auf. Diese Degradation wird jedoch bei 800 °C und 900 °C nicht bestätigt und ist auch innerhalb der Standardabweichungen der anderen Messungen. Somit ist keine Schädigung der Carbonfasern in Abhängigkeit der Temperatur und Haltezeit bei einer rein inerten Behandlung ersichtlich.

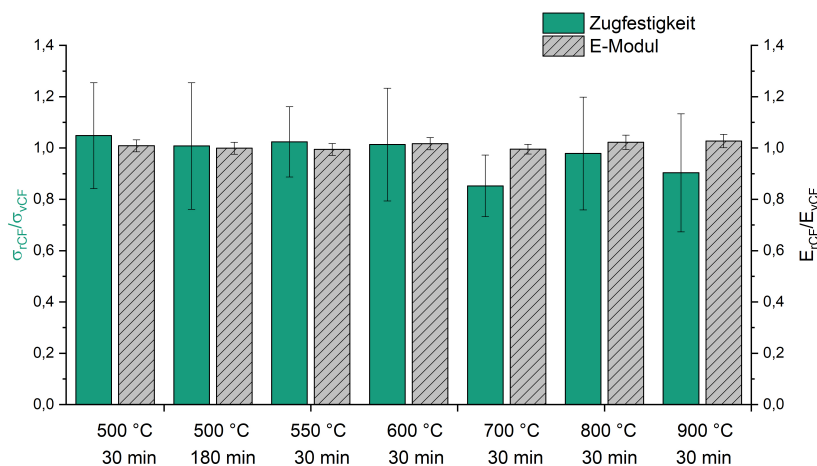


Abbildung 9-1 Einzelfaserfestigkeit und -Steifigkeit bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen.

Des Weiteren werden REM-Aufnahmen der 550_30_N₂ behandelten Faser gemacht und mit den REM-Bilder einer mit Aceton entschlichteten Faser verglichen. Beide Fasern sehen sehr sauber aus, die einzige Auffälligkeit ist im links zu erkennen, dort scheinen zwei Fasern durch den über gebliebenen Koks verklebt worden zu sein. Die Schlichte ist in der Regel eine organische Verbindung, welche die Anbindung und die Verarbeitbarkeit der Fasern verbessern soll. Aufgrund ihrer chemischen Struktur sollte sie sich ähnlich zersetzen wie die Matrix. In der Arbeit von Orlishausen [16] wird eine epoxidbasierte Schlichte in der TGA untersucht. Für diesen Versuch werden zwei Versuche durchgeführt, eine im Superresolution-Modus

(grün) und eine im konventionellen dynamische Modus (blau), siehe Abbildung 9-3. Beide Versuche werden in Stickstoffumgebung durchgeführt, so dass die polymeren Anteile sich zu Koks zersetzen und potentielle Rückstände bilden können.

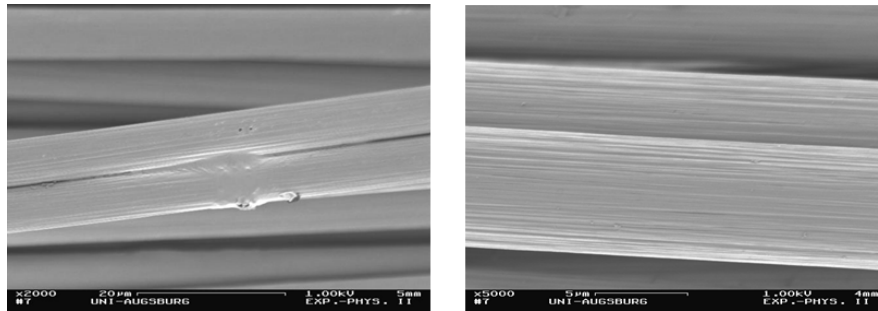


Abbildung 9-2 Links - Faser aus dem Sigratex Gewebe nach der Pyrolyse. Rechts - vCF nach Entschlichtung mit Aceton 550 °C 8 Stunden.

Die Schlichte beginnt sich aber einer Temperatur von 320 °C zu zersetzen, wie in Abbildung 9-3 ersichtlich. Bei einer konventionellen TGA beginnt die Zersetzung hingegen erst bei 380 °C. Wird die Temperatur bei 320 °C gehalten, so wird etwa 85 % der Schlichte zersetzt. Eine weitere Erhöhung der Temperatur sorgt für eine weitere Zersetzung der Schlichte. Jedoch konvergiert weder die TGA noch die SuperRes-TGA auch bei 1000 °C gegen einen Masseanteil von 0 %, sodass davon auszugehen ist, das Schlichtereste von 5-7 % in der Form von Koks auf der Faser zurückbleiben können.

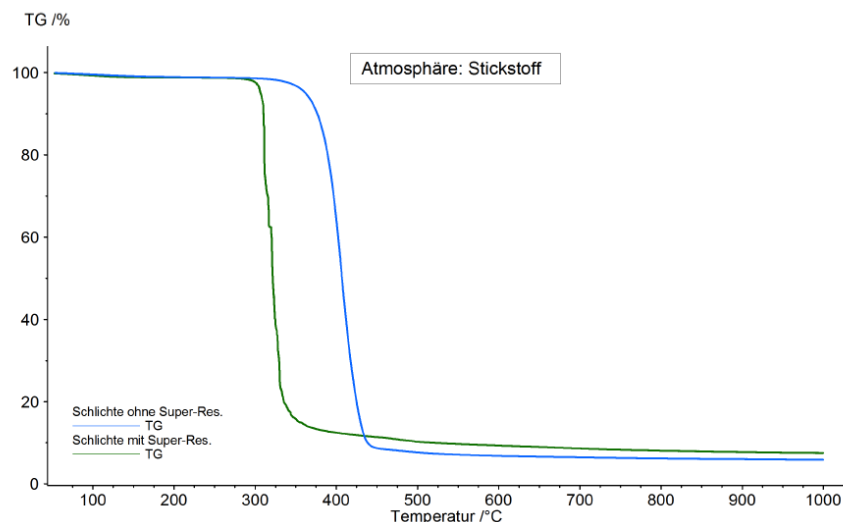


Abbildung 9-3 TGA und Super-Res TGA Signal an einer untersuchten Epoxyd kompatiblen kommerziellen Schlichte [16].

9.3 Pyrolyse von CFK-Struturen

Neben der Pyrolyse von trockenen Einzelfasern soll in diesem Kapitel die Pyrolyse als Methode zur Faser-Matrix Separation von CFK-Strukturen untersucht werden. Für diese Versuche müssen in einem vorhergehenden Prozess Verbundwerkstoffbauteile aus CFK hergestellt werden, welche anschließend in kleine Proben zugeschnitten und pyrolysiert werden. Die hier beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Proben aus CFK werden auch für den Abschnitt 3 dieser Arbeit genutzt.

Die Ergebnisse aus den vorherigen Kapiteln können vor allem auf die Behandlung von Verschnittfasern und Spulenresten angewandt werden und dienen vor allem der thermischen Entschlichtung und somit Homogenisierung der Fasern. Diese Müllströme zählen aktuell noch zu den größten in der industriellen Carbonfaserverarbeitung, weshalb diese Ergebnisse durchaus ihre Relevanz haben. Die Annahme von CFK-Abfall, also Fasern die mit Matrix verbunden sind, ist auch für große Recyclingunternehmen mit hohem Aufwand verbunden. Das Entfernen der Matrix ist hierbei eine zusätzliche Herausforderung, da je nach gewähltem Polymertyp die Zersetzung unterschiedlich abläuft und Koksrückstände gebildet werden können [Pimenta]. Aus den im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Abschlussarbeiten sind dabei eine Vielzahl von Zusammenhänge ersichtlich geworden, welche in diesem Kapitel aufgearbeitet werden sollen. Als wichtige Einflussgrößen sind dabei genannt:

- Faservolumengehalt
- Polymertyp
- Vernetzungsgrad
- Aufbereitung/Zerkleinerung
- Präsentation des zu pyrolysierenden Gutes im Ofen
- Anströmung der Gase
- Halbzeugtyp (Gewebe /Gelege etc.)

9.3.1 Herstellung von CFK-Proben

Für die Evaluation von CFK-Strukturen in der Pyrolyse müssen die Fasern mit Harz in Verbindung gebracht werden. Diese Arbeit soll sich auf die am Markt weit verbreiteten duromere Systeme beschränken, weshalb zur Infiltration Niederdruckverfahren genutzt werden, um die Fasern mit Harz zu tränken. Hierfür wird in dieser Arbeit das VARI (Vakuum Assisted Resin Infusion) – Verfahren und die Pultrusion genutzt. Als Harzsysteme werden dabei unterschiedliche Epoxidharze

(EP-Harz) sowie ein Polyurethan-Harz (PUR-Harz) verwendet.

Die VARI-Methode ist ein Fließprozess, bei dem die zu infiltrierende textile Preform über eine Fließhilfe in der Fläche mit einem Harzsystem benetzt und anschließend durch ein angelegtes Vakuum in die Tiefe imprägniert wird. Nach vollständiger Infiltration wird das Polymer unter Freisetzung exothermer Reaktionsenergie ausgehärtet.

Neben den Proben aus dem VARI-Verfahren wird auch eine Polyurethanprobe in den folgenden Versuchen genutzt. Da dieses Harz nicht als niederviskoses Handlaminierharz zur Verfügung steht, wird hier eine Probe aus der Pultrusion gewählt. Bei einem Pultrusionsprozess werden die von Spulen abgewickelten Fasern durch ein Harzbad und im Anschluss durch ein beheiztes Werkzeug geführt, in welchem die endgültige Formgebung sowie die Aushärtung stattfindet. Der Vorschub erfolgt durch Ziehen, das entstehende Halbzeug wird am Ende der Pultrusionsmaschine auf die gewünschte Länge zugeschnitten. Die hier vorgestellten Materialien werden auch in Teil 3 dieser Arbeit eingesetzt.

Verwendete Materialien

Mit Hilfe des VARI-Verfahrens werden vier Systeme mit Carbonfasern und unterschiedlichen Epoxidharzen hergestellt. Eins aus dem aus bekannten Sigratex Köpergewebe CW305-TW 2/2 [130] und einem ebalta AH140/TC90 Harz [21]. Ein weiteres System aus einem Hexion Epikote RIM 135 Harz [148] mit einem Hexcel 12K Leinwandgewebe bestehend aus einer T700 SC 50C Faser. Ein drittes bestehend aus einem (ehemals SGL Kämpfers HPT) unidirektionalem Gelege einer CT50-4.0/240-E100 Faser [130] und erneut einem ebalta Kunststoff GmbH AH140/TC90 Harz und ein Sigratex CW305-TW 2/2 mit einem Hexcel HexFlow RTM6 Epoxidharz [149]. Der Faservolumenanteil der vier Materialien wird an einer Platte jedes Materials exemplarisch mit der nasschemischen Faservolumengehaltsbestimmung nach DIN EN 2564 an drei Stelle bestimmt und anschließend gemittelt. Durch die Pultrusionstechnologie wird ein weiteres Material aus Polyurethan (PUR) der Firma Huntsman mit der Bezeichnung RIMLINE SK 97007 (Polyol) und SUPRASEC 9706 Isocyanat hergestellt [150]. Das Pultrudat hat ein Werkzeugmaß von 60 mm x 2 mm aus. Als Carbonfasern werden Zoltek Panex 35 Fasern verwendet [147]. In Tabelle 9-1 sind alle Materialien nochmal zusammengefasst und der Faservolumengehalt angegeben.

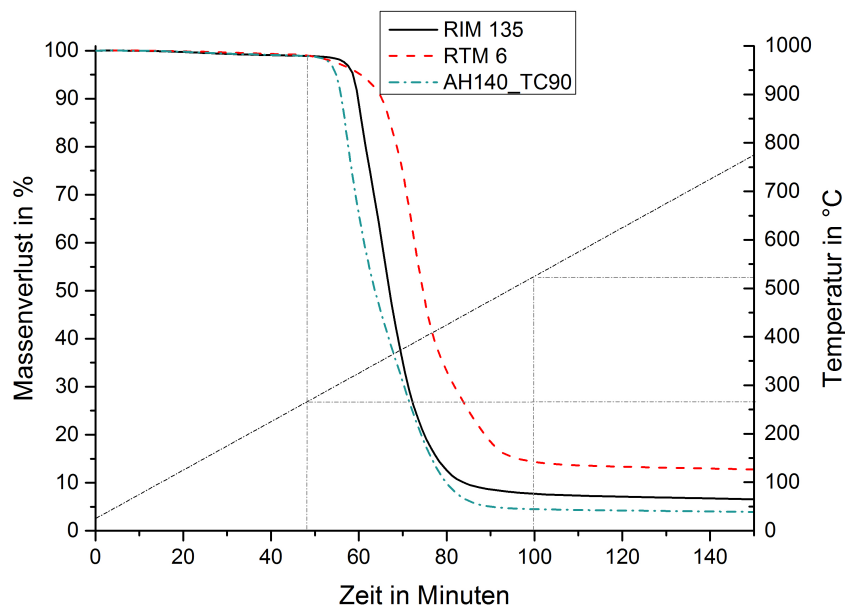
9.3.2 Definition des Temperaturfensters für die Pyrolyse von CFK

In einem ersten Schritt sollte die Zersetzungstemperatur von unterschiedlichen duromeren Harzsystemen untersucht werden. Dafür werden drei unterschiedliche

Tabelle 9-1 Übersicht über die verwendeten CFK-Proben mit Faser und Harzbezeichnung.

Bezeichnung	Gewebe und Fasern	Matrixmaterial	FVG
CFK_CW305_AH140	Sigratex Köpergewebe C W305-TW 2/2, Toray oder Mitsubishi Faser [130]	Ebalta / AH140/ TC90 [21]	52%
CFK_T700_RIM	Hexcel 12K Leinwandgewebe, Toray T700 SC 50C Fasern [145]	Hexion / Epikote MGS RIM 135 [148]	59%
CFK_HPT320_AH140	SGL Kumpers HPT 320-C0 Sigrafil C30 T50 E100 Faser [135]	Ebalta / AH140/ TC90 [21]	52%
CFK_CU300_AH140	SGL C U 300 0/SD Sigrafil C30 T50 E100 Faser [135]	Ebalta / AH140/ TC90 [21]	59%
CFK_CW305_RTM6	Sigratex Köpergewebe C W305-TW 2/2, Toray oder Mitsubishi Faser [130]	Hexcel / HexFlow RTM6 [149]	52%
CFK_ZOL_HUNT	Zoltek Panex 35 Rovings [147]	Huntsman / RIMLINE SK 97007 SUPRASEC 9706 (Isocyanat) [150]	61% 61%

Epoxidharzsysteme ausgewählt und in Abwesenheit von Sauerstoff (inertem Prozess) in der TGA pyrolysiert. Dabei wird die in Kapitel 7.1 vorgestellte TGA genutzt und die Proben bei 5 K/min aufgeheizt. Als Harzsystem wird das Laminierharz AH140/TC90 Harz von Ebalta, das Automobile Resin Transfer Moulding Harz RTM6 von Hexcel und das Resin Injection Moulding Harz RIM 135 für Automobile und großflächige Bauteile (Rotorblätter, Bootsbau, etc.) ausgewählt. Für die Auswertung wird die Massenabnahme, die Temperatur und die Zeit in Abbildung 9-4 gegeneinander aufgetragen.

**Abbildung 9-4** TGA-Signal des Massenverlustes von drei unterschiedlichen Epoxidharzen.

Nach einer leichten Massenabnahme durch organische Stoffe und Wasser beginnen die unterschiedlichen Epoxidharze bei einem Temperaturbereich von etwa 250-275 °C stark zu degradieren. Bei einer Temperatur von etwa 550 °C ist diese Degradation abgeschlossen und es wird ein Massenniveau erreicht, welches den über-

gebliebenen Koks verdeutlicht. Dieses Plateau ist bei keinem der drei Harze gleich, sondern entspricht bei 780 °C bei AH140 3,91 m%, bei RIM135 6,5 m% und bei RTM6 12,8 m%. Dies bedeutet, dass keines der drei Harze vollständig unter Stickstoff zersetzt wird und sich somit immer Koksrückstände auf den Carbonfasern bilden werden.

Die Ergebnisse in Kapitel 8.1 haben bereits gezeigt, dass Carbonfasern in einem sauerstoffreichen System ab 500 °C schnell an Masse und damit auch an Festigkeit verlieren können und somit eine Zersetzung des Koks mit einer Zersetzung der Faser einhergehen kann. Um diesen Effekt auch im kleineren Maßstab der TGA zu verifizieren wurde [Orlishausen] eine SGL Sigrafil C T50-4.0/240-UN unter Sauerstoff in der TGA erhitzt und ihr Massenabbau beobachtet. Das Ergebnis ist in Abbildung 9-5 zu erkennen. Für diesen Versuch wurde ebenfalls die konventionelle TGA (blau) und die SuperRes-TGA (grün) eingesetzt.

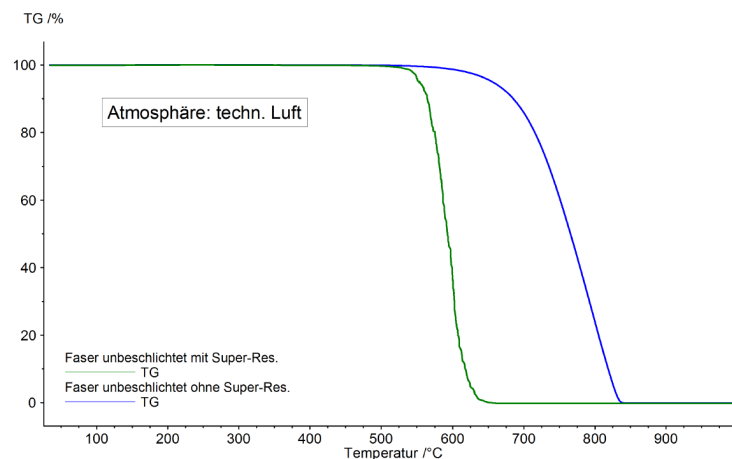


Abbildung 9-5 TGA-Signal des Massenverlustes einer SGL Sigrafil C T50-4.0/240-UN (unbeschichteten) Faser. [16]

9.3.3 Zersetzung von CFK-Strukturen im Ofen

Neben den Vergleichen und Versuchen zur Zersetzung von Reinharze, im TGA-Maßstab, sollen in dieser Arbeit weitere Versuche im größeren Maßstab am Muffelofen und Batch-Pyrolyseofen durchgeführt werden. Im Rahmen der Vorversuche wird für die Pyrolyse eine Temperatur von 550 °C und eine Haltezeit von 30 Minuten gewählt (500_30_N₂). Für die ersten Pyrolyseversuche wird das VARI-Verfahren eingesetzt, um Platten mit einer Dicke von 2 mm und einen Außenabmaß von 400 mm x 600 mm zu fertigen. Auf diese Weise werden Platten des Materials CFK_CW305_AH140 und CFK_HPT320_AH140 angefertigt und nacheinander im Linn High Therm Ofen bei den oben genannten Parametern pyrolysiert. Die Proben nach der Entnahme aus dem Ofen sind in Abbildung 10-1 dargestellt.

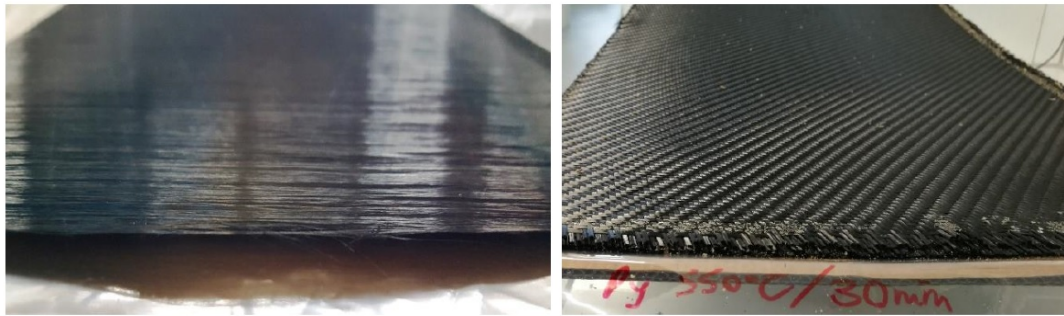


Abbildung 9-6 Abbildung des verkoksten pyrolysierten Geleges und Gewebes.

Nach der Behandlung war bei beiden Systemen noch ein eindeutiger, durchaus sehr hoher Koksgehalt zu erkennen. Beim Berühren der Platten und auch beim Trennen der Lagen ist das charakteristische Knirschen des Koks zu hören, welches auf stark verkokste Fasern hindeutet. Auch die Einzelfilamente konnten nicht mehr aus dem Roving getrennt werden, weshalb auch keine Untersuchungen an diesen durchgeführt werden konnten. Für die Platte des Sigratex Köpergewebes (CFK_CW305_AH140) war es möglich die Lagen voneinander zu trennen. Dies war für das unidirektionale Gelege (CFK_HPT320_AH140) nicht mehr möglich. Durch die enge Packungsdichte haften die Rovings durch den Koks aneinander, wodurch sich ein starker Halt ergab, der nicht ohne eine Zerstörung der Faser getrennt werden kann, siehe Abbildung 10-1 (links). Obwohl das hier gewählt Harz nur einen Koksgehalt von 3,9 % aufweist, reicht dies aus, um die Filamente, Rovings und Lagen so stark an einander haften zu lassen, dass eine Weiterverarbeitung und Charakterisierung der Fasern unmöglich wird. Um die Fasern einer potentiellen zweiten Nutzungsphase zugänglich zu machen und eine vollständige Faser-Matrix Separation zu erreichen, muss jedes EoL-Bauteil nach der Pyrolyse der Matrix durch eine Oxidation nachbehandelt werden.

An dieser Stelle soll nochmal auf das Problem der nötigen Zerkleinerung hingewiesen werden. Je größer das Bauteil, bzw. die Platte aus CFK ist, desto wahrscheinlicher ist ein Aneinanderhaften der Faser zueinander, was eine weitere Nutzung stark erschwert. Das Material mit einem unidirektionalen Aufbau zeigt gegenüber dem Gewebe einen deutlich stärkeren Zusammenhalt, was eine vorgeschaltete Zerkleinerung unerlässlich macht. Durch diese wird die Oberfläche des Rezyklates vergrößert und das Harz effektiver zersetzt. Dennoch ist ein Produkt aus einer reinen Pyrolyse für die meisten Prozesse ungeeignet, vor allem wenn es einen großen Anteil an Kunststoff beinhaltet und als großflächiges Bauteil vorliegt. Aufgrund dieser Erkenntnisse soll sich das nächste Kapitel mit der Oxidation von verkoksten Fasern beschäftigen. Wenn es gelingt den Koks schonend von der Faser zu entfernen, können die Fasern in einer zweiten Nutzungsphase eingesetzt werden und ein hochwertiges Recycling erreicht werden.

Zusammenfassung

- Die Pyrolyse unter reiner Argon- oder Stickstoffatmosphäre verändert die Fasereigenschaften nicht.
- Manche Harze zersetzen sich zu stabilem Pyrolysekoks, welcher nicht zersetzt werden kann, ohne die Faser zu schädigen.
- Um den Pyrolysekoks zu zersetzen muss immer eine Oxidation nachgeschaltet werden.

10 Oxidation als nachgeschalteter Prozess einer Pyrolyse

Das eine reine Pyrolyse ohne Zersetzung des zurückbleibenden Kokes nicht zielführend ist, wurde im vorherigen Kapitel gezeigt. In Abhängigkeit des gewählten Polymersystems kann es zu Koksrückstände von bis zu 13 % kommen, welche auf der Oberfläche der Faser haften und eine Weiterverarbeitung, sowie Faservereinzelnung unmöglich machen. Dieser Koks kann durch unterschiedliche Prozesse entfernt werden. Zur gängigsten und industriell angewandten Methode gehört die Oxidation des Kokes in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, bei ausreichend hoher Temperatur. Dieser Vorgang kann in einem einstufigen Prozess geschehen, was bedeutet, dass während der ablaufenden Pyrolyse dem System Sauerstoff zugegeben wird und sich der Koks parallel zur ablaufenden Pyrolyse zersetzen kann. Durch eine solche Behandlung laufen jedoch viele Reaktionen gleichzeitig ab. Es kommt zur Zersetzung und Oxidation von Faser und der Matrix zur selben Zeit, sowie zu Reaktionen der entstehenden gasförmigen oder flüssigen Produkte mit dem Sauerstoff. Somit ist dieser Prozess nicht einfach zu kontrollieren, zumal er noch stärker als die reine Pyrolyse und Oxidation vom Harz, wie auch Faservolumengehalt abhängt.

Entsprechende Vorversuche haben ergeben, dass der einstufige Recyclingprozess nur unter ideal gewählten Parametern und für genau definierte Probenmengen und Harzsysteme eingesetzt werden kann. Es wurden Versuche mit Probenmassen von 20 g bis 450 g CFK bei 600 °C und 30 Minuten Haltezeit bei massenabhängigen Sauerstoff Durchflussraten durchgeführt. Dabei ergab sich ein Verhältnis von 1,85 l/h O₂ pro Gramm_{CFK}, bei dem die Proben aus einem Sigratex Köpergewebe CW305-TW 2/2 mit Ebalta AH140/TC90 und 55 % Faservolumengehalt sowohl frei von Koks waren, wie auch eine hohe Einzelfaserfestigkeit gezeigt haben. Es hat sich gezeigt, dass es möglich ist, die Matrix schonend zu zersetzen und dabei die Fasereigenschaften intakt zu halten. Das Zusammenspiel aus Probenmasse, Geometrie und Sauerstoffgehalt ist jedoch äußerst komplex, so dass diese (einstufige) Versuchsserie nicht weiter verfolgt werden konnte. Stattdessen wird weiter an einer leichter umzusetzenden Nachschaltung der Oxidation zur Pyrolyse geforscht. Für diesen Versuchsaufbau ist ein ebenso gutes Ergebnis zu erwarten, der Prozess hingegen ist deutlich leichter zu kontrollieren. Da in einem ersten Schritt die Matrix ohne Schädigung der Faser vollständig pyrolysiert werden kann, muss der Koks erst in einem zweiten Schritt oxidiert werden. Hierbei sollten auch die Erkenntnisse der Oxidation von Einzelfasern aus Kapitel 8.2 anwendbar sein.

Orlishausen [16] hat die Zersetzung von Pyrolysekoks mit der Zersetzung der Faser unter Sauerstoff in der TGA verglichen (Abbildung 9-5) und dabei festgestellt, dass die Aktivierungstemperatur bei beiden Systemen sehr nahe beieinanderliegt. In seinem Versuch hat er sowohl den Koks eines Epoxidharzes der Firma ebalta Kunststoffe GmbH (AH140/TC90) wie auch des Epoxidharzes RTM6 der Hexcel Cooperation mit einer unbeschichteten Faser verglichen. Bei der Kokszerersetzung des ebalta Harzes liegt die Degradationstemperatur bei 580 °C und somit 40 °C über der Zerstörungstemperatur Faser. Die Degradationstemperatur des Kokes aus der RTM6 Platte liegt hingegen bei 538 °C und ist somit auf demselben Niveau wie die Temperatur der Faser. Es wird postuliert, dass eine Oxidation des Kokes, ohne eine Zersetzung der Faser nur schwer möglich ist. Da die Versuche aus Kapitel 8.2.4 gezeigt haben, dass eine Carbonfaser bereits bei Temperaturen von 500 °C bei einer Haltezeit von 30 Minuten im Batchofen Degradationen aufzeigen kann, ist das Prozessfenster zwischen der Zersetzung von Pyrolysekoks und der Faser sehr eng und bei manchen Faser-Matrix-Kombinationen ein hochwertiges Recycling vielleicht auch gar nicht möglich. Aus diesem Grund soll die Möglichkeit der Oxidation von verkokten Fasern, ohne eine Zerstörung der Fasern im größeren Maßstab im Batchofen überprüft werden. Dieser, einer Pyrolyse nachgeschaltete Oxidationsprozess, wird im Folgenden zweistufiger Prozess genannt.

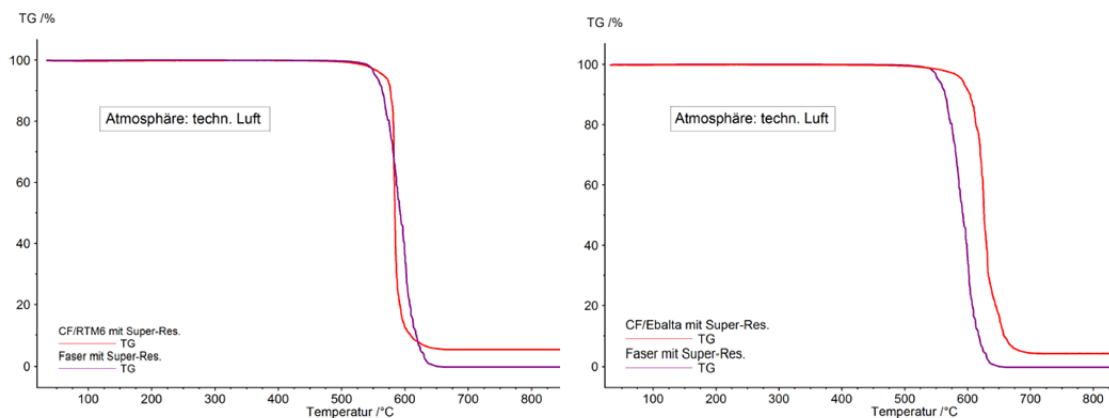


Abbildung 10-1 TGA-Signal des Massenverlustes einer in RTM6 (links) und ebalta (rechts) eingebetteten SGL Sigrafil C T50-4.0/240-UN (unbeschichteten) Faser unter technischer Luft und Super-Res-Messung.

10.1 Parametervariation zur nachgeschalteten Oxidation von CFK Strukturen

Zur Evaluation des zweistufigen Prozesses werden Sigratex Köpergewebe CW305-TW 2/2 Verbundwerkstoffplatten mit den Maßen (400 x 400 x 2) mm mit ebalta

AH140/TC90 Epoxidharz im VARI hergestellt [130], [21]. Anschließend werden diese Platten im Ofen von Linn High Therm mit 550_30_N₂ pyrolysiert, bewertet und anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen im selbigen Ofen oxidiert. Die Durchflussmenge der Versuche beträgt jeweils 600 l/h bei einem Sauerstoffanteil von 20 Vol.-% Die gewählten Temperaturen sind in Tabelle 10-1 aufgelistet.

Tabelle 10-1 Versuchsparameter für zweistufige Oxidationsversuche.

Prozess	Gas	Temperatur / °C	Haltezeit / min	Prozess- bezeichnung
Pyrolyse	Stickstoff	550	30	550_30_N ₂
Oxidation	Technische Luft	400	30	400_30_20
Oxidation	Technische Luft	450	30	450_30_20
Oxidation	Technische Luft	475	30	475_30_20
Oxidation	Technische Luft	500	30	500_30_20
Oxidation	Technische Luft	525	30	525_30_20
Oxidation	Technische Luft	550	30	550_30_20

Bei den Oxidationsversuchen mit geringerer Temperatur ist noch ein deutlich spürbarer Koksgehalt auf den Fasern, welcher mit höheren gewählten Temperaturen immer weniger wird. Je steifer ein Gewebe, desto mehr Koks befindet sich auf der Oberfläche. Dieser subjektive Eindruck wird mit einer Klassifizierung von extrem steif bis nach sehr weich auf die oxidierten Gewebe angewandt und ist in Abbildung 10-2 aufgetragen.

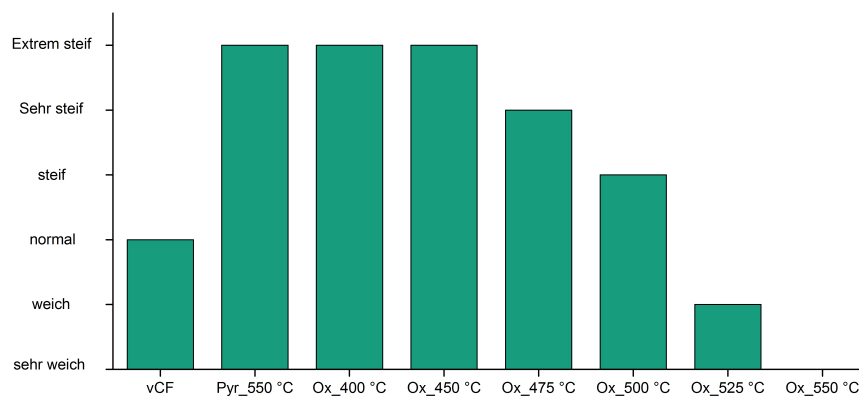


Abbildung 10-2 Bewertung der pyrolysierten und oxidierten Probe nach haptischen Kriterien.

Gewebe, die nach der Pyrolyse bei 400 °C und 450 °C oxidiert werden zeigen keinerlei Veränderung in der Steifigkeit gegenüber der pyrolysierten Platte. Ab einer angewandten Oxidationstemperatur von 475 °C ist eine leichte Verbesserung der Verformbarkeit spürbar, so dass das Material nur noch mit sehr steif klassifiziert wird. Eine weitere Erweichung und somit Reduktion des Koks ist bei 500, 525

und 550 °C zu spüren. Bei 525 °C ist der Zustand des Gewebes schon weicher als die beschichtete Neufaservariante, währenddessen die bei 550 °C behandelten Gewebe keinerlei Faserzusammenhalt mehr aufzeigen. Die oberste Lage war hierbei bei allen Versuchen immer die weichste und die inneren Lagen etwas steifer, da diese vom Sauerstoff abgeschottet werden. Diese Versuche zeigen, dass eine Temperatur von 500-525 °C als dienlich eingestuft wird, um den Koks von ebalta AH 140/TC90 in einem Gewebe zu oxidieren. Das Kriterium der Haptik ist subjektiv gewählt, soll aber auf eine potentielle Faservereinzelung abzielen wie sie in nachfolgenden textilen Verfahren zur Vlies- oder Garnbildung benötigt wird.

Um den subjektiven Kennwert einem quantitativen Messwert gegenüber zu stellen, wird an allen Geweben ein EFZV durchgeführt. Nach jeweils 20 geprüften Fasern erfolgt die Auswertung, wie gewohnt, anhand des arithmetischen Mittelwertes und der Standardabweichung. Für diese Untersuchung werden die Fasern aus der oberste Lage des oxidierten Gewebes entnommen. Die Festigkeit und Steifigkeit der Fasern ist in Abbildung 10-3 zu erkennen.

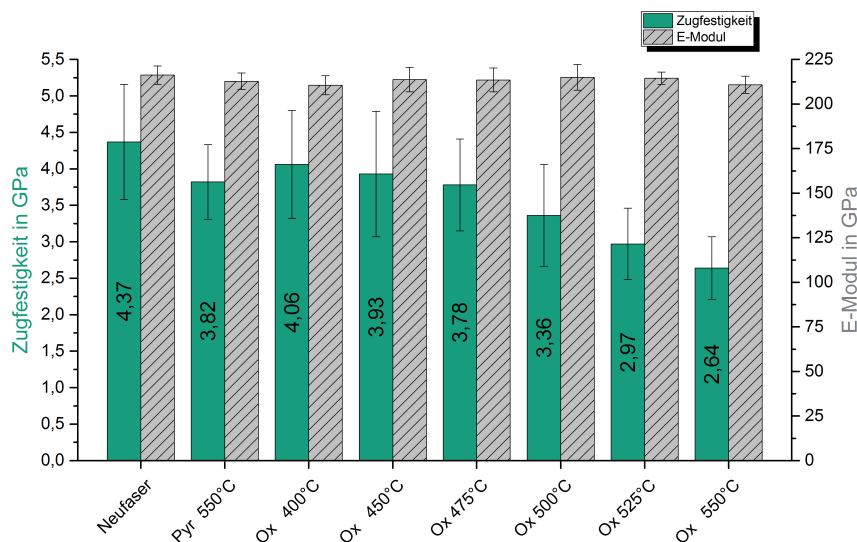


Abbildung 10-3 Zugfestigkeit und Zugsteifigkeit der pyrolysierten und oxidierten Proben bei unterschiedlichen Temperaturen.

Da diese Materialien aus derselben Rolle wie die der Versuche aus Abschnitt I entstammen, werden für die Kennwerte der Neufaser die Werte aus Abschnitt I genutzt - 4,37 GPa Faserfestigkeit und 216 GPa Steifigkeit. Messungen der pyrolysierten Faser waren nur schwer möglich, da sich die Filamente nur schwer aus dem verkokten Verbund lösen ließen, konnten aber dennoch durchgeführt werden. Es ergibt sich eine Faserfestigkeit von 3,82 GPa und eine Zugsteifigkeit von 212,7 GPa, was zwar einer Reduktion der Neufasereigenschaften entspricht, aber dennoch im Rahmen der Standardabweichung ist. Es könnte sein, dass durch das Lösen der Faser aus dem Verbund Schädigungen in die Faser eingebracht worden sind oder der

Koks die Durchmesserbestimmung beeinflusst, so dass die errechnete Festigkeit hier nur als Ansatzpunkt genutzt werden sollte. EFZV aus Kapitel 5 an rein pyrolytisch behandelten Fasern zeigen eine Zugfestigkeit von 3,91 GPa und eine Steifigkeit von 215 GPa und sind somit annähernd identisch mit den Fasern aus dem pyrolysierten Verbund. Oxidierte Fasern bei 400 °C besitzen eine Zugfestigkeit von 4,06 GPa und eine Steifigkeit von 210,5 GPa und zeigen somit ebenfalls keine Schädigung auf. Die bei 450 °C oxidierten Fasern besitzen eine Zugfestigkeit von 3,93 GPa und eine Steifigkeit von 218,8 GPa und befinden sich somit zwar leicht unter den Werten der bei 400 °C behandelten Fasern, aber noch innerhalb der Standardabweichung. Fasern die bei 475 °C behandelt werden haben eine Zugfestigkeit von 3,78 GPa und 213,5 GPa Zugsteifigkeit und sind somit wieder etwas schlechter. Dieser Trend setzt sich bei den 500 °C behandelten Fasern weiter fort. Hier kommt es zu einem größeren Verlust von 11,11 % auf 3,36 GPa Zugfestigkeit, während die Steifigkeit hingegen auf dem Neufaserniveau bleibt. Eine weitere Erhöhung der Oxidationstemperatur führt zu einer Faserfestigkeit von 2,97 GPa bzw. 2,64 GPa bei 525 °C bzw. 550 °C. Für die Steifigkeit ist keine Änderung über die Höhe der Temperatur ersichtlich.

Somit ist ein eindeutiger Trend der Faserdegradation über die Temperatur ersichtlich. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen aus der subjektiven Betrachtung der Steifigkeit des Gewebes. Oxidierte Gewebe mit einer Gewebesteifigkeit wie Neufasergewebe (525 °C) zeigen eine Schädigung von 40 % und deuten somit auf eine deutliche Faserschädigung hin. Es ist also möglich, Fasern aus einer pyrolysierten Platte aus CFK zu separieren und auch ähnliche Drapier- und Haptikeigenschaften zu erzielen, jedoch muss eine klare Faserschädigung in Kauf genommen werden. Dieses Ergebnis zeigt den Grat zwischen Faservereinzelnung und Faserschädigung durch eine thermische Oxidationsbehandlung. Aufgrund der großen Probenabmaße mit einer Dicke von 2 mm kann der Sauerstoff den Koks nicht ohne weiteres angreifen, weshalb auch hier zu einer Zerkleinerung geraten wird. Während der Versuche ist auch ersichtlich, dass der Koksgehalt im Inneren des Materials größer ist, als am Rand der Probe. Vereinzelte Messungen an den Filamenten am Rand haben diese stärkere Degradation der Festigkeit gezeigt und belegen diese Beobachtung.

10.2 Unvollständige Oxidation von Epoxiden und Polyurethanen

Da die Versuche an der TGA gezeigt haben, dass Harze unterschiedliche Koksgehalte nach einer Pyrolyse und in Abhängigkeit der polymeren Zusammensetzung

ein unterschiedliches thermisches Abbauverhalten haben können, soll in diesem Versuch der Einfluss unterschiedlicher Harze auf die Pyrolyse von CFK näher untersucht werden. Dafür werden zwei der in Kapitel 9.3.1 beschriebenen Proben mit Epoxidharz der Firma ebalta und einem Polyurethanharz der Firma Huntsman verwendet. Außerdem soll in dieser Messreihe der Unterschied der Oxidation im Muffelofen zum Batchofen dargestellt werden. Die im Rahmen dieses Kapitels entstandenen Ergebnisse stammen aus der Zusammenarbeit mit Magdalena Klotz⁷. Die hier eingesetzten Materialien werden im Linn High Therm Ofen pyrolysiert und anschließend in den zwei unterschiedlichen Öfen oxidiert. Als Material wird hierbei das CFK_HPT320_AH140 mit einem Epoxidharz und das CFK_ZOL_HUNT mit einem Polyurethanharz eingesetzt. Die Pyrolyse wird dabei immer an einer 40 g Probe im Batchofen von Linn High Therm durchgeführt, die Oxidation dann einmal im Muffelofen und mal im Batchofen bei jeweils zwei unterschiedlichen Temperaturen. Anschließend wird das Material gewogen und der Anteil des entfernten Matrixmaterials als prozentualer Abgleich mit dem FVG ausgedrückt. Ein Anteil von 100 % bedeutet beispielsweise somit, dass die Restmasse exakt dem Fasergewicht entspricht und das Polymer vollständig entfernt wird. Des Weiteres werden EFZV an den separierten Filamenten durchgeführt, um die Restfestigkeit der Fasern und Schädigung der Fasern durch die Oxidation zu untersuchen. Als Pyrolysetemperatur wird für beide Polymere 500 °C mit einer Haltezeit von 30 Minuten gewählt. Für die Pyrolyse wird in Abhängigkeit einer TGA Voruntersuchung die Temperaturen von 500 °C für Epoxy und 550 °C für Polyurethan gewählt. Abbildung 10-4 zeigt den entfernten Matrixanteil gegenüber der Einzelfaserfestigkeit für die EP-Proben.

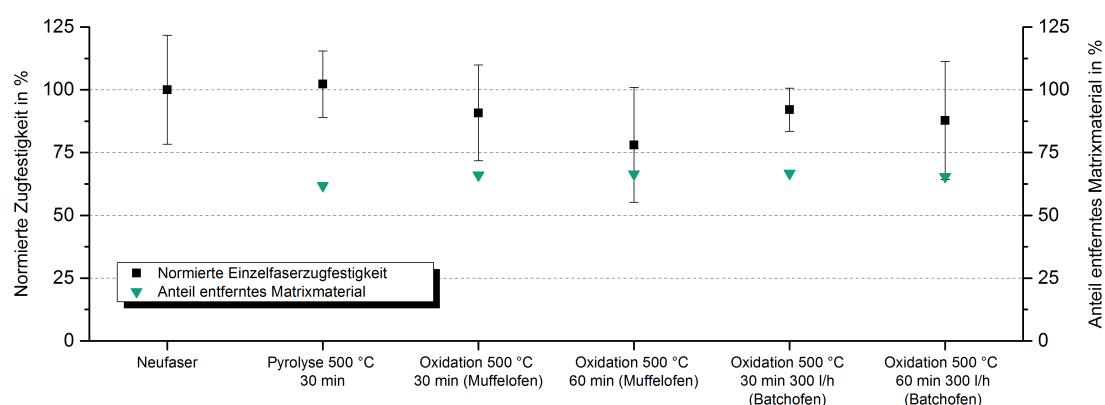


Abbildung 10-4 Gegenüberstellung des Matrixverlustes von EP und der Einzelfaserfestigkeit nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen [S4].

⁷Klotz, M.: Vergleich von pyrolytischen und lösemittelbasierten Verfahren zum Recycling von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen, Technischen Universität München, Masterarbeit, 2016

Eine reine Pyrolyse ergibt nach den Berechnungen einen entfernten Matrixanteil von 61,8 % bei einer Restfestigkeit von 100 %. Eine Oxidation im Muffelofen erhöht den Anteil des entfernten Materials auf 66,7 m%, sorgt jedoch auch für eine Schädigung der Einzelfaser auf 92 % der originären Festigkeit. Eine höhere Haltezeit hilft nicht wesentlich bei der Zersetzung der Matrix, degradiert jedoch die Faser weiter. Der Wechsel auf den Batchofen von Linn High Therm zeigt ein ähnliches Verhalten, auch wenn hier eine aktive Zuführung von Sauerstoff anstatt des Kamineffektes des Muffelofens genutzt wird. Für alle Versuche war eine Restmatrixgehalt von 30-40 % zu messen, was deutlich über dem Koksgehalt von 3,9 m% liegt. Für die 40 g Probe mit Epoxidmatrix war es also nicht möglich, die Faser ohne Schädigung zu separieren.



Abbildung 10-5 Links: CFK-EP nach 30-minütiger Pyrolyse bei 500 °C. Mitte und Rechts: REM-Aufnahme der Fasern von CFK-EP nach 30-minütiger Pyrolyse bei 550 °C und anschließender 60-minütiger Oxidation bei 500 °C mit einem Spülgasstrom von 300 l/h synthetischer Luft [S4].

In der zweiten Versuchsreihe wird ebenfalls mit dem Batchofen eine Pyrolyse und anschließende die Oxidation in den unterschiedlichen Öfen an den PUR-Proben durchgeführt. Abbildung 10-6 zeigt ebenfalls die Einzelfaserfestigkeit gegenüber dem Anteil des entfernten Matrixmaterials. Nach der Pyrolyse ist bereits ein Anteil von 84 m% des Matrixmaterial entfernt bei einer Restfestigkeit von 93 %. Eine anschließende Oxidation in beiden Systemen bei 30 und 60 Minuten führt zu einem höheren Matrixverlust von 98-100 m%, also einer nahezu komplett gereinigten Faser. Die Faserfestigkeiten sind hierbei nie schlechter als 85 % (550_60_Batchofen) und somit in der Größenordnung der Neufaser. Im Gegensatz zum Epoxidharz war es mit einem Polyurethanharz deutlich einfacher einen Anteil von 100 m% entfernter Matrix mit einem Erhalt der Faserfestigkeit zu erzielen. Dieses Ergebnis zeigt, dass unterschiedliche Harze unterschiedliche Separationsparameter benötigen und dass nicht alle Systeme ohne Verluste der Fasereigenschaften recycelt werden können. Dies verdeutlicht nochmals den Fakt, dass Recyclingunternehmen ihre Müllsorten kennen und sortieren sollten, ehe sie sie thermisch recyceln. Es zeigt sich ebenso, dass es minderwertigere und hochwertigere Abfallströme gibt und die Qualität der rCF dadurch Maßgeblich beeinflusst wird.

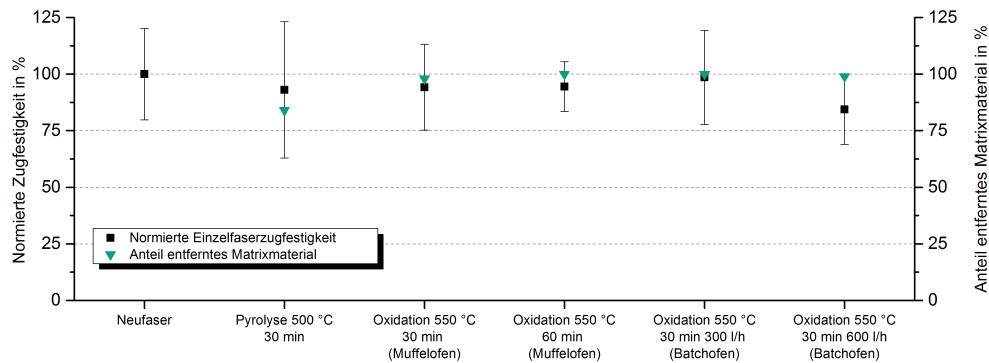


Abbildung 10-6 Gegenüberstellung des Matrixverlustes von PUR und der Einzelfaserfestigkeit nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen [S4].



Abbildung 10-7 Links: REM-Aufnahme der Fasern von CFK-PUR nach 30-minütiger Pyrolyse bei 500 °C. Mitte und Rechts: CFK-PUR nach 30-minütiger Pyrolyse bei 500 °C und anschließender 30-minütiger Oxidation bei 550 °C mit einem Spülgasstrom von 300 l/h synthetischer Luft [S4].

Zusammenfassung

- Durch eine einstufige Separation ist es möglich eine freigelegt und gereinigte Faser zu erhalten deren Einzelfasereigenschaften noch auf dem Niveau der Neufaser ist. Allerdings ist dieses Resultat äußerst schwer zu erzielen und hängt von den Parametern: CFK-Menge und -Aufbereitung sowie der Sauerstoffzufuhr ab.
- Mit höherem Oxidationstemperaturen sinkt der Koksgehalt und die Beweglichkeit der Fasern nimmt zu.
- PUR-Harze lassen sich leichter mittels der thermischen Behandlung aus einem CFK herauslösen als EP. Eine Freilegung der Faser, ohne Degradation der Eigenschaften, ist möglich.
- Epoxidharze lassen sich nicht vollständig von der Faser entfernen. Bei der Oxidation des Pyrolysekokes geht eine Oxidation der Faser mit einher.

Teil IV

Einfluss der thermischen Behandlung auf die makromechanischen Eigenschaften von rCF-Verbundwerkstoffen in Bezug auf die Faser-Matrix Haftung

Wie im 2. Teil dieser Arbeit gezeigt, können sich durch eine thermische Behandlung Oberfläche und Struktur der Faser stark ändern und somit auch die Interaktion mit der umgebenden Matrix. Dies hat einen Einfluss auf die Eigenschaften von potentiellen rCF-Verbundwerkstoffen, welche in diesem Abschnitt untersucht werden sollen. Dazu gehört vor allem die Untersuchung der Faser-Matrix Haftung auf mikro- und makromechanischer Ebene.

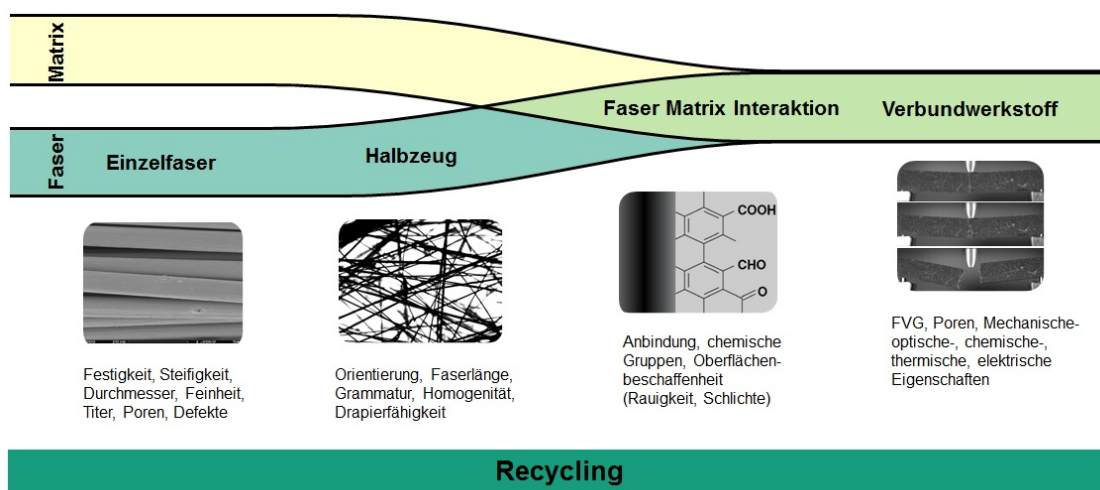


Abbildung 10-8 Übersicht von Eigenschaften von der Einzelfaser bis hin zum Verbundwerkstoff.

Abbildung 10-8 zeigt eine Übersicht über wichtige Eigenschaften von Einzelfasern, über rCF-Halbzeuge bis hin zum Verbundwerkstoff. All diese Eigenschaften werden durch den Recyclingprozess beeinflusst und müssen definiert und ihre Einflüsse bekannt sein. Abschnitt 2 beschäftigte sich dabei mit der Beschreibung der Einzelfasereigenschaften durch die thermische Behandlung. Die Eigenschaften des Halbzeuges hingegen werden maßgeblich von der textilen Weiterverarbeitung, wie beispielsweise dem Krempel- oder Nassvliesprozess, entschieden und stehen nicht mehr im Fokus dieser Arbeit. Hierzu gibt es zahlreiche Literatur und Forschungsprojekte, welche sich ausschließlich mit der Erforschung und Verbesserung der textilen Verarbeitung von rCF beschäftigen [151–154]. Im Rahmen dieses Abschnittes soll nun der Einfluss der thermischen Behandlung auf die mikromechanischen Änderungen der Faser-Matrix Haftung beschrieben werden. Hierfür wird der in Kapitel 6 vorgestellte Pull-Out Tester eingesetzt. Anschließend werden unterschiedliche makromechanische Tests an Sekundärbauteilen durchgeführt. Um diese herzustellen, werden thermisch separierte Gewebe und Gelege neu infiltriert und in diversen Schub- und zugdominierten Prüfungen charakterisiert. Die Ergebnisse werden mit denen der Einzelfaserzugprüfung und des Pull-Out Tests verglichen. So sollen die Einflussgrößen auf die mechanischen Eigenschaften von rCF-Bauteilen einzeln herausgearbeitet werden und ihr Zusammenspiel verstanden werden.

11 Faser-Matrix Haftung von (recyclten) Carbonfasern an unterschiedlichen Matrices

Naheliegender ist, dass die FMH sowohl von der rCF sowie auch von der eingesetzten Matrix abhängt. Das Zusammenspiel dieser zwei Faktoren soll in diesem Kapitel untersucht werden. Dazu werden kommerzielle Neufasern, kommerzielle rCF sowie aus Abschnitt 2 bekannte eigens recycelte Fasern in Epoxidharz, Polyamid 6 und Polypropylen eingebettet. Die FMH wird anschließend mit dem vorgestellten Pull-Out Test bestimmt. Teile dieser Ergebnisse sind im Rahmen der Masterarbeit von Andreas Hiederer [S9]⁸ entstanden.

Eingesetzte Carbonfasern:

Für die Untersuchung der FMH werden die in Tabelle 11-1 gelisteten Fasern der ELG Carbon Fibre Ltd., der SGL Carbon GmbH und eigens recycelte Fasern eingesetzt. Es werden mehr als 15 Fasern eingebettet, um eine ausreichend hohe Anzahl an gültigen Messwerten zu erlangen. Ein Überblick über die realen Einbettlängen und die Anzahl an gültigen Messungen ist in Tabelle 11-2 am Anschluss an dieses Kapitel gegeben.

Tabelle 11-1 Übersicht der Fasern welche für die Pull-Out Messungen eingesetzt werden.

Kurzname	Langname
rCF-PY	Verschnittfasern aus dem Sigratex C W305 2/2 Gewebe [130] Am IGCV im Rahmen dieser Dissertation thermisch bei 550 °C und 30 min pyrolysiert (SGL Sigrafil Faser [135])).
rCF-OX	Verschnittfasern aus dem Sigratex C W305 2/2 Gewebe [130]. Am IGCV im Rahmen dieser Dissertation thermisch bei 550 °C und 30 min pyrolysiert und anschließend bei 475 °C und 30 min bei 20% Sauerstoff oxidiert (SGL Sigrafil Faser [135])).
CF-EP	Originäre SGL Sigrafil C T50-4.5/240-E100 für eine Anbindung an Epoxide
CF-TP	Originäre SGL Sigrafil C T50-4.5/240-T140 Faser für eine optimierte Anbindung an Polyamid 6 [135]
CF-UN	Originäre SGL Sigrafil C T50-4.5/240-UN Faser [135] welche nach der anodischen Oxidation nicht beschichtet wurde
rCF-ELG	ELG Carbiso C SM45R-30/60, 30-60 mm lange, oxidierte Thermisch entschlichtete Faser von ELG Carbon Fibres Ltd. [68] aus Automotive-Verschnitt

⁸Hiederer, A.: Der Single-Fiber Pull-Out Test als mögliches Prüfverfahren zur Bestimmung der Faser-Matrix Haftung, Technischen Universität München, Masterarbeit, 2018

11.1 Pull-Out Tests mit Polypropylen und recycelten Carbonfasern

Polypropylen ist aufgrund seiner simplen chemischen Struktur und Herstellung einer der günstigsten Thermoplaste und in vielen Branchen im Einsatz. Vor allem der Bereich des Compounding sei hier genannt, wo PP das am gängigsten eingesetzte Polymer ist und auch Carbonfaserverstärkungen in vielen Anwendungen bereits realisiert werden. Es ist naheliegend, hier rCF als Verstärkungsfasern einzusetzen, zumal die Verwertungsrouten über das gemahlene rCF-Produkt die am einfachsten umzusetzende ist. Um auch im Spritzguss gute Eigenschaften zu erzielen, muss die Haftung der Faser an das PP ausreichend hoch sein. Beim Spritzguss werden sehr kurze Fasern im Bereich der kritischen Faserlänge eingesetzt und eine schlechte FMH könnte sich hier schnell auf die mechanischen Eigenschaften des Bauteils auswirken. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit Pull-Out Versuche an dem in Kapitel 6 vorgestellten PP der Firma ISG Asota GmbH aus Linz durchgeführt [138]. Als Fasern werden die in Tabelle 11-1 vorgestellten sechs Carbonfasertypen eingesetzt. Eingebettet und Ausgezogen wird in Anlehnung an die in Kapitel 6 genannten Vorversuche mit einer eingestellten Einbettlänge von 300 μm und den im Kapitel vorgestellten Standardeinstellungen. Ausgewertet wird die scheinbare Scherfestigkeit τ_{app} sowie die lokale Scherfestigkeit τ_d . Diese Kennwerte sind als Balkendiagramm über die Fasertypen in Abbildung 11-1 dargestellt. Es ist eine Scherfestigkeit von 5-15 MPa der unterschiedlichen Fasertypen in Verbindung mit PP messbar. Die niedrigen Scherfestigkeiten im Vergleich zu anderen Matrices [10, 137] verdeutlichen die schlechte Anbindung der PP-Matrix. Dies ist in Einklang mit den Werten, die im Stand der Technik aufgeführt werden. So hat z.B. Burn et al. [10] eine Scherfestigkeit von 7,72 MPa im Micro-Droplet Test mit Carbonfasern und PP ermittelt. Die in dieser Arbeit gemessenen Mittelwerte für eine mit EP beschichtete Faser sind $\tau_d = 9,24 \text{ MPa}$ und $\tau_{app} = 5,33 \text{ MPa}$. Die Anbindung an die Fasern mit der Thermoplastschicht zeigt keine Verbesserung. Laut Aussagen des Herstellers ist diese für Polyamid entwickelt worden und besitzt daher keine Funktionalität, welche die Anbindung an PP verbessert. Aus diesen Gründen ist die Thermoplastschicht (T140) für PP ähnlich der Epoxyschicht (E100) hinsichtlich der FMH zu bewerten. Die unbeschichtete Faser hingegen zeigt eine leichte Zunahme der Scherfestigkeit, was an der höheren Oberflächenrauigkeit liegen kann (siehe Kapitel 8.2.5). Durch die nicht vorhandene Beschichtung besitzt diese Faser die Struktur wie sie aus dem elektrochemischen Bad kommt. Eine ähnliche FMH zeigt die kommerziell recycelte Faser von ELG, welche ebenfalls unbeschichtet ist. Die Fasern rCF-PY und rCF-OX, die in dieser Arbeit recycelt wurden, zeigen eine deutlich höhere FMH. Die hier verwendeten Parameter haben, wie in Kapitel 8.1

dargestellt, einen großen Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit. Die Ergebnisse in diesem Kapitel haben eine Zunahme der BET-Oberfläche der pyrolysierten und oxidierten Fasern gezeigt. Da PP keine polaren Gruppen hat, ist eine hohe Oberfläche maßgeblich für eine gute Adhäsion. Zusätzlich kann durch mechanisches Verklammern des Polymers an die Faser die Haftung verbessert werden [10]. Beim Vergleich der scheinbaren und der lokalen Scherfestigkeit fällt auf, dass die gemessenen Mittelwerte der lokalen Scherfestigkeit für alle Materialien höher als die der scheinbaren Scherfestigkeit sind. Jedoch zeigen beide Kennwerte einen sehr ähnlichen Verlauf, so dass beide Kennwerte für eine Aussage genutzt werden können.

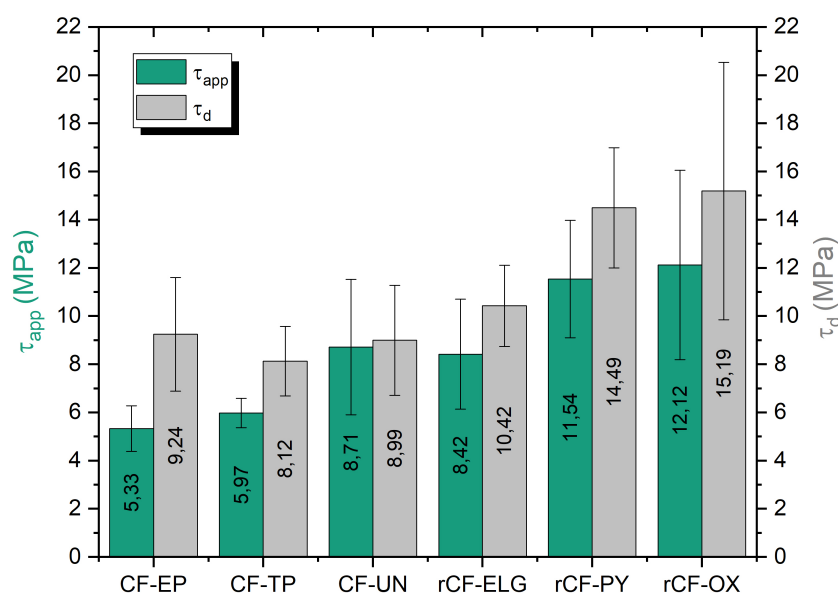


Abbildung 11-1 Pull-Out Ergebnisse von unterschiedlichen recycelten und originären Carbonfasern in PP eingebettet.

Als weitere Untersuchung wird der Einfluss von Maleinsäureanhydrid (MSA) und dessen Anteil in PP-Fasern auf die FMH untersucht. Diese PP-Fasern stammen ebenfalls von der Firma IFG Asota GmbH. Als Carbonfasern wurde hier die originäre SGL Sigrafil Faser mit EP-Schlichte und die kommerzielle ELG Faser eingesetzt. Es wurde ein MSA-Anteil von 4 m%, 7 m% und 10 m% getestet.

Durch eine Zugabe von 4 m% MSA steigt die Haftung für die SGL-EP-beschlichtete Faser um 11,8 %, während hingegen die Anbindung an die rCF-ELG-Faser um 107 % steigt. Eine weitere Erhöhung des MSA-Anteils führt zu einer weiteren Verbesserung, wobei zwischen 7 m% und 10 m% MSA die Verbesserung nicht mehr so groß sind, wie zwischen 4 m% und 7 m%. Die ELG Faser besitzt bei allen Messungen eine deutlich höhere Haftung als die beschlichtete Faser. Dabei gilt zu beachten, dass auch die ELG Faser eine EP-beschlichtete Faser war, welche je-

doch in einen Oxidationschritt im kontinuierlichen Ofenprozess behandelt wurde. Dabei sind große Teile der Schlichte oxidiert, was zum einen die chemische Struktur ändert und zum anderen die Rauigkeit vergrößert. Somit profitiert die MSA-aufgepropfte PP-Faser sowohl von den polaren Oxidgruppen, sowie von der erhöhten Rauigkeit. Es ist ersichtlich, dass im Falle der ELG Faser das mit MSA-gepropfte Polymer sowohl mechanisch, wie auch chemisch durch die erhöhte Polarität anbindet und sogar eine IFSS von 26,36 MPa mit 10 m% MSA erreicht. Zu einer ähnlichen prozentualen Steigerung der Scherfestigkeit kam auch Wong et al. [137] und Burn et al. [155].

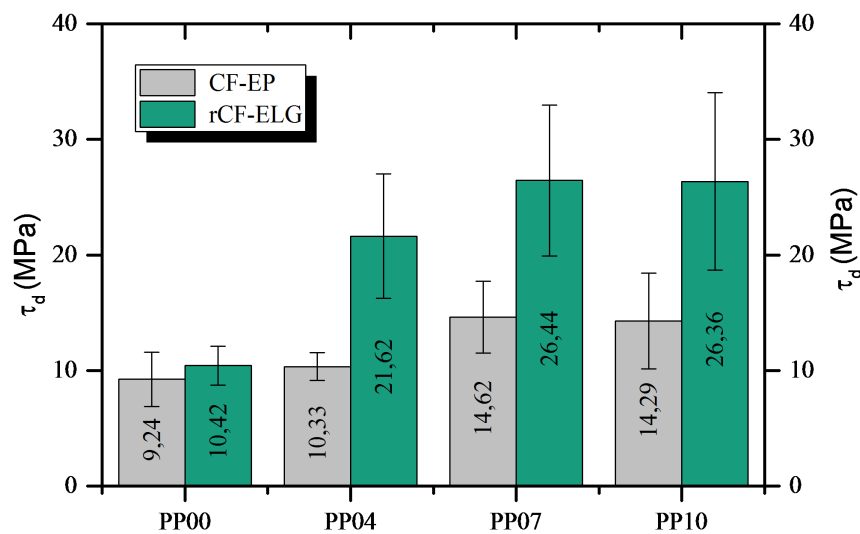


Abbildung 11-2 Pull-Out Ergebnisse einer recycelter und originärer Carbonfaser in PP, additiviert mit unterschiedlichen Anteilen von Maleinsäureanhydrid.

11.2 Pull-Out Tests mit Polyamid 6 und recycelten Carbonfasern

Einer der gängigsten Thermoplaste im Bereich der FVW ist Polyamid 6. Aufgrund seines guten Preis-Leistungsverhältnisses sowie der guten Verarbeitungsparameter wird er für carbonfaserverstärkte Tapes aber auch in Spritzgussanwendungen in Verbindung mit einer Verstärkungsfasern eingesetzt. Auch im Bereich der rCF-Verarbeitung spielt PA6 eine große Rolle. So ist es in der Faserform ein gut geeigneter Hilfsstoff um rCF mit geringerer Schädigung im Krempelprozess zu verarbeiten und kann direkt in der Faservorbereitung eingebracht werden. So sind die rCF-Fasern und die Matrix schon in der textilen Fläche miteinander verbunden und das Vlies zeichnet sich durch eine gute Wirtschaftlichkeit aus. Daher werden für viele Projekte die sich mit der Verarbeitung von recycelten Carbonfasern beschäftigen

derzeit PA6-Fasern eingesetzt. Aus diesem Grund ist vor allem die Anbindung an die unterschiedlichen Carbonfasertypen von besonderer Wichtigkeit. Eine Untersuchung der FMH liefert hierbei wertvolle Informationen über die Eigenschaften von Verschnittfasern gegenüber pyrolysierten und oxidierten Fasern. Daher werden in dieser Arbeit auch Pull-Out Versuche mit unterschiedlichen Carbonfasertypen und der in Kapitel 6 vorgestellten Barnet PA6 Faser durchgeführt [139]. Als Einbettlänge wird 75 μm eingestellt und anschließend die Proben bei 80 °C für 15 Stunden vor der Messung getrocknet. Die Ergebnisse der IFSS sind in Abbildung 11-3 gezeigt.

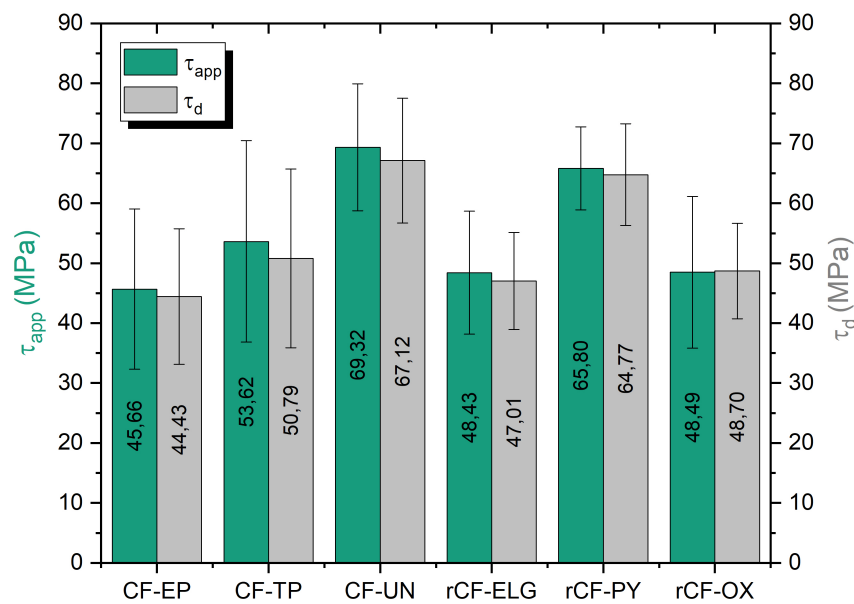


Abbildung 11-3 Pull-Out Ergebnisse von unterschiedlichen Fasern in PA6 eingebettet.

Die Mittelwerte der Schubspannungen für die E100 beschichtete Faser betragen für $\tau_d = 44,43$ MPa und für $\tau_{app} = 45,66$ MPa und sind somit etwa um Faktor 5 höher als die Anbindung bei PP-Fasern. Hier ist eine deutlich höhere chemische Anbindung zu vermuten. Die Festigkeit von PA6 in Kombination mit der T140-Schlichte zeigt nochmals einen erhöhte Festigkeit mit einer scheinbaren Scherfestigkeit von 53,62 MPa. Weitergehend erhöht sich die FMH durch den Einsatz der unbeschichteten Faser nochmals um 51 % im Vergleich zur E100-Schlichte. Beim Einsatz von recycelten Fasern von ELG reduzieren sich die Kennwerte wieder, doch sie verbleiben auf dem Niveau der E100-beschichteten Faser und besitzen keine schlechtere Anbindung an das PA6 als eine Neufaser. Die Messungen mit den eigens thermisch behandelten Fasern zeigen für die pyrolysierte Faser eine hohe IFSS von 65,80 MPa und für die oxidierte immerhin noch 48,49 MPa. Gründe für die gute Anbindung der recycelten Fasern kann die Erhöhung der Rauheit durch Koks oder dem Aufkommen von Mikro- und Mesoporen sein, welche in den BET-Analysen nachgewiesen wurden (vgl. Kapitel 8.2.5). Somit weißten alle Fasern die mindestens die gleiche

Haftung zum Polymer auf, wie die Neufaser. Dies ist ein Beleg dafür, dass eine Beschichtung der recycelten Faser nicht unbedingt nötig ist. Die lokale und die scheinbare Scherfestigkeit zeigen bei der gleichen Faser sehr ähnliche Kennwerte und weichen im Gegensatz zu den PP-Messungen prozentual nicht mehr so stark voneinander ab.

11.3 Pull-Out Tests mit Epodixharz und recycelten Carbonfasern

Für diese Versuche wird das Harz AH140 und der Härter TC90 von ebalta Kunststoff GmbH eingesetzt [21]. Das Polymer wird gemäß des in Abschnitt 1 - Kapitel 6 beschriebenen Prüfverfahren angemischt und mittels Dosierpipette in den Tiegel gefüllt. Die reale Einbettlänge liegt für alle Versuche bei etwa 80-90 μm . Als Temperzyklus wird der kürzere, optimierte Prozess gewählt, weshalb auch nur einmal pro Versuch angemischt werden muss. Nach dem Tempern im FIMABOND werden die Proben für 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgetempert, ehe sie für den Pull-Out genutzt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11-2 und Abbildung 11-4 dargestellt.

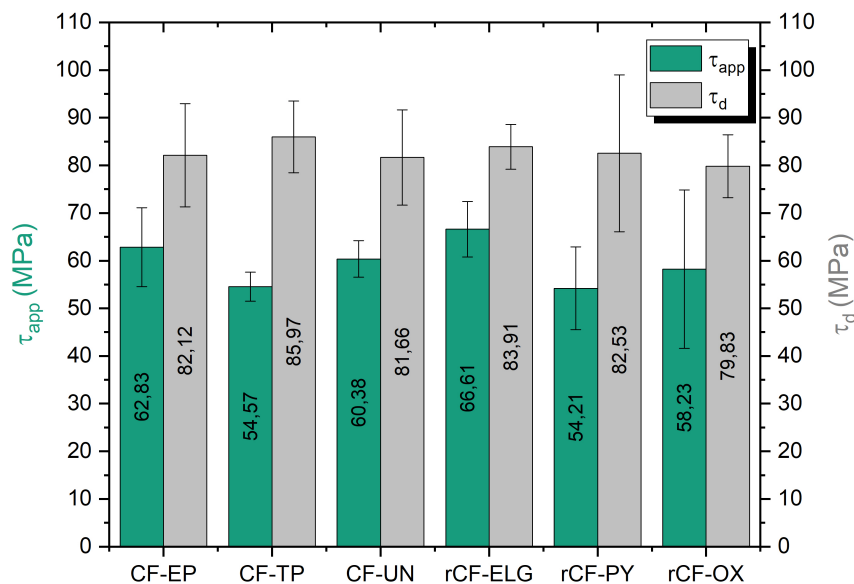


Abbildung 11-4 Pull-Out Ergebnisse von unterschiedlichen Fasern in EP eingebettet.

Eine Betrachtung von τ_d zeigt, dass die Schubspannung für alle Fasertypen in einem Bereich von etwa 80-85 MPa liegt. Für die Messung von τ_{app} ergeben sich etwas größere Schwankungen sowie deutlich geringere Werte im Vergleich zu τ_d . Dieser Effekt

ist so bei den anderen Materialkombinationen nicht ersichtlich gewesen. Die generell sehr hohe gemessene Haftung kann durch die gute Benetzbarkeit und starke Anhaftung des Epoxidharzes an Carbonfasern begründet werden. Deng et al. [136] hat ebenfalls eine Anbindung von 40 MPa bis 80 MPa beim Einsatz eines Epoxidharzes durch den Pull-Out Test aufgezeigt (in Abhängigkeit der Schlichte). Generell ist eine stark ausgeprägte Debonding Kraft F_d im Kraft-Dehnungs-Diagramm (siehe Abbildung 11-5) ersichtlich, was eine Bestimmung der lokalen Scherfestigkeit τ_d erleichtert. Dieser markante Knick ist in den PP und PA6 Messungen nicht ersichtlich (siehe Anhang Kapitel C.3). Ob dadurch das τ_d eine stärkere Aussagekraft als τ_{app} besitzt, kann nicht abschließend geklärt werden. Aufgrund der duromeren Matrix ist ein spröderes Versagen des Verbundes und eine spontane Rissausbreitung zu erwarten. So zeigt, dass die Anbindung an Epoxidharz unabhängig von der Faseroberfläche und Schlichte ist. Alle Fasern haben eine lokale Scherfestigkeit von etwa 80 MPa, was ungefähr im Bereich der Matrixfestigkeit liegt [156, 157].

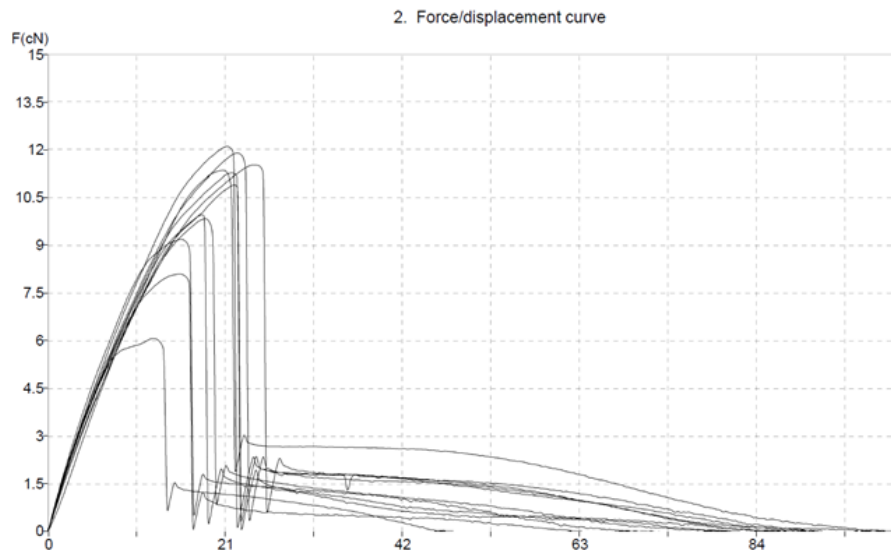


Abbildung 11-5 Pull-Out Ergebnisse von unterschiedlichen Fasern in EP eingebettet.

Zusammenfassung

- Pull-Out Versuche recycelter Carbonfasern und neu Neufasern an PP, PA und EP wurden erfolgreich durchgeführt. Dabei ist vor allem auf eine identische und genormte Probenvorbereitung zu achten.
- Bei Polypropylen als Matrix wird eine relativ niedrige Schubfestigkeit gemessen. Diese kann jedoch durch die Zugabe von Maleinanhidrid oder durch rauere Fasern erhöht werden. Die Rauigkeit kann durch eine thermische Behandlung erreicht werden.
- Polyamid 6 zeigt eine höhere Schubfestigkeit als PP und stark schwankende Ergebnisse. Genaue Tendenzen welche Faseroberfläche hier die beste ist konnten nicht hervorgehoben werden. Zudem kommt es bei der Prüfung von PA6 immer wieder zu Herausforderungen mit dem Ablösen des Tropfens oder undefinierten Pull-Out Kurven.
- In Epoxidharz eingebettete Carbonfasern zeigen durchweg sehr hohe Schubfestigkeiten und somit eine hohe Anbindung. Die Art der Faseroberfläche spielt hierbei keine Rolle.

Tabelle 11-2 Übersicht über alle durchgeführte Tests unter Angabe der gültigen und durchgeführten Tests sowie der real bestimmten Einbettlänge.

Matrix	Faser	Tests	Gültige Tests	τ_d / MPa	τ_{app} / MPa	Reale l_e / μm
EP	CF-EP	15	7	$82,1 \pm 10,8$	$62,8 \pm 8,3$	$91,5 \pm 13,0$
	CF-TP	14	11	$86,0 \pm 7,5$	$54,6 \pm 3,1$	$99,4 \pm 10,7$
	CF-UN	15	10	$81,7 \pm 10,0$	$60,4 \pm 3,8$	$82,5 \pm 31,2$
	rCF-ELG	14	9	$83,9 \pm 4,7$	$66,6 \pm 5,8$	$107,9 \pm 9,6$
	rCF-PY	15	13	$82,5 \pm 16,4$	$54,2 \pm 9,7$	$114,7 \pm 13,8$
	rCF-OX	18	11	$79,8 \pm 6,6$	$58,2 \pm 16,6$	$83,3 \pm 25,1$
PA 6	CF-EP	15	15	$44,4 \pm 11,3$	$45,7 \pm 13,4$	$63,7 \pm 13,1$
	CF-TP	15	13	$50,8 \pm 14,9$	$53,6 \pm 16,8$	$61,0 \pm 9,4$
	CF-UN	16	15	$67,1 \pm 10,4$	$69,3 \pm 10,6$	$75,2 \pm 9,5$
	rCF-ELG	15	7	$47,0 \pm 8,1$	$48,4 \pm 10,3$	$58,3 \pm 11,0$
	rCF-PY	16	14	$64,8 \pm 8,5$	$65,8 \pm 6,9$	$65,8 \pm 7,0$
	rCF-OX	22	12	$48,7 \pm 8,0$	$48,5 \pm 12,7$	$77,5 \pm 40,0$
PP00	CF-EP	15	13	$9,2 \pm 2,4$	$5,3 \pm 0,9$	$294,8 \pm 27,4$
	CF-TP	15	14	$8,1 \pm 1,4$	$6,0 \pm 0,6$	$272,8 \pm 30,8$
	CF-UN	16	15	$9,0 \pm 2,3$	$8,7 \pm 2,8$	$245,2 \pm 67,8$
	rCF-ELG	16	16	$10,4 \pm 1,7$	$8,4 \pm 2,3$	$257,6 \pm 20$
	rCF-PY	15	15	$14,5 \pm 2,5$	$11,5 \pm 2,4$	$264,8 \pm 26,9$
	rCF-OX	17	17	$15,2 \pm 5,3$	$12,1 \pm 3,9$	$263,2 \pm 28,8$
PP04	CF-TP	15	14	$16,4 \pm 3,9$	$12,5 \pm 3,4$	$261,0 \pm 20,7$
PP07	CF-TP	14	14	$17,0 \pm 8,7$	$12,4 \pm 6,0$	$270,1 \pm 17,9$
PP10	CF-EP	15	15	$14,3 \pm 4,1$	$11,3 \pm 3,7$	$277,0 \pm 39,7$
	CF-TP	14	12	$19,7 \pm 7,6$	$15,4 \pm 5,9$	$251,4 \pm 25,6$
	CF-UN	16	13	$30,8 \pm 12,3$	$23,3 \pm 9,2$	$278,7 \pm 69,2$
	rCF-ELG	32	28	$26,4 \pm 7,7$	$25,93 \pm 16,0$	$239,4 \pm 49,4$
	rCF-PY	15	15	$19,1 \pm 10,7$	$13,0 \pm 6,2$	$264,1 \pm 20,3$
	rCF-OX	16	11	$25,2 \pm 10,7$	$21,4 \pm 9,0$	$247,0 \pm 28,2$

12 Makromechanische Eigenschaften von thermisch behandelten Verbundwerkstoffen

Neben den dominierenden Parameter: Faservolumengehalt, Faserorientierung und Faserlänge, spielt auch die Haftung der Faser an die Matrix und natürlich die Faser- und Matriceigenschaften eine entscheidende Rolle auf die resultierenden Verbundfestigkeit. Da CFK vor der thermischen Behandlung i.d.R. geschreddert wird, liegt fast immer eine Faserlängenverteilung der Fasern vor. Derzeitige Verfahren zur stofflichen Verwertung von rCF sind Spritzguss oder die textile Flächenbildung. In beiden Prozessen ist eine Faserorientierung nur bedingt möglich, wird aber derzeit im Rahmen vieler Forschungsarbeiten optimiert [49, 153, 158]. Der Faservolumengehalt wird maßgeblich durch die Faserorientierung und den verwendeten Infiltrations- oder Pressprozess definiert und kann ebenfalls nur limitiert beeinflusst werden. Dies bedeutet, dass diese primären Parameter vor allem durch die Prozesse entlang der Wertschöpfungskette der rCF definiert werden.

In dieser Arbeit werden daher vor allem zwei sekundäre Parameter untersucht. Zu diesen zählen die Degradation der Fasereigenschaften sowie die Optimierung der Haftung von rCF an die polymere Matrix. Damit einhergehenden Fragen sind beispielsweise: Sinkt die Festigkeit einer recycelten Faser um 10 %, sinkt dann auch die mechanische Performance des rCF-Produktes um 10 %. Hat Oberflächenkoks eine schlechte oder eine positive Auswirkung auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes? Ist eine Verbesserung oder Verschlechterung der Haftung durch den Einsatz von rCF zu erzielen und wie wirkt sich diese auf den Verbundwerkstoff aus? Da diese Aspekte in einem konventionellen rCF-Produkt wie einem Vliesstoff nur schwer zu identifizieren sind (hier dominieren die o. g. primären Eigenschaften), werden in dieser Arbeit die sekundären Eigenschaften anhand von Geweben und Gelegen aus rCF erforscht. Diese werden nach der Herstellung thermisch behandelt und die Matrix aus dem Verbund gelöst. Anschließend wird der Verbund neu infiltriert und auf seine makromechanischen Eigenschaften untersucht. Schon Pimenta et al. [159] hat sich mit der Korrelation der mechanischen Festigkeit der Einzelfaser im Vergleich zu den makromechanischen Eigenschaften beschäftigt. In Abhängigkeit des thermischen Recyclingprozesses waren Festigkeiten von 30-70 % und eine Steifigkeit von bis zu 95 % im reinfiltrierten (recycelten) Gewebe erreicht worden.

Um die o.g. sekundären Effekte klarer und allgemein gültig heraus zu arbeiten, werden für die Versuche neben dem bereits bekannten SGL Sigratex C W305 Gewebe [130] auch zwei Gelege untersucht. Als Gelege Typ A wird ein Carbonfasergelege mit dem Namen HPT 320 C0 von SGL Kumpers, bestehend aus den SGL Sigrafil 50K E100 Rovings, mit einem Flächengewicht von 320 g/m^2 eingesetzt [135]. Dieses Gelege wird durch einen Poylesthergarn als Nähfaden stabilisiert. Die darin enthaltene Carbonfaser ist die gleiche wie auch in den zuvor diskutierten Pull-Out Untersuchungen und somit für eine Übertragbarkeit der mikroskopischen Ergebnisse gut geeignet. Als Gelege Typ B wird ein Sigratex C U300-0/SD Gelege eingesetzt [130]. Dieses besitzt ein Flächengewicht von 300 g/m^2 und ebenfalls eine SGL 50K, E100 Faser [135]. Im Gegensatz zum Gelege Typ A wird dieses durch ein zweiseitig aufgebrachtes Gitter fixiert (siehe Abbildung 12-1).

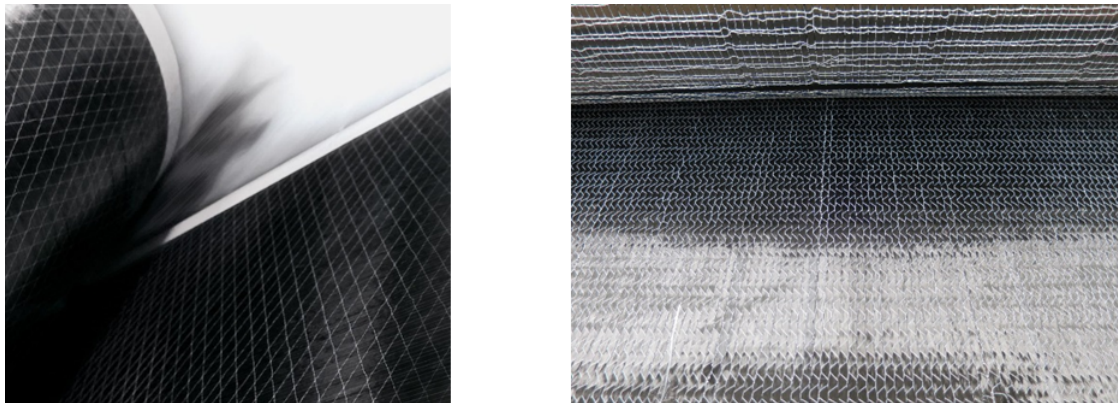


Abbildung 12-1 Eingesetzte Gelege zur Infiltration und Separation der SGL Carbon.

Als Gewebe wird das Sigratex C W 305-TW2/2 mit einem Flächengewicht von 305 g/m^2 eingesetzt. Die Herstellung der Verbundwerkstoffe aus dem Gewebe und den Gelegen ist bereits aus Tabelle 9-1 unter den Namen CFK_CW305_AH140, CFK_HPT320_AH140 und CFK_CU300_AH140 bekannt. Als Herstellungsmethode wird das VARI-Verfahren eingesetzt. Um den Einfluss des FVG und der Orientierung so gering wie möglich zu halten, werden in diesen Versuchen diese Standardprodukte eingesetzt. Ziel ist es, die Separation der Faser sowie die Reinfiltration möglichst industrienah nachzustellen und aussagekräftige, mechanische Kennwerte an den reinfiltrierte Proben zu bestimmen. Durch das VARI-Verfahren werden 2 mm dicke Platte des Sigratex C W305-TW2/2 (6 Lagen) Gewebes und 2 mm bzw. 4 mm dicke Platten mit jeweils 6 bzw. 12 Lagen des Kumpers HPT 320 C0 Geleges hergestellt. Tabelle 12-1 fasst die Namen und die Aufbauten der so hergestellten Platten zusammen. Dabei wird auf den Zusatz AH140 in der Benennung verzichtet, da alle Proben mit dem ebalta Kunststoff GmbH AH140/TC90 Harz hergestellt wurden.

Tabelle 12-1 Übersicht über die eingesetzten Materialien und deren Dicke.

Name	Aufbau	Nominelle Plattendicke
CFK_CW305_2	6 Lagen – Sigratex C W305 TW 2/2	2 mm
CFK_CU300_2	6 Lagen - SGL C 0300 0/SD	2 mm
CFK_HPT320_2_UD	6 Lagen - SGL HPT 320	2 mm
CFK_HPT320_4_QI	12 Lagen - $[0/90]_{3S}$ SGL HPT 320	4 mm

Im Anschluss wird jede Platte einzeln im Linn High Therm Batchofen mit dem im Kapitel 7.3 vorgestellten, zweistufigen Verfahren thermisch behandelt. Dies bedeutet, dass die Platten zuerst unter Stickstoff pyrolysiert und anschließend oxidiert werden. Einige Platten werden bereits nach der Pyrolyse für die spätere Reinfiltration zur Seite gelegt. Der andere Teil der Proben wird im Ofen einem Oxidationsschritt mit aktiver Sauerstoffzuführung bei 600 l/h ausgesetzt. Nach der erfolgreichen Entfernung der Matrix, werden die Materialien erneut infiltriert und Couponproben zur makromechanischen Charakterisierung ausgeschnitten. Das Ziel ist es, den Unterschied zwischen pyrolysierten (verkoksten) und oxidierten Proben zu evaluieren.

12.1 Versuche an thermisch behandelten C W305 Geweben und C U300 Gelegen zur Bewertung der Korrelation von mikro- und makromechanischen Zugeigenschaften rezyklierter Verbundwerkstoffe

12.1.1 Pyrolyse, Oxidation und Reinfiltration von C W305 Geweben und C U300 Gelegen

Im Rahmen der Masterarbeit von Ananda Schindler [S8]⁹ wird der Einfluss der Faserschädigung und des Einflusses von Koks auf die mikro- und makromechanischen Zugeigenschaften untersucht. Hierfür werden Fasern sowie CFK thermisch behandelt, reinfiltriert und im Zugversuch untersucht. Die Ergebnisse aus Kapitel 9.3.3 haben gezeigt, dass bei einem Gelege aus 50K Rovings starke Koksrückstände zwischen den Rovings verbleiben und sich eine Reinfiltration als schwierig gestaltet.

⁹Schindler, A.: Characterization of thermally recycled carbon fibres and their composites, Universität Augsburg, Masterarbeit, 2018

tet. Aus diesem Grund wird für die Versuche dieses Kapitels alternativ das C W305 Köpergewebe in die Versuchsmatrix mit aufgenommen. Pyrolysen und Oxidationen an dem CFK_CW305_2 Gewebe wurden bereits für die Analyse des zweistufigen Prozesses in Kapitel 10 angewandt. Aus diesem Grund werden die Pyrolyse- und Oxidationsparameter für die hier durchgeführten Versuche übertragen. Es hat sich gezeigt, dass ein pyrolysiertes verkokstes Gewebe mit steigender Temperatur unter Sauerstoffatmosphäre zwar weiter geschädigt wird, aber auch kontinuierlich weiter entkokst wird. Vorversuche haben weiterhin ergeben, dass starke Koksrückstände eine Reinfiltration fast unmöglich machen. Aus diesem Grund müssen in einem ersten Schritt die optimalen Oxidationsparameter gefunden werden, so dass eine Reinfiltration ermöglicht werden kann. Eine quantitative Bestimmung des zurückbleibenden Koksgehaltes im behandelten CFK ist nur schwer zu realisieren. Aus den Ergebnissen aus Kapitel 9.3.2 ist jedoch bekannt, dass ein ebalta AH140/TC90 Reinharz einen Restkoksgehalt von etwa 3,9 % besitzt.

Ziel dieser Untersuchungen ist unter anderem den Einfluss des auf der Faser gebundenen Kokses auf die makromechanischen Eigenschaften zu evaluieren. Aus diesem Grund, soll ein stark und ein schwach verkokstes Material, einmal für das Gelege und einmal für das Gewebe für die Reinfiltration ausgewählt werden. Anschließend werden an diesen Materialien neben dem EFZV der makroskopische Zugversuch nach DIN EN ISO 527-4 zur Bestimmung der Zugfestigkeit und des E-Modul durchgeführt. Für die Pyrolyse wird standardmäßig eine Temperatur von 500 °C bei einer Haltezeit von 30 Minuten festgelegt. Für die Versuche aus Kapitel 10 wurde für die Pyrolyse eine Temperatur von 550 °C eingesetzt. Da in diesem Kapitel aber auch der Einfluss einer stark verkoksten Probe untersucht werden soll, wird die Temperatur um 50 °C auf 500 °C heruntergesetzt.

Tabelle 12-2 Versuchsmatrix für die Erzeugung von stark und schwach oxidierten Proben aus deinem Gelege und Gewebe.

Prozess	Haltezeit	Gewebe-Bezeichnung	Gelege-Bezeichnung
Neufaser	-	W_vCF	U_vCF
500 Grad	30 min	W_500_30	U_500_30
	45 min	W_500_45	U_500_45
	60 min	W_500_60	U_500_60
475 Grad	30 min	W_475_30	U_475_30
	45 min	W_475_45	U_475_45
	60 min	W_475_60	U_475_60

Nach der erfolgreichen Pyrolyse werden Oxidationen in unterschiedlichen Abstufungen nach Temperatur und Haltezeit durchgeführt. Analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 10 sowie diverser Versuchen von Schindler [17], werden sowohl die Gelege, wie auch die Gewebe bei Temperaturen von 475 °C und 500 °C oxidiert. Eine

Oxidation bei diesen Temperaturen wird als besonders aussichtsreich eingestuft, da es möglich ist, sowohl verkokste, wie auch gereinigte Fasern aus dem Verbund zu lösen. Tabelle 12-2 stellt die so erzeugten Proben zusammen und erklärt ihre Bezeichnung. Dabei wird ein „W“ für Woven als Gewebebezeichnung gewählt, sowie ein „U“ für unidirektionale Gelege, da es hier im Deutschen zu Verwirrungen kommen kann.

Alle oxidierten Platten werden nach dem Versuch bezüglich ihres Koksgehaltes bewertet und jeweils ein oxidatives Verfahren ausgewählt bei dem die Textilien „verkokst“ und „frei von Koks“ sind. Für diese Auswahl hat Schindler [17] den Koksgehalt der oxidierten Textilien in der TGA analysiert, das Drapierverhalten am Textechno Drapetest untersucht und die Einzelfasereigenschaften am FAVIMAT+ bestimmt. In Abhängigkeit dieser drei Messverfahren werden das U_500_30 und W_475_30 als Materialien mit hohem Koksgehalt ausgewählt und die Materialien U_500_60 und W_500_60 als Materialien ohne bzw. mit wenig Koks. Vor allem die Messung des Koksgehaltes durch die Drapierbarkeit hat sich hier als sehr geeignet herausgestellt. Durch die Messung der Drapierkraft und der Verschiebung der Kett- und Schussfäden kann der Koksgehalt qualitativ sehr gut bestimmt werden (siehe Abbildung 12-2).

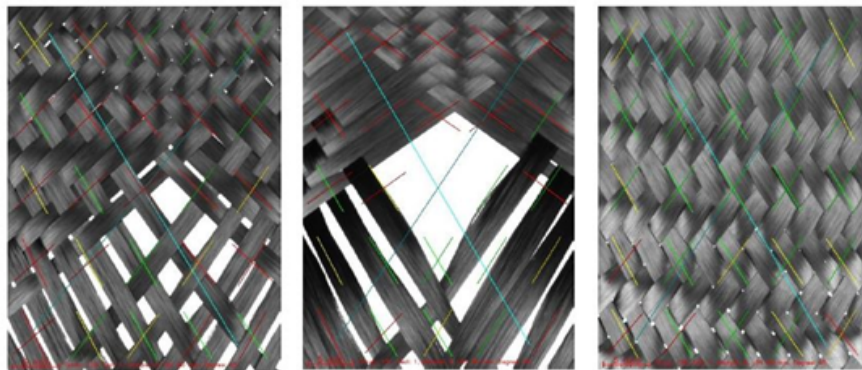


Abbildung 12-2 Verschiebung der Fasern und dazugehöriger Gap-Bildung bei einer Kalottenhöhe von 80 mm, ermittelt durch den Drapetester. Links: Neufasergewebe, mitte: 500_60 oxidiertes Gewebe, rechts: 475_30 oxidiertes Gewebe. [17]

Die Materialien aus Tabelle 12-2 werden nach der Pyrolyse und Oxidation mittels des VARI-Verfahrens infiltriert. Anschließend wurden die Platten mit den Trennschleifern der Firma ATM GmbH (Brilliant 220, Brilliant 265 und E160) zugeschnitten. Für die Untersuchung wird eine Vermessung der Dicke der Platten, der nasschemisch bestimmte FVG der Platten und die mechanischen Zugeigenschaften sowie Schliffbilder der infiltrierten Platten verwendet. Für die Dicke wie auch den FVG wurde an unterschiedlichen Stellen der Platte gemessen und die Ergebnisse zum Mittelwert zusammengeführt. Zur Bestimmung des FVG wird das nasschemische Verfahren nach EN 2564:1998 DE angewandt. Hierbei werden jeweils drei

Proben des CFK in Schwefelsäure aufgelöst und die übergebliebene, getrocknete Masse bestimmt. Für die vCF Referenzplatten wird eine Dicke von 1,87 mm und 1,94 mm gemessen, was innerhalb der Toleranz der Norm des Zugversuches (ISO 527-4) liegt. Nach der Pyrolyse und Oxidation ist eine deutlich erhöhte Dicke festzustellen, was zu einer Reduktion des FVG führt (siehe Tabelle 12-3).

Tabelle 12-3 Dicken- und Volumenänderung nach der Pyrolyse und Oxidation.

Material	Dicke / mm	FVG / %	Dickenänderung gegenüber vCF / %	Veränderung des FVG / %	Zustand
U_vCF	1,87	56,8	0	-	Neufaser
U_500_60	2,1	49,7	12,3	-12,5	Wenig Koks
U_500_30	2,35	45,9	25,7	-19,2	Viel Koks
W_vCF	1,94	51,5	0	-	Neufaser
W_500_60	2,45	40,4	26,3	-21,6	Wenig Koks
W_475_30	3,04	34,3	56,7	-33,4	Viel Koks

Für die unidirektionalen Gelege ergibt sich nach der Reinfiltration eine Dickenzunahme von 12,3 % für das stark oxidierte Gelege und 25,7 % für das verkokste Gelege. Beim Gewebe ergibt sich aufgrund seiner noch schwerer zu erreichenden günstigen Packungsdicke sogar eine Dickenzunahme von 56,7 % bei der verkokstesten Platte und immerhin 26,3 % für die wenig verkokste Platte. Mit der Dickenzunahme verändert sich entsprechend das Volumen der Platte und somit auch der FVG. Durch den vorhandenen Koks kann die Matrix nicht zwischen die Carbonfilamente fließen und reichert sich somit möglicherweise zwischen den Lagen an was zu einer Aufdickung der Platten führt. Das Verhältnis des FVG sollte sich linear mit der Dickenzunahme verhalten und damit sollte die Abweichung des FVG identisch zur Abweichung der Dicke sein. Tabelle 12-3 zeigt jedoch, dass dies nicht der Fall ist, was auf das Aufkommen von zusätzlichen Poren schließen lässt. In Abbildung 12-3 ist die Veränderung der Dicke gegenüber der Veränderung des Faservolumengehaltes für beide Textilien grafisch dargestellt.

Um die Veränderung der Dicke und auch die Behauptung von zusätzlichen Poren und Harzanreicherungen zwischen den Lagen und Rovings zu verifizieren, werden Schliffbilder an beiden Textilien angefertigt. Dazu werden Proben mit einer Größe von 10 mm x 20 mm aus der Platte geschnitten und in KEM90 Harz eingebettet. Anschließend werden die eingebetteten Proben bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und unterschiedlichen Poliersuspensionen im ATM Saphir 550 Poliergerät für das Schliffbild poliert.

Es ist ersichtlich, dass die Gewebe für beide Zustände sehr gut mit Harz infiltriert wurden und kaum Poren im Verbund vorhanden sind. Bei der 500_60_20 behandelten Probe sind jedoch deutliche Harzanreicherungen, sowohl in den 0° sowie in den 90° Lagen zu sehen. Diese erklären den niedrigeren FVG und die erhöhte Dicke der Probe. Ein Vergleich zu den Schliffbildern der Gelege ist in Abbildung

12-5 gegeben. Auch für das Neufasergelege, wie auch das oxidierte Gelege ist eine gute Infiltration des Textils mit Harz zu erkennen. Das hier gezeigte U_500_30 Gelege wird wegen seinem hohen Koksgehalt ausgewählt. Dieser ist in der Abbildung auch gut zwischen einzelnen Filamenten zu erkennen. Des Weiteren ist eine Verschiebung der Filamente und Rovings sowie ebenfalls Harzanhäufungen und –kanäle zu erkennen. Eine mögliche Begründung für das Entstehen der Harzkanäle ist, dass durch die Zersetzung der Matrix Triebkräfte durch Ausgasungen innerhalb der Rovings entstehen und diese sobald die Matrix zersetzt ist verschieben. Durch den zurückbleibenden Koks können sich die Rovings aber nicht in ihre ursprüngliche Position zurückbewegen und erlauben so dem Harz bei der Reinfiltration diese Kanäle zu nutzen und sie gegebenenfalls auszuweiten. Vereinzelt sind außerdem größere Poren, in schwarz zu erkennen, abgebildet.

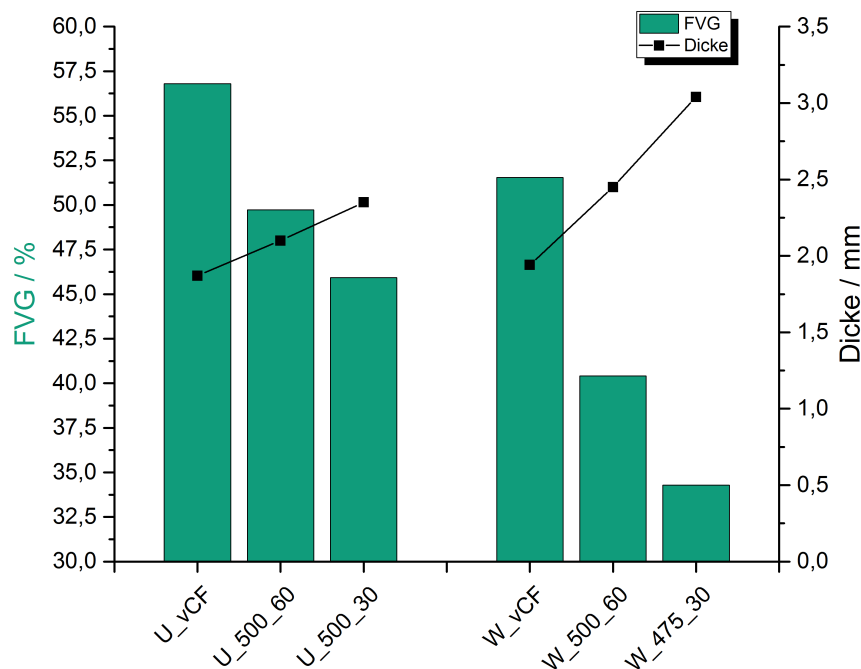


Abbildung 12-3 Änderung des Faservolumengehaltes der Dicke durch die Pyrolyse und anschließende Oxidation.

Auf dem Schliffbild der Neufasergelege ist außerdem der Binder zu erkennen, der auf der Ober- und Unterseite einer Lage das Gelege doppelseitig fixiert. Auf den oxidierten Proben ist dieser nicht mehr zu erkennen, weshalb von einer vollständigen Pyrolyse und Oxydation des Binders ausgegangen werden kann.

Im nächsten Schritt werden die Einzelfaserfestigkeiten der thermisch behandelten Fasern, sowohl bei dem Gelege wie auch dem Gewebe bestimmt. Es ist zu erwarten, dass die Festigkeit der stärker oxidierten Fasern deutlich unter dem Wert der Referenzfaser und unter der leicht oxidierten Fasern liegen sollte. Die Kennwerte

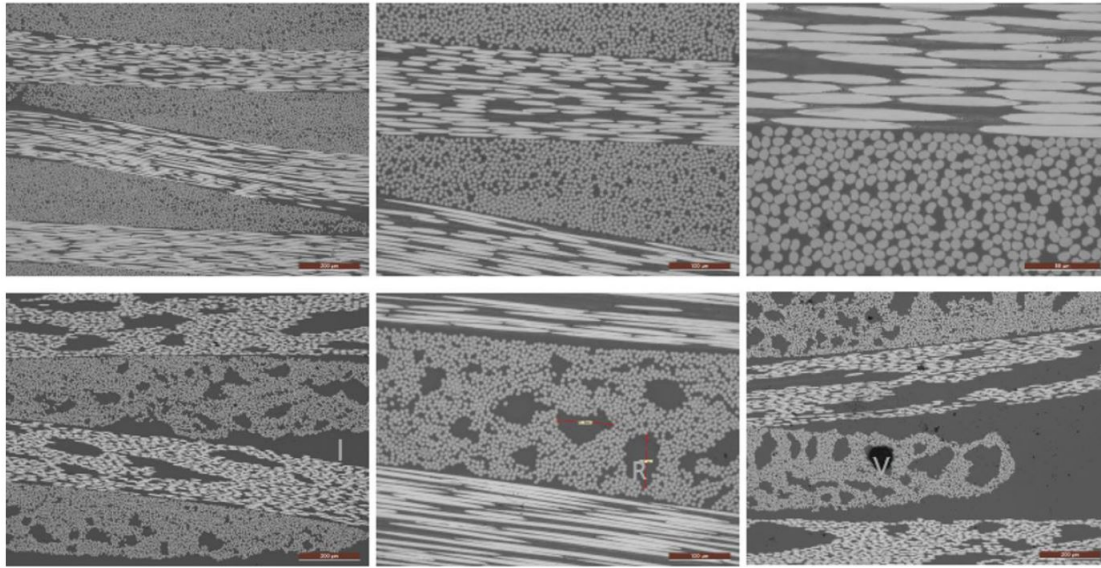


Abbildung 12-4 Schlichtbilder des Neufasergewebes im Vergleich zum reinfiltrierte Gewebe mit der thermischen Behandlung 500_60_20 bei unterschiedlichen Auflösungen. Harzanhäufungen zwischen den Faserbündeln „intra-tow-resin-area“(I), Harzanhäufungen in den Faserbündeln „inter-tow-pure-resin-area“(R) und Poren „voids“(V) sind extra gekennzeichnet [17].

werden wie gewohnt, an 20 Filamenten aus unterschiedlichen, repräsentativen Bereichen der Platte ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12-4 aufgetragen. Die Neufasereigenschaften der SGL Sigrafil liegen bei 3,82 GPa Festigkeit und 253 GPa Steifigkeit. Die bei 500_30_20 oxidierte Faser des Geleges zeigt eine um 12 % verringerte Festigkeit und die bei 500_60 oxidierte Faser eine Reduktion von 25 %. Auch bei der Faser des Geleges sind Reduktionen von 9 % und 17 % messbar. Als Festigkeit für die Neufaser wird auch, wie schon in Abschnitt 2 der Arbeit, 3,72 GPa gemessen. Die SGL Sigrafil Faser im Gelege erleidet also eine um 8 Prozentpunkte höhere Schädigung als die Toray T700 Faser. Dies deckt sich mit der Analyse der Schädigung unterschiedlicher Faserherstellern, wie in Kapitel 8.2.7 gezeigt.

Tabelle 12-4 Mechanische Eigenschaften des thermisch behandelten C W305 Gewebes und des C U300 Geleges.

Material	Einzelfaser- festigkeit / GPa	Zugsteifigkeit / GPa	Abweichung der Festigkeit / %	Zustand
U_vCF	$3,82 \pm 0,88$	$253,89 \pm 9,68$		Neufaser
U_500_30	$3,36 \pm 0,37$	$253,76 \pm 16,75$	-12	Viel Koks
U_500_60	$2,85 \pm 0,59$	$284,84 \pm 9,02$	-25,4	Wenig Koks
W_vCF	$3,73 \pm 0,32$	$253,51 \pm 8,98$		Neufaser
W_475_30	$3,37 \pm 0,54$	$250,91 \pm 10,68$	-8,9	Viel Koks
W_500_60	$3,07 \pm 0,67$	$247,49 \pm 9,74$	-17	Wenig Koks

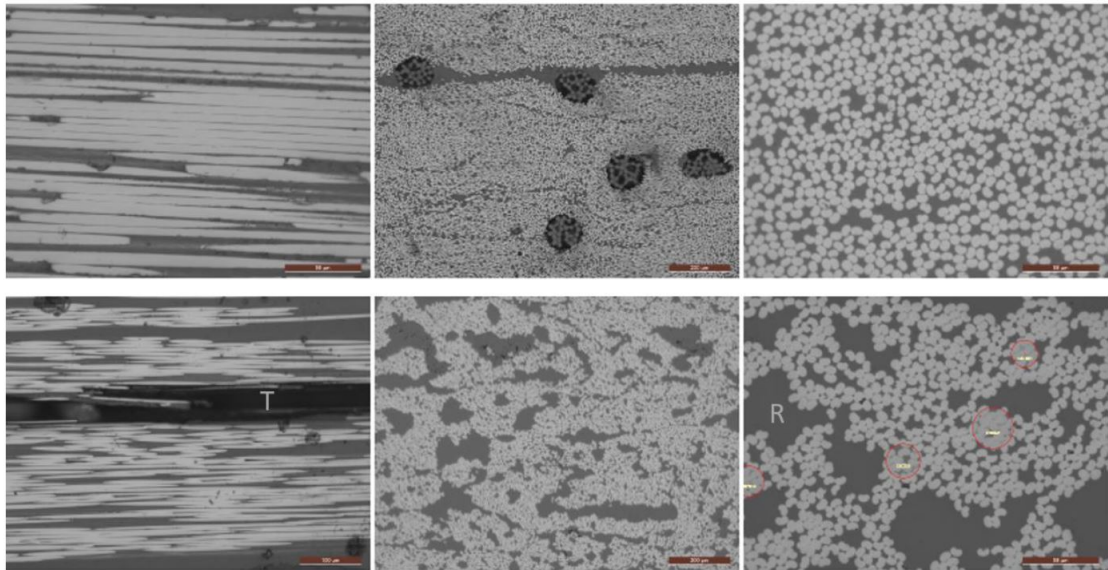


Abbildung 12-5 Schlichtbilder des Neufasergeleges im Vergleich zum reinfiltrierte Gelege mit der thermischen Behandlung 500_30_20 bei unterschiedlichen Auflösungen. Harzanreicherungen zwischen den Faserbündeln „intra-tow-resin-area“ (I), Harzanreicherungen in den Faserbündeln „inter-tow-pure-resin-area“ (R) und Poren „voids“ (V) sind extra gekennzeichnet [17].

12.1.2 Makromechanische Bewertung der thermisch behandelten C W305 Gewebe und C U300 Gelege durch den Zugversuch

Um den Effekt des Koks auf die makroskopischen Zugeigenschaften zu untersuchen, werden für die angesprochenen C W305 Gewebe und C U300 Gelege Platten mit einer nominellen Dicke von 2 mm für die drei Zustände (verkokst, oxidiert (wenig Koks) und Neufaserqualität) hergestellt. Alle drei Platten werden mit Aufleimern versehen und mittels Trennschleifer in entsprechende Zugprobekörpergeometrien zugeschnitten (250 x 25 x 2) mm. Anschließend werden diese nach DIN ISO 527-4 an der Hegewald und Peschke Inspekt 250 kN getestet und entsprechend der Norm ausgewertet. In Abbildung 12-6 ist die normgerechte Probe zu sehen. Aus der gemessenen Kraft wird, wie bereits bekannt, bezogen auf den Querschnitt die Zugfestigkeit und aus der Steigung des linear elastischen Bereiches die Steifigkeit berechnet. Die Abbildung zeigt die zerstörten Probekörper nach der Prüfung. Bei ihrer Betrachtung fällt der Unterschied in den Bruchmodi zwischen Gelegen und Gewebe auf. Alle Gewebe zeigen einen Bruch quer zur Probengeometrie, teilweise an den Aufleimern, jedoch auch im mittleren Bereich der Probe. Die Werte der Bruchfestigkeit in Abhängigkeit von der Position unterscheiden sich nicht. Die Gelege hingegen zeigen einen entlang der Probe verlaufenden Bruch an, was nach ASTM D 3039/D3039M-08 einer „edge delamination gage various“, also einer De-

lamination an der Kante und einer „Long fibre splitting gage middle“, einem mit-tigen Faserabsplittern entspricht. Während die Gewebe entlang einer Faser-Matrix Grenzfläche brechen, ist der Rissbildungsmechanismus in den unidirektionalen Ge-legen deutlich komplexer, da der Riss durch die Probe wandert und damit auch sekundäre Risspfade ermöglicht.

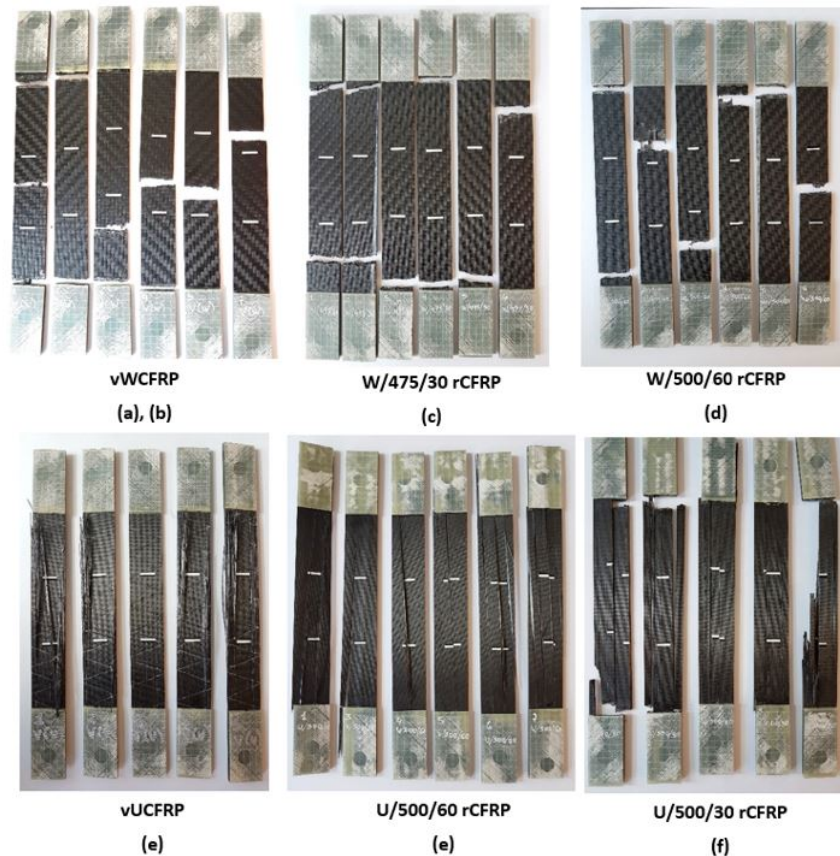


Abbildung 12-6 Gebrochene Proben nach dem Zugversuch mit den typischen Fehlerbildern: (a) angle gage middle (b) lateral gage middle (c) angled multiple areas various, (d) lateral at grip/tab, (e) edge delamination gage various, (f) long splitting gage middle [17]

Da die Faservolumenanteile der Gelege um 45 % bis 56 % und die der Gewebe um 34 % bis 51 % schwanken wird zum besseren Vergleich der Messwerte eine Normierung der Werte auf einen mittleren Faservolumenanteil von 50 % für alle Materialien vorgenommen. Die dargestellten und diskutierten Ergebnisse sind daher alle als normierte Größen zu betrachten. Abbildung 12-7 zeigt eine auf die jeweilige Referenzprobe normierte Darstellung der gemittelten Kennwerte. Die Zugfestigkeit der Neufasergelege ist $1081 \text{ MPa} \pm 45 \text{ MPa}$ bei einem E-Modul von $99,6 \text{ GPa} \pm 3,3 \text{ GPa}$. Die verkokten Fasern haben hingegen bei einer Oxidation von 500_30 eine Festigkeit von $929 \text{ MPa} \pm 89 \text{ MPa}$ und eine Steifigkeit von $107,5 \text{ GPa} \pm 10 \text{ GPa}$ und somit eine um 14 % reduzierte Festigkeit und eine um 7 % gestiegene Steifigkeit. Die stär-

ker oxidierte Probe beim Prozess 500_60 besitzt eine Festigkeit von $644 \text{ MPa} \pm 78 \text{ MPa}$ und eine Steifigkeit von $103,8 \text{ GPa} \pm 2,1 \text{ GPa}$. Somit ist die Festigkeit hier nur noch 56 % der originären Gelegefestigkeit, während die Steifigkeit konstant bleibt. Die Steifigkeit der Gelege nimmt im recycelten Zustand nicht ab, die Festigkeit hingegen drastisch.

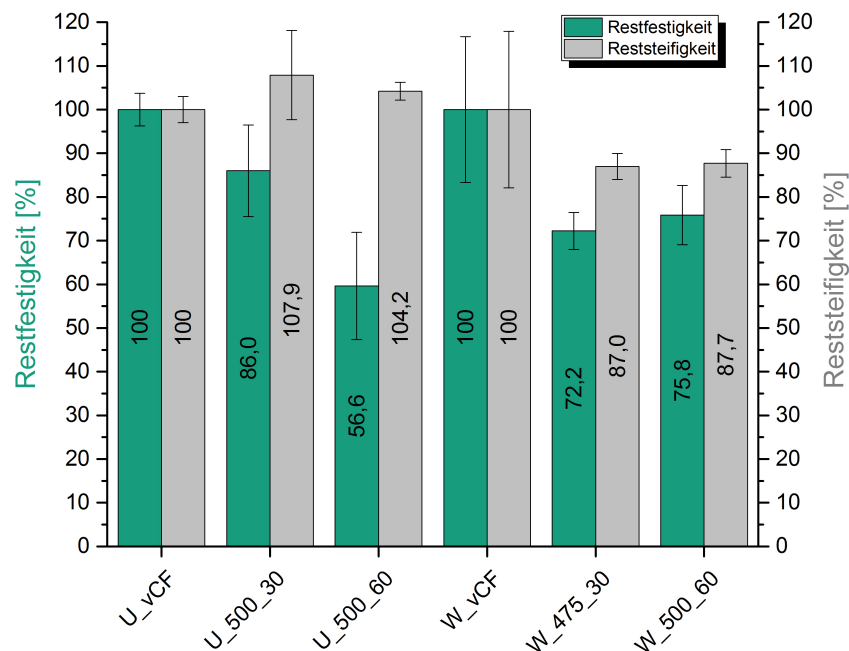


Abbildung 12-7 Restfestigkeit und -steifigkeit der Gewebe und Gelege nach der thermischen Behandlung.

Für das Gewebe liegt die Festigkeit des Neufasermaterials bei $783 \text{ MPa} \pm 134 \text{ MPa}$ und die Steifigkeit bei $66,9 \text{ GPa} \pm 12,4 \text{ GPa}$. Das verkokste Gewebe besitzt eine Zugfestigkeit von $565 \text{ MPa} \pm 20 \text{ MPa}$ und eine Steifigkeit von $58,2 \text{ GPa} \pm 1,4 \text{ GPa}$. Somit ist die die Festigkeit um knapp 28 % und die Steifigkeit um 13 % gesunken. Eine Oxidation des Gewebes bei einer um 25°C erhöhten Temperatur führt zu einer Verbundwerkstofffestigkeit von $593 \text{ MPa} \pm 26 \text{ MPa}$ und zu einem E-Modul von $58,7 \text{ GPa} \pm 1,2 \text{ GPa}$. Es fällt auf, dass die Steifigkeit der beiden thermisch behandelten Platten nicht über 87 % der originären Steifigkeit steigt. Ein möglicher Grund hierfür könnte eine durch das manuelle Handling eingebrachte Missorientierung der Gewebe sein. Durch den Zusammenhalt der Kett- und Schussfasern wirkt sich eine Verschiebung der Fasern hier wie eine Kettenreaktion aus und verschiebt ebenso die Orientierung der anderen Fasern. Die Festigkeit sinkt ebenfalls auf 72 % bis 76 % und bleibt somit auf einem niederen Niveau. Eine weitere Verschlechterung, wie sie beim Gelege auftrat, war hier jedoch nicht zu beobachten. Somit sind die Ergebnisse der Gelege und Gewebe sehr unterschiedlich. Eine Dar-

stellung der Einzelfasereigenschaften kann dabei helfen, den Verlust der Eigenschaften durch einen mikroskopischen Verlust der Einzelfaserfestigkeit zu erklären. So kann der Einfluss von Koks und der Faserdegradationen separat voneinander analysiert werden. Die Festigkeit und Steifigkeit der makromechanischen Proben wird auf die Fläche des Querschnittes und den Faservolumengehaltes genormt, dennoch hat sich bei der Infiltrierung gezeigt, dass die recycelten Fasern deutlich schlechter zu infiltrieren sind und sich Harzanhäufungen und Poren gebildet haben. Dies kann eine Erklärung für die Reduktion der Festigkeit sein, welche stark von solchen Fehlerbildern beeinflusst wird. In Abbildung 12-8 und 12-9 ist die Entwicklung der Festigkeit und Steifigkeit über die unterschiedlichen Prozesse, sowohl für die Einzelfaser sowie auch die Couponprobekörper, aufgetragen.

Da die Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffes nach der Mischungsregel [160] (Voigt-Gesetz) direkt proportional zu der Festigkeit der Einzelfaser ist, bestätigt die hier gemessene Abnahme der Festigkeit der Einzelfaser diese Regel. Bei der U_500_30 behandelten Faser liegt die Einzelfaser bei 87,9 % der Neufaserfestigkeit und die Verbundwerkstofffestigkeit bei 86 %. Im Hinblick auf die Steifigkeit ist keine Beeinträchtigung durch den Koks auf der Faseroberfläche zu erkennen. Dies bestätigt die gemessenen mikroskopischen Werte der FMH aus Kapitel 11.3. Auch hier war eine recycelte Faser nicht schlechter in der Kombination mit EP als eine Neufaser. Es sollte jedoch hinzugefügt werden, dass die makroskopischen Kennwerte auf die Querschnittsfläche und den FVG normiert sind und der Koks einen stark negativen Einfluss auf diese Größen hat. Eine verkokste Faser wirkt sich somit nicht nachteilig auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes aus, sofern ihre Fasereigenschaften nicht durch den Recyclingprozess gelitten haben. Die Behandlung des Geleges bei 500_60 führt zu einer reduzierten Einzelfaserfestigkeit von 74,6 % und einer Verbundwerkstofffestigkeit von 59,6 %. Hier ist die Verbundwerkstofffestigkeit 15 Prozentpunkte unter der der Einzelfaser. Wie anhand der Pull-Out Tests nachgewiesen wurde, haben oxidierte Fasern in Epoxidenharzen keine verschlechterte Anhaftung, so dass die gemessene Degradation der makroskopischen Eigenschaften mehr auf Materialfehler wie Poren und Harzanhäufungen zurückzuführen ist. Allerdings ist eine Reduktion der Festigkeit bei einer höheren Oxidationstemperatur insofern unerwartet, da der Koks und somit auch das Verkleben der Filamente durch die Oxidation reduziert wird und entsprechend die Infiltration verbessert werden sollte. Die Messung bestätigt jedoch ebenfalls die Abhängigkeit der Einzelfaserfestigkeit zur Verbundfestigkeit.

Eine Betrachtung der Gewebe zeigt ein ähnliches Ergebnis. Auch hier führt eine Reduktion der Einzelfaserfestigkeit für beide thermische Behandlungen zu einer Reduktion der makromechanischen Zugfestigkeit. Bei der mit 475 °C behandelten Faser ist die Einzelfaserfestigkeit noch bei 90,3 % während der Verbundwerkstoff weitere 18 % an Festigkeit verliert. Bei der mit 500 °C oxidierten Probe hat die Faser

noch eine mikromechanische Festigkeit von 82,3 % und der Verbundwerkstoff eine Festigkeit von 75,8 %. Auch hier ist eine weitere Reduktion von 7 % zu beobachten. Diese niedrigeren Festigkeiten können über Fehler bei der Infiltration oder durch missorientierte Fasern durch die Handhabung der Materialien erklärt werden.

Die Steifigkeit der Materialien wird ebenfalls in Abbildung 12-9 gegenüber der Einzelfasersteifigkeit aufgetragen. Hier fallen die Schwankungen der Messwerte über alle Proben deutlich geringer aus. Die maximale Abnahme zeigt das Gewebe W_500_60 mit 87 % der originären makroskopischen Steifigkeit. Es ist eindeutig, dass die Einzelfasersteifigkeit nicht unter der Behandlung gelitten hat. Entsprechend haben auch die Gelege aus recycelten Fasern eine Steifigkeit auf demselben Niveau wie die Neufasern. Da die Steifigkeit des Verbundwerkstoffes maßgeblich von der Orientierung der Fasern sowie der Haftung dominiert ist, ist eine Reduktion der makroskopischen Steifigkeit evtl. auf eine schlechte Orientierung der Gewebe zurückzuführen. Eine Verschlechterung der Faser-Matrix Haftung konnte durch eine Betrachtung der Steifigkeit ebenfalls nicht bestätigt werden.

Es kann festgehalten werden, dass der Koks sich nicht zwangsläufig negativ auf die Haftung an Epoxidharz und somit auf die Festigkeit und Steifigkeit auswirkt. Außerdem hat sich der Vergleich zwischen Einzelfaserkennwerten und makroskopischen Kennwerten für die Betrachtung der Einzelfaserdegradation und Anhaftung als äußerst zielführend herausgestellt. Durch den Vergleich der mikro- und makromechanischen Eigenschaften können diese beiden Effekte voneinander getrennt betrachtet werden. Dabei hat sich sowohl die Prüfung von Geweben wie auch Gelege als zielführend herausgestellt. Ein Problem bei dieser Methodik ist die sehr aufwendige Probenpräparation, da zuerst eine Platte hergestellt und anschließend pyrolysiert und oxidiert werden muss. Die so behandelte Platte muss dann reinfiltriert werden, ehe sie zugeschnitten und zur mechanischen Prüfung vorbereitet wird.

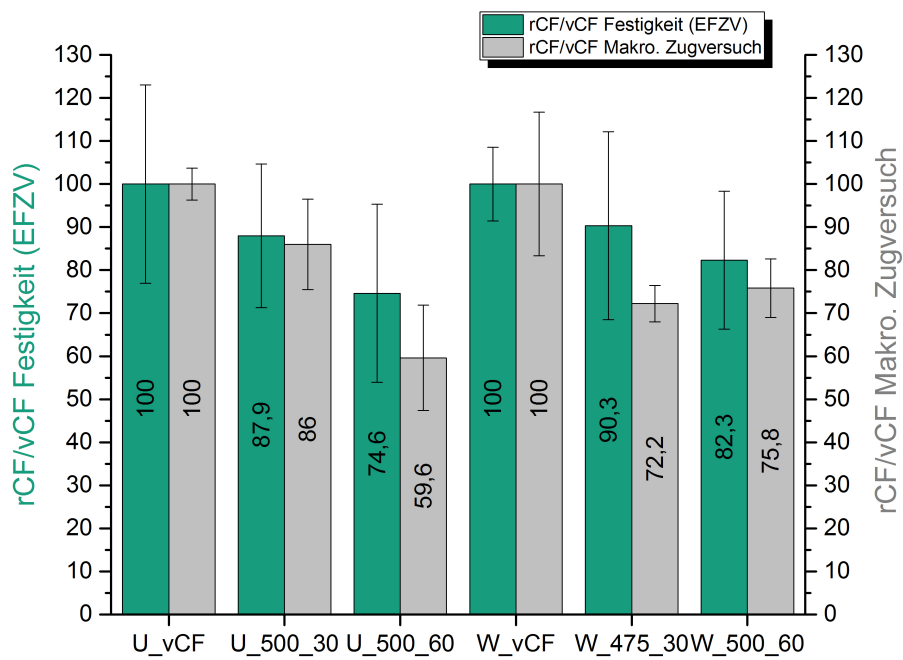


Abbildung 12-8 Korrelation der Einzelfaserfestigkeit mit den Verbundeigenschaften von CW305 Geweben und CU300 Gelegen.

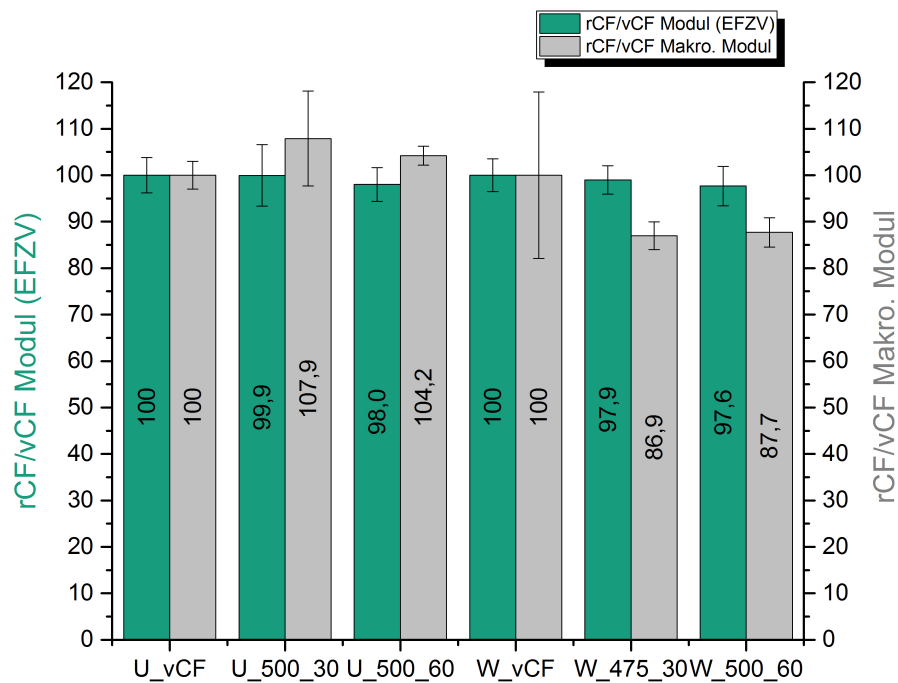


Abbildung 12-9 Korrelation der Einzelfasersteifigkeit mit der Verbundsteifigkeit von CW305 Geweben und CU300 Gelegen.

12.2 Versuche an thermisch behandelten HPT320 Gelegen zur Bewertung der Faser-Matrix Haftung und makroskopischer Eigenschaften rezyklierter Verbundwerkstoffe

12.2.1 Pyrolyse, Oxidation und Reinfiltration von HPT320 Gelegen

Während in Kapitel 12.1 die Zugeigenschaften der recycelten Einzelfasern mit den makroskopischen Eigenschaften verglichen wurden, soll in diesem Kapitel vor allem der Unterschied der mikro- und makromechanischen Faser-Matrix Haftung erarbeitet werden. Im Rahmen der Masterarbeit von Daniel Kuhn [S5]¹⁰ wird das HPT320 Gelege als Material für diese Untersuchung gewählt. Das Gelege wird für die mechanischen Prüfungen in einer nominalen Dicke von 2 mm und 4 mm infiltriert und durch Schliffbilder und mechanische Prüfungen charakterisiert. Anschließend wird das Material pyrolysiert, oxidiert und für beide Varianten reinfiltriert. Die so hergestellten Gelege werden im Schubrahmentest nach DIN SPEC 4885, durch den Edge-Shear Test [161] und durch den ILSS-Test nach DIN ISO 2563 evaluiert, um die Schubfestigkeit und -steifigkeit des Verbundes zu ermitteln. Des Weiteren werden Zug- und Biegeversuche durchgeführt, um den Einfluss des Koks und der Schädigung der Faser auf die Verbundwerkstoffe und die Faser-Matrix Haftung besser beschreiben zu können. Tabelle 12-5 zeigt eine Auflistung der angewandten Verfahren und der dafür benötigten Proben.

Tabelle 12-5 Darstellung der makromechanischen Tests zur Charakterisierung der reinfiltrierten CFK-Proben.

Test	Norm	Probekörper	Dicke
ILSS	DIN ISO 2563	CFK_HPT320_2_UD	2 mm
Edge-Shear Test	Keine	CFK_HPT320_2_UD	2 mm
Schubrahmenprüfung	DIN SPEC 4885	CFK_HPT320_4_QI	4 mm
Vierpunktbiegeversuch	DIN EN ISO 14125	CFK_HPT320_2_UD	2 mm
Zugversuch	DIN EN ISO 527	CFK_HPT320_2_UD	2 mm

Um eine bessere Freilegung der Fasern im Roving zu erhalten, wird für die Pyrolyse der Platten mit dem HPT Gelege eine Pyrolysetemperatur von 550 °C gewählt. Die hier verwendeten Rovings besitzen 50.000 einzelnen Filamenten, weshalb es

¹⁰Kuhn, D.: Einfluss des thermischen Recyclings von Faserverbundwerkstoffen auf die Faser-Matrix-Anbindung, Universität Augsburg, Masterarbeit, 2016

besonders wichtig ist, dass die Temperatur hier auch zwischen die Filamente gelangt und die Matrix dort zersetzt. Unterschiedliche Vorversuche haben gezeigt, dass 500 °C hier nicht ausreichen, um die Matrix effektiv zu zersetzen. Nach der Pyrolyse bei dieser Temperatur waren die Filamente und Rovings nicht trennbar und damit auch nicht infiltrierbar. Abbildung 12-10 zeigt eine bei 550 °C pyrolysierte Probe. Für die Oxidation wird analog zu den Versuchen aus Kapitel 12.1 eine Temperatur von 500 °C und 30 Minuten Haltezeit bei 20 Vol.-% Sauerstoff im Prozess B mit 600 l/h gewählt. Wie zu erwarten ist, haben die Lagen an der Oberseite, durch den leichteren Zugang zum Sauerstoff, eine stärkere Oxidation des Koks gezeigt, als die Lagen im Inneren.

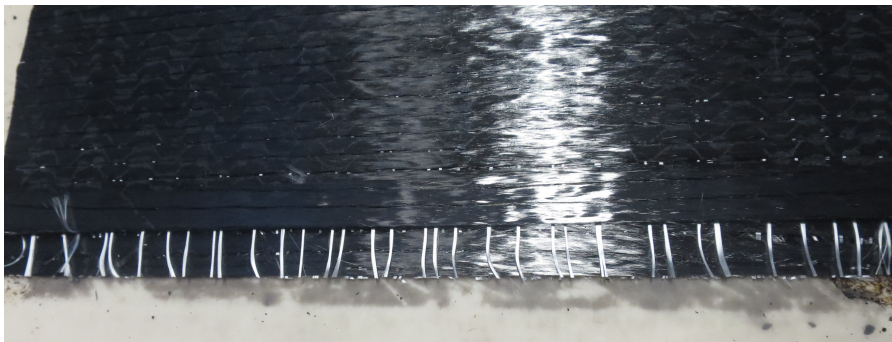


Abbildung 12-10 Freigelegte aber immer noch stark verkokste Platte nach einer Pyrolyse bei 550 °C.

Bei der Reinfiltration der pyrolysierten Lagen ist eine merklich erhöhte Infiltrationsgeschwindigkeit zu beobachten. Der Harzfluss tritt dabei, im Vergleich zu den Referenzplatten, vermehrt in den Randbereichen der Platte auf. Die Harzfront ist dort weiter fortgeschritten als auf der Fließhilfe. Ein Grund dafür könnten Fließkanäle zwischen den verkoksten Rovings sein, da durch den Pyrolysekoks eine Tiefeninfiltration durch den Roving erschwert und daher der Alternativweg zwischen den Fasern bevorzugt werden könnte. Die Reinfiltration der oxidierten Platten verläuft ohne nennenswerte Unterschiede zu der Infiltration der Referenzplatten.

An den ausgehärteten Platten ist analog zu den Versuchen in Kapitel 12.1 eine deutliche Dickensteigerung zu beobachten. Dies deutet ebenfalls auf eine Veränderung des Infiltrationsprozesses hin. Möglicherweise begünstigt der anhaftende Koks die Aufdickung durch Poren, fehlender Fließwege und einer Abstützung der Rovings zueinander, so dass eine günstige Packungsdichte im Vakuum nicht erreicht werden kann. Um das Reinfiltrationsverhalten und die daraus resultierende Porosität in den Probenplatten besser bewerten zu können, werden analog zu den in Kapitel 12.1 hergestellten Platten, Schliffbilder des Querschnitts an ausgewählten Probenplatten angefertigt. Abbildung 12-11 zeigt diese Schliffbilder anhand der nominellen 2 mm dicken, sechslagigen, unidirektionalen Gelege (CFK_HPT320_2_UD). Der bereits angesprochene Effekt einer Aufdickung der Lagen ist auch hier deutlich zu

sehen. Die Dicke nimmt dabei vom Neufasergewebe über die oxidierte zur pyrolysierten Platte zu. Auffallend ist weiterhin, wie auch schon bei den Gelege im vorherigen Kapitel, die Entstehung von Harzkanälen in den oxidierten und pyrolysierten Probekörpern, die zwischen und vor allem innerhalb der Rovings gefunden werden können.

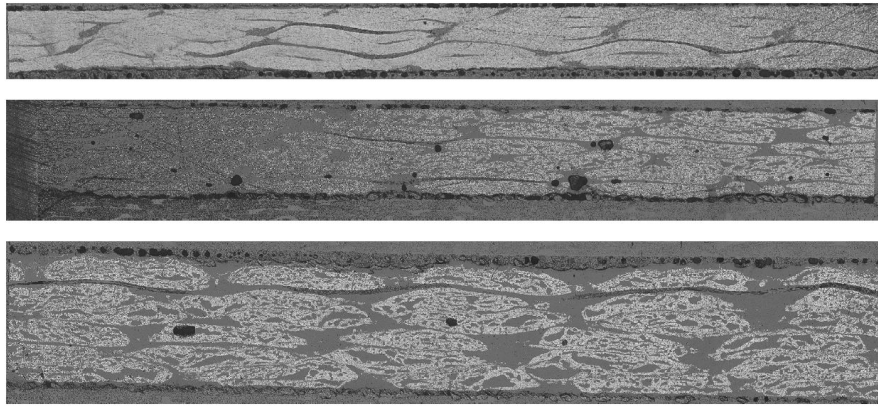


Abbildung 12-11 Schliffbild der 6 Lagen (2 mm) HPT320 (re)infiltrierten Proben. Von oben nach unten: Neufasergelege, oxidiertes und pyrolysiertes Gelege [18].

In Abbildung 12-12 sind zum Vergleich die Schliffproben der nominell 4 mm dicken, quasiisotropen Gelege abgebildet. Auch hier ist sowohl die Aufdickung wie auch das Entstehen von Harzkanälen zu beobachten. Außerdem ist eine Bildung von harzreichen Zwischenräumen zwischen den einzelnen Lagen zu erkennen, welche die Lagen regelrecht auseinander drücken. Hinzu kommt noch eine deutlich ausgeprägtere Porenbildung bei der pyrolysierten Proben, verglichen zu den 2 mm Proben.

In Abbildung 12-12 sind zum Vergleich die Schliffproben der nominell 4 mm dicken, quasiisotropen Gelege abgebildet. Auch hier ist sowohl die Aufdickung wie auch das Entstehen von Harzkanälen zu beobachten. Außerdem ist eine Bildung von harzreichen Zwischenräumen zwischen den einzelnen Lagen zu erkennen, welche die Lagen regelrecht auseinander drücken. Hinzu kommt noch eine deutlich ausgeprägtere Porenbildung bei der pyrolysierten Proben, verglichen zu den 2 mm Proben.

Im nächsten Schritt soll dieser Effekt messbar gemacht werden. Dazu werden wieder die Dicke und der Faservolumengehalt für alle Platten gemessen und als Mittelwert dargestellt. Für die FVG-Bestimmung wird erneut das nasschemische Verfahren nach EN 2564:1998 eingesetzt. Es werden drei Proben aus jeder Platte entnommen und die Werte gemittelt. Der FVG der unidirektionalen 2 mm, Neufaserproben liegt bei 52 %. Nach der Reinfiltration der pyrolysierten Probe liegt dieser lediglich noch bei 35 %. Nach der Oxidation der 2 mm Probe erhöht sich der FVG und erreicht einen Wert von 44,8 %. Dies ist in etwaiger Übereinstimmung mit den Schliffbil-

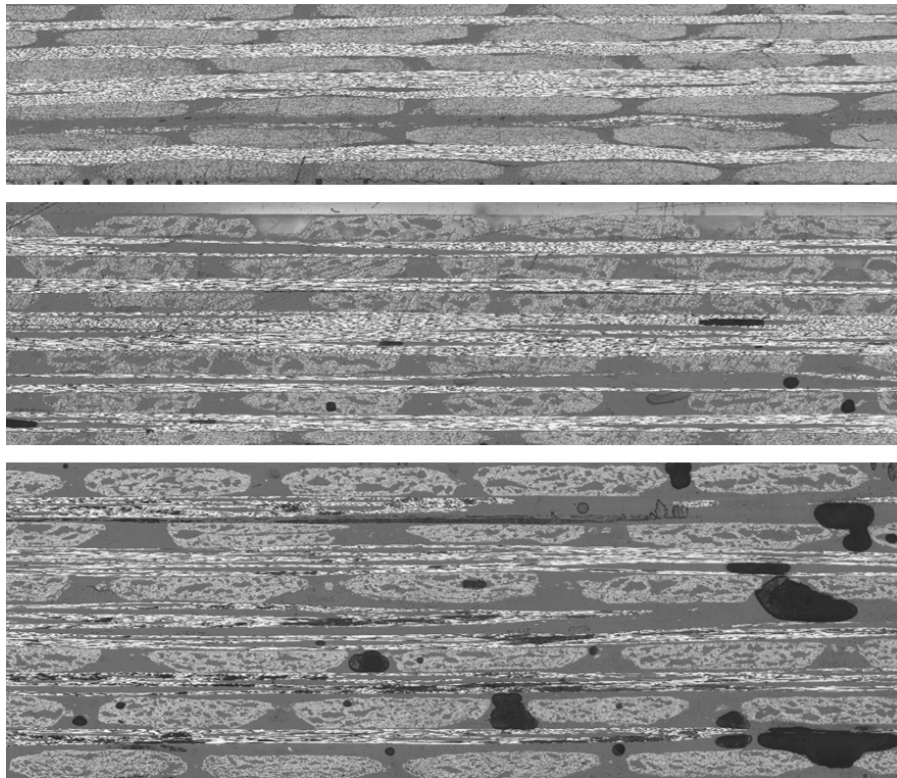


Abbildung 12-12 Schliffbild der 12 Lagen (4 mm) HPT320 (re)infiltrierten Proben. Von oben nach unten: Neufasergelege, oxidiertes und pyrolysiertes Gelege [18].

dern, bei denen die oxidierte Probe eine etwas schlechtere Infiltrationsqualität als das Neufasergelege aufzeigt. Eine Betrachtung der 4 mm quasiisotrop aufgebauten Probe zeigt sowohl bei der pyrolysierten wie auch bei der oxidierten Probe eine deutliche Reduktion des FVG sowie eine erhöhte Dicke. Der FVG der oxidierten Probe liegt dabei bei 42,5 % und der der pyrolysierte Probe bei 37 %. Hier konnte durch die Oxidation der originäre FVG nicht wiederhergestellt werden, was auch die Schliffbilder belegen. Das Material ist zu dick, um vollständig oxidiert zu werden und zeigt immer noch deutliche Fehlstellen nach der Reinfiltration.

Tabelle 12-6 Änderung der Dicke und des Faservolumengehaltes der HPT320 6 und 12 Lagen Gelege.

Material	Dicke /mm	Dickenänderung gegenüber vCF / %	FVG / %	Änderungen des FVG /%
HPT_vCF_2mm	2,01	-	51,8	-
HPT_500_30_Pyro_2mm	3,33	65,7	35	-32,7
HPT_500_30_Oxi_2mm	2,37	17,9	44,8	-13,5
HPT_vCF_4mm	4,08	-	52,4	-
HPT_500_30_Pyro_4mm	6,1	49,5	36,9	-31,5
HPT_500_30_Oxi_4mm	5,31	30,1	42,2	-22,2

Die Vermessung der Dicke liefert ein ähnliches Bild. Die reale Referenzprobendicke der nominellen 2 mm Proben beträgt 1,91 mm gemittelt über alle Messpunkte auf der Platte. Die Dicke der reinfiltrierte pyrolysierte Platte beträgt hingegen 3,33 mm und ist somit 74 % dicker als die Referenzplatte. Die reinfiltrierte, oxidierte Platte hingegen besitzt eine Plattendicke von 2,37 mm und ist somit 17,9 % dicker als die Referenzplatte. Dies erklärt den um etwa 14 % geringeren FVG der oxidierten Probe. Ein Vergleich der 4 mm Platten liefert ein ähnliches Bild. Die Referenzplatte ist exakt 4,0 mm dick. Nach der Pyrolyse ist diese Platte mit 6,1 mm 52 % dicker als die Referenzplatte. Die oxidierte Probe ist mit 5,31 mm aber auch immer noch 35 % dicker als seine Referenzplatte.

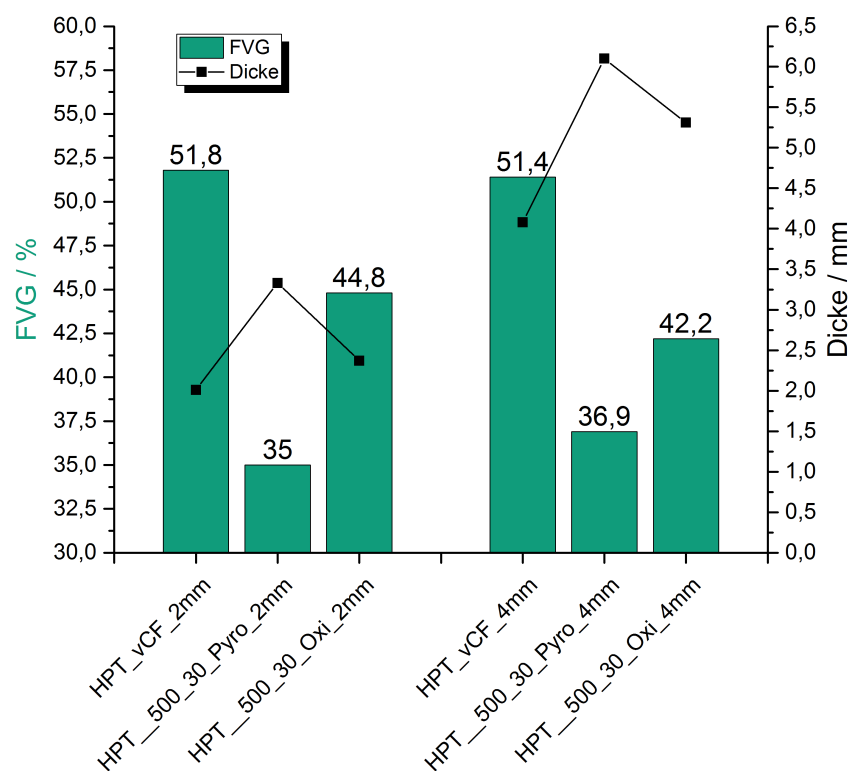


Abbildung 12-13 Veränderung der Dicke und des FVG der 6 und 12 lagigen Gelege.

Um die Menge der Koksrückstände zu überprüfen, wird eine TGA an den 2 mm und 4 mm pyrolysierten Gelegen durchgeführt. Dabei soll durch den Einsatz von synthetischer Luft die Oxidation der unreaktiven Pyrolysekoksablagerungen auf der Oberfläche bei hohen Temperaturen gezeigt werden.

Der Koksgehalt der beiden untersuchten Proben beträgt 4,98 % und 5,38 %, mit einem Maximum des Abbaus bei Temperaturen von 505,9 °C und 506,1 °C. Damit liegen die Werte auf dem Niveau für pyrolysierte Epoxidharzproben aus der Literatur [Meyer09, Meyer09 (Dr. Arbeit), Yang14]. Für das reine AH140/TC90 Harz wurde in Kapitel 9.3.2 ein Koksrückstand von 3,91 % berechnet, welcher leicht un-

ter dem Messwert der hier verwendeten Proben liegt. Somit ist ersichtlich, dass der Koksrückstand bei Reinharzen nicht zwangsläufig derselbe sein muss wie bei einem Composite. Ein Grund hierfür könnte jedoch vor allem die Probenentnahme sein. Der Koksgehalt ist, unter Einbeziehung der Erkenntnisse aus der Reinfiltration der Fasern auch als lagenabhängig anzusehen und auch innerhalb der Rovings nicht konstant.

Um weitere Aussagen über den Koksgehalt und den Unterschied der oxidierten und pyrolysierten Proben zu erhalten, werden AFM-Aufnahmen an der Oberfläche der thermisch behandelten Fasern durchgeführt. Es werden drei Bilder an jeweils drei Filamenten durchgeführt und die repräsentativen Bilder in Abbildung 12-14 zusammengefasst. Die pyrolysierte Faser weist eine gewellte Oberfläche und eine große Anzahl an Ablagerungen von Pyrolysekoks auf. Die Fibrillenstruktur der Faseroberfläche ist nicht erkennbar, während bei dem oxidierten Filament keine Ablagerungen des Pyrolysekoks erkennbar sind. Die gewellte Oberfläche der Faser ist vergleichbar zu der der entschlichteten Fasern. Die AFM-Aufnahmen der pyrolysierten Einzelfaser zeigen deutlich erkennbare, flächige Ablagerungen von Pyrolysekoks. Die Fibrillenstruktur ist vollständig von Koks überlagert und daher nur begrenzt erkennbar. Im Gegensatz dazu zeigt die oxidierte Konfiguration keine erkennbaren Koksrückstände mehr auf. Damit kann gezeigt werden, dass eine Pyrolysekoks Entfernung durch eine Oxidation möglich ist. In Pull-Out Versuchen an pyrolysierten und oxidierten Fasern konnte gezeigt werden, dass für Epoxide sowie auch Polyamid keine Verschlechterung der FMH ersichtlich ist. In Anbetracht der AFM-Bilder wird ersichtlich, dass eine Verbesserung der mechanischen Haftung durch eine erhöhte makroskopische Rauheit bei den pyrolysierten Proben und einer erhöhten mikroskopischen Reibung bei den oxidierten Proben einer der Gründe für die gute FMH sein kann.

12.2.2 Makromechanische Bewertung von HPT320 Gelegen

Wie in Kapitel 12.2 beschrieben ist das Ziel dieser Messreihe den Einfluss der veränderten Eigenschaften von recycelten Fasern auf die von Scherung dominierten und allgemeine Verbundeigenschaften zu untersuchen. Dafür werden die in Kapitel recycelten und reinfiltrierte Platten aus dem HPT 320 Gelege nach der Reinfiltration in entsprechende Probekörper zugeschnitten. Es sollten Versuche am kurzen Biegebalken (ILSS), Vierpunkt-Biegeversuch, Edge-Shear Test und durch die Schubrahmenprüfung durchgeführt werden. Anschließend folgt zum Vergleich eine Prüfung am makromechanischen Zugversuch.

Interlaminare Scherfestigkeitsprüfung (ILSS Test)

Für steife Materialien eignet sich der ILSS-Test für die Bestimmung der Schubfes-

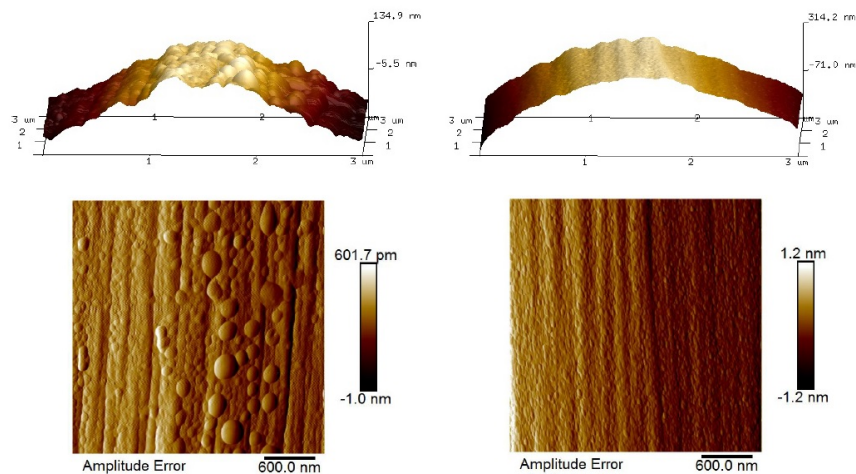


Abbildung 12-14 Rasterkraftmikroskop-Aufnahme der Carbonfaser des pyrolysierten (links) und oxidierten (rechts) HPT320 Geleges [18].

tigkeit sehr gut [162]. Die Durchführung der ILSS-Tests erfolgt an einer Universalprüfmaschine des Typs Z050 50kN der Firma Zwick GmbH & Co. KG. Gemäß der DIN EN ISO 14130 wurde der Abstand der Druckfinnen l , gemäß der Norm an die variable Dicke h der reinfiltrierte Proben angepasst. Nach der Norm ist ausschließlich reines Schubversagen für die Berechnung der interlaminaren Schubfestigkeit zugelassen. Dieses tritt dann ein, wenn die Probe in der Mitte Risse aufzeigt, welche auf einen Gradienten aus Zug- und Druckbelastung zurückzuführen sind. Defekte an der Ober- und Unterseite sowie eine zu starke plastische Verformung sind nicht auswertbar. Aus den gültigen Versuchen werden die Mittelwerte und Standardabweichungen ermittelt. Dies sind in Abbildung 12-15 ersichtlich.

Die Referenzmessung am Neufasergelege zeigt eine scheinbare interlaminare Scherfestigkeit von $50,6 \text{ MPa} \pm 1,8 \text{ MPa}$, während hingegen die pyrolysierte Probe nur noch eine Festigkeit von $38,5 \text{ MPa} \pm 0,7 \text{ MPa}$ besitzt. Dies entspricht einer Reduktion von 24 %. Die oxidierte Probe besitzt eine Festigkeit von $47,1 \text{ MPa} \pm 2,7 \text{ MPa}$, was einer Reduktion von 7 % entspricht. Somit haben beide thermisch behandelten Proben eine reduzierte Festigkeit. Die Prüfung an der verkoksten Proben führt hierbei zu deutlich schlechteren Kennwerten im Vergleich zur oxidativ gereinigten Probe. Für die Neufaserprobe werden 16/20 Proben für den Mittelwert und die Standardabweichung genutzt, während hingegen beim pyrolysierten Material nur 4/10 und beim oxidierten 10/10 Proben gültig ausgewertet werden konnten.

Da hier die Schubfestigkeit betrachtet wird haben Poren und Materialfehler einen sehr großen Einfluss auf die Messung und das Ergebnis. Die Festigkeit wird berechnet sobald ein Materialversagen im Material und somit ein Abfall der Kraft beobachtet werden kann. Befinden sich Fehler im Material wird die Spannungs-konzentrationen an diesen Stellen erhöht und ein kritisches Wachstum von Rissen

beschleunigt. Somit könnte die Reduktion auch gänzlich durch die Herstellung bedingt sein und nicht auf die FMH zurückzuführen sein.

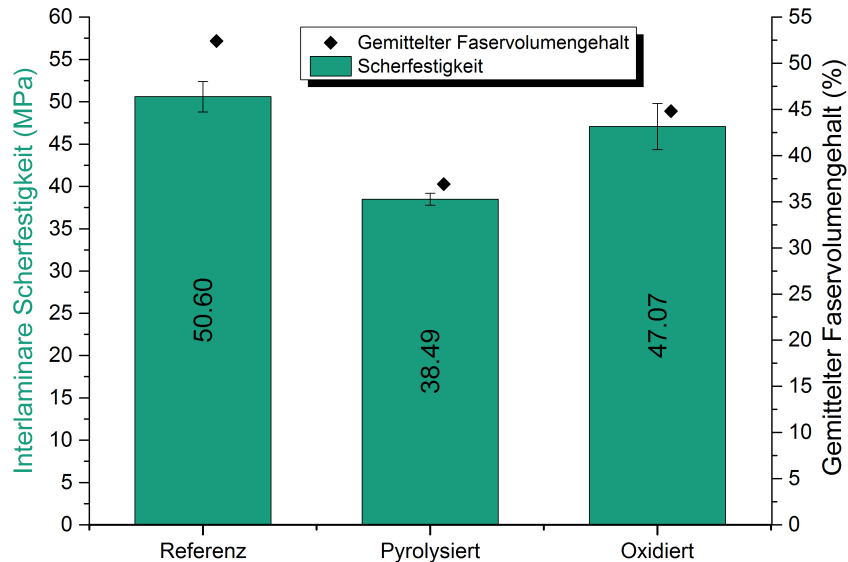


Abbildung 12-15 Interlaminare Scherfestigkeit und gemessener, gemittelter Faservolumengehalt der Referenzprobe, der pyrolysierten und oxidierten Probe.

Eine Herausforderung bei der Analyse der Kennwerte nach den thermischen Prozessen ist der abweichende Faservolumengehalt der Prüfkörper. Dessen Einfluss auf den ILSS-Test wurde in der Literatur bereits für ausgewählte Faser-Matrix-Kombinationen untersucht. Rajulu et al. [?] testeten Glasfasern in einer Epoxidmatrix. Dabei wurde bei einer Erhöhung des Faservolumengehaltes von 10 % auf 20 % eine merkliche Steigerung der Scherfestigkeit um 50 % erreicht. Weitere Erhöhungen des Faseranteils führten jedoch zu keiner merklichen Verbesserung der Performance. Lee et al. [163] untersuchten den Faservolumengehalt mit Glasfasern in einer Epoxidmatrix, wobei die Scherfestigkeit bei einer Erhöhung des Faservolumengehaltes von 44 % auf 55 %, von 48,3 MPa auf 42,7 MPa sank. Botelho et al. [164] ermittelten Scherfestigkeiten von unidirektionalen Kohlenstofffasergelegen in Abhängigkeit des Faservolumengehalts von 28,5 MPa (FVG=40 %), 25,4 MPa (FVG=50 %) und 27,3 MPa (FVG=60 %) für PA6 sowie 22,0 MPa (FVG=40 %), 25,5 MPa (FVG=50 %) und 27,8 MPa (FVG=60 %) für PA6.6 als Matrixmaterial. Dhakate et al. [165] untersuchten unbehandelte Kohlenstofffasern in einer Epoxymatrix, wobei ILSS-Kennwerte von 25 MPa (FVG=30 %), 30 MPa (FVG=40 %), 27 MPa (FVG=50 %) und 22 MPa (FVG=60 %) resultierten. Die dargelegte Literatur zeigt also, dass keine allgemeingültige Korrelation des FVG zur Scherfestigkeit existiert. Aus diesem Grund werden die Messungen in diesem Kapitel nicht auf einen FVG normiert. Es ist jedoch ersichtlich, dass die in dieser Arbeit ermittelten

Kennwerte eine eindeutige Tendenz mit dem vorhandenen Faseranteil aufzeigen (siehe Abbildung 12-15).

Edge-Shear Test

Der Edge-Shear Test ist eine neue Möglichkeit zur Bestimmung von scherdominierten Kennwerten. Die entsprechende Prüfvorrichtung ist am KIT zum entsprechenden Test entwickelt worden [161] und wird als vergleichendes Verfahren in diese Arbeit mit integriert.

Um den Einfluss der Dicke und der möglichen Verwendung von Aluminiumaufleimern zu überprüfen, werden Versuche an 2 mm dicken Proben mit Aluminiumaufleimern und an 4 mm dicken Proben ohne Aufleimer durchgeführt. Anschließend werden diese Proben in der Anlage geprüft und die interlaminare Scherfestigkeit errechnet. Das Ergebnis ist, dass alle Proben in der Mittelebene des Laminates durch Scherung gebrochen sind und eine Berechnung der interlaminaren Scherfestigkeit somit unabhängig von der Dicke und Aufleimern möglich ist (siehe Abbildung 12-16). Es ist kein Anzeichen von Druckversagen zu beobachten, was auf ausreichend dünne Proben schließen lässt. Des Weiteren sind bei den Vorversuchen unterschiedliche Kurvenverläufe zwischen den 2 mm und 4 mm Proben zu sehen. Die 2 mm Proben zeigen einen abgerundeten Kraftabfall, was auf ein duktileres Materialversagen schließen lässt, zusätzlich ist die Maximalkraft geringer und die Standardabweichung größer als bei den 4 mm Proben. Diese Erhöhung kann durch das Verkannten der Aufleimer erklärt werden. Um dies in Zukunft zu vermeiden, werden die Aufleimer vor und nicht nach dem Zuschnitte aufgebraucht und mit zugesägt. Aufgrund dieser Unterschiede wird beschlossen, die Prüfungen an den Proben sowohl in der dünnen wie auch in der dickeren (4 mm) Konfiguration durchzuführen.

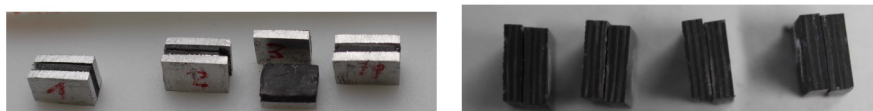


Abbildung 12-16 Getestete Proben aus den Voruntersuchungen zum Einfluss der Aluminiumaufleimer in der 2 mm Variante (links) und der 4 mm Variante (rechts) [18].

Die Auswertung der Schubfestigkeit und -steifigkeit ist in Abbildung 12-17 dargestellt. Durch die unterschiedlichen Aufbauten der 2 mm und 4 mm Proben und den Unterschied im Aufbau (unidirektional und 0/90) werden die drei Zustände: Referenz, pyrolysiert und oxidiert separat voneinander betrachtet. Für die Steifigkeit konnte keine automatisierte Auswertung genutzt werden, da es für die Edge-Shear Test keine Prüfnorm gibt. Aus diesem Grund wurde die erste Ableitung auf einen konstanten Messbereich überprüft und für einen Bereiche von 0,1 mm als Δ_l ausgewertet. Die Scherfestigkeiten der unidirektionalen Aufbauten mit einer Dicke von 2 mm bis 3,3 mm liegen bei $38,2 \text{ MPa} \pm 4,6 \text{ MPa}$ für die Referenzkonfiguration, für die pyrolysierten Proben bei $29,1 \text{ MPa} \pm 1,3 \text{ MPa}$, oder 76,2 % der Referenz sowie

für die oxidierten Prüfkörper bei $35,8 \text{ MPa} \pm 2,8 \text{ MPa}$, was $93,6 \%$ der Referenzfestigkeit entspricht. Die Standardabweichung ist bei allen drei Proben als ausreichen klein anzusehen und lässt keine weiteren Schlüsse zu. Der Wert der pyrolysierten Probe sinkt somit um etwa 25% gegenüber der Referenz und erhöht sich anschließend wieder auf 93% der Festigkeit. Dies ist ein identisches Resultat zum ILSS-Test und belegt die These der reduzierten Festigkeit durch den erhöhten Koksanteil. Auch beim ILSS Test ist eine Erhöhung auf 93% der Referenz zu beobachten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass für beide Verfahren das Material durch reine Schubspannungen versagt. Die Steifigkeit sollte eine Aussage bezüglich der Anbindung liefern, während die Festigkeit vom Koks und den Fehlstellen beeinflusst wird. Das Schubmodul für die Referenzfasern liegt bei $1635,3 \pm 100,3 \text{ MPa}$, das der pyrolysierten bei $1640 \pm 49,1 \text{ MPa}$ und die oxidierten Prüfkörper bei $1585 \text{ MPa} \pm 136,6$. Somit ist der Modul bei den pyrolysierten Fasern nahezu unverändert und auch bei der oxidierten Faser ist der Wert nahe an der Referenz, weshalb hier keine Degradation der FMH festgestellt werden kann.

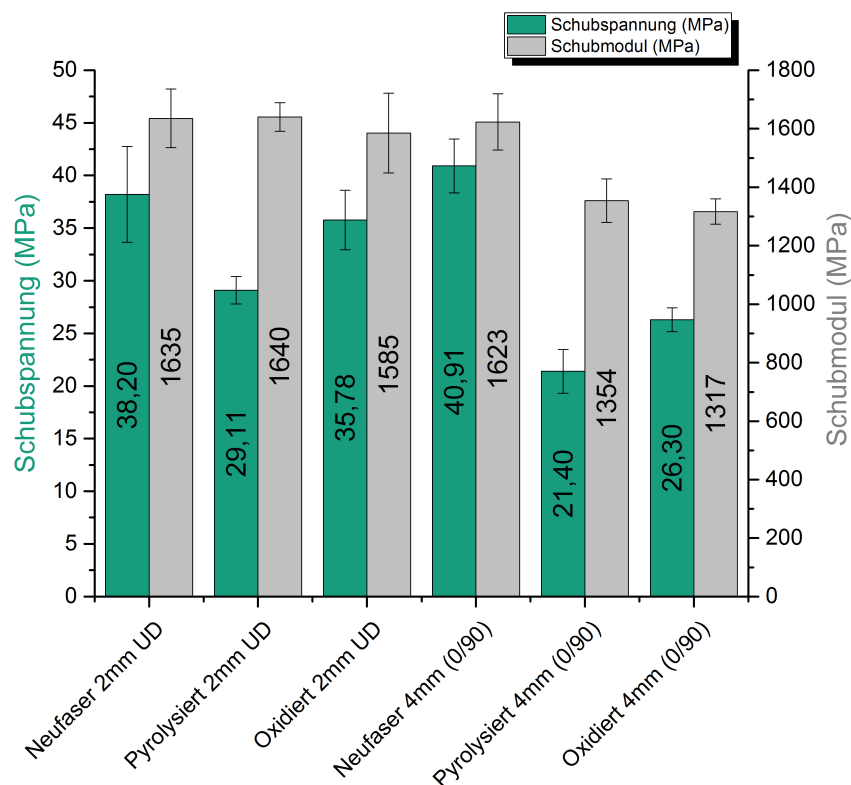


Abbildung 12-17 Schubspannung der Neufaserproben in 2 und 4 mm sowie der entsprechend reinfiltrierten, thermisch behandelten Varianten, mit Edge-Shear Test bestimmt.

Die Auswertung der Messwerte der bidirektionalen 0/90-Aufbauten mit 4 mm bis 6,1 mm ist ebenfalls in Abbildung 12-17 dargestellt und fallen leicht unterschiedlich zu den unidirektionalen Versuchen aus. Für diesen Aufbau beträgt die Festig-

keit der Referenz $40,9 \text{ MPa} \pm 2,6 \text{ MPa}$, während die pyrolysierten Prüfkörper lediglich $21,4 \text{ MPa} \pm 2,1 \text{ MPa}$ (52,3 % der Referenz) und die oxidierten Proben $26,3 \text{ MPa} \pm 1,1 \text{ MPa}$ (64,3 %) erreichten. Bei diesen wird also die Festigkeit der pyrolysierten Probe deutlich stärker reduziert als mit den unidirektionalen Fasern und auch nach der Oxidation ist die Festigkeit lediglich bei 63 % der Referenzfestigkeit. Ein Grund hierfür ist der auch in der oxidierten Probe immer noch geringeren Faservolumengehalt von nur noch 42 % gegenüber 54 % des Referenzmaterials. Hier ist eine eindeutige Korrelation des FVG zu der Festigkeit ersichtlich. Bei den unidirektionalen Aufbauten spiegelt die Veränderung in der Festigkeit sehr genau den FVG wieder und auch bei den 0/90-Aufbauten bestätigt sich dieser Trend. Ein höherer Matrixanteil im Volumen der Probe bedeutet ebenfalls, dass der Matrixanteil in der hoch belasteten Mittelebene des Laminats hoch ist und eine Spannungsüberhöhung dort ein Matrixversagen hervorruft. Die Schubsteifigkeit hingegen ist im Falle der 2 mm Proben unabhängig von FVG und zeigt auch bei einem reduzierten Faseranteil dieselbe Steifigkeit. Für die quasiisotropen Platten ergibt sich eine Referenzsteifigkeit von $1623 \text{ MPa} \pm 96,3 \text{ MPa}$, für die pyrolysierten Prüfkörper $1354,2 \text{ MPa} \pm 74,3 \text{ MPa}$ (83,4 % des Referenzmoduls) und für die oxidierte Konfiguration wurden $1316,8 \text{ MPa} \pm 43,5 \text{ MPa}$, (81,1 %) erzielt. Die Steifigkeiten liegen in beiden thermisch behandelten Konfigurationen unterhalb der des Referenzmaterials, somit kann von keiner Unabhängigkeit des Faservolumengehaltes gesprochen werden. Zwei Gründe für das unterschiedliche Materialverhalten können zum einen die dickeren Proben im Falle des quasiisotropen Aufbaues sein sowie zum anderen der veränderte Lagenaufbau.

Wie in Abbildung 12-17 zu sehen ist, gibt es sowohl einen Einfluss der Dicke, wie auch des damit einhergehenden Faservolumengehaltes. Im Falle der unidirektional (2 mm) behandelten Proben ist keine Reduktion der Steifigkeit ersichtlich. Für den bidirektionalen Aufbau ist sowohl in der Festigkeit, sowie in der Steifigkeit eine Degradation der Eigenschaften durch die thermische Behandlung ersichtlich. Es ist eine Tendenz erkennbar, dass die Oxidation die Schubfestigkeit verbessert und sogar auf Neufaserniveau liegen kann. Somit kann auch durch den Edge-Shear Test nicht bestätigt werden, dass die FMH durch die thermische Behandlung leidet.

Schubrahmenprüfung

Als weiteres Verfahren zur Bewertung der FMH wird die Schubrahmenprüfung nach DIN SPEC 4885 angewendet. Hierbei werden Zugkräfte über eine rautenförmige Probenaufnahme in Scherspannungen umgewandelt und eine Bestimmung der Schubfestigkeit und Schubsteifigkeit ermöglicht. Um die Deformation des Probekörpers aufzunehmen werden Dehnungsmessstreifen (DMS) auf die Oberfläche geklebt. Durch den, für die Herstellung benötigten, VARI-Aufbau ist es nicht vermeidbar, dass die Oberfläche der gefertigten Probekörper starke Wellen durch das

ineinander gleiten der unidirektionalen Fasern aufzeigt. Somit ist nur eine einseitige Aufbringung der DMS, auf der glatten Unterseite der Probe möglich. Aus diesem Grund kann das Ausbeulen der Proben während des Tests nicht gemessen und somit nicht in die Berechnung integriert werden. Für einen gültigen Test müssen laut Norm mindestens fünf Prüfkörper gültig sein. Somit müssen aufgrund der Größe des Prüfkörpers für jeden Parameter zwei Platte hergestellt, pyrolysiert und/oder oxidiert und reinfiltiert werden. Es ist zu beachten, dass die oxidierten und pyrolysierten Platten mit etwa 5,3 und 6,1 mm Dicke, deutlich dicker sind als es die Norm zulässt. Somit ist eine normgerechte Prüfung nicht möglich gewesen und es wird in Anlehnung an die Norm geprüft.

Alle Prüfungen sind durch eine hohe Dehnung von etwa 10 % gekennzeichnet. In der am IGCV vorhandenen Messapparatur ist ein maximaler Traversenweg von 23 mm möglich, was dazu führt, dass für das Referenzgelege (Neufaser) und das oxidierte Gelege auch nach dieser Deformation kein Kraftabfall, und somit kein Versagen der Proben ersichtlich ist. Eine Bestimmung der Schubfestigkeit ist somit nicht möglich. Das pyrolysierte Gelege hingegen zeigt, zwischen 8 % und 9 % einen eindeutigen Kraftabfall, welcher auch durch Risse in der Platte als Versagen der Probe belegt werden kann. Der Unterschied einer geprüften pyrolysierten und oxidierten Probe ist in Abbildung 12-18 dargestellt.

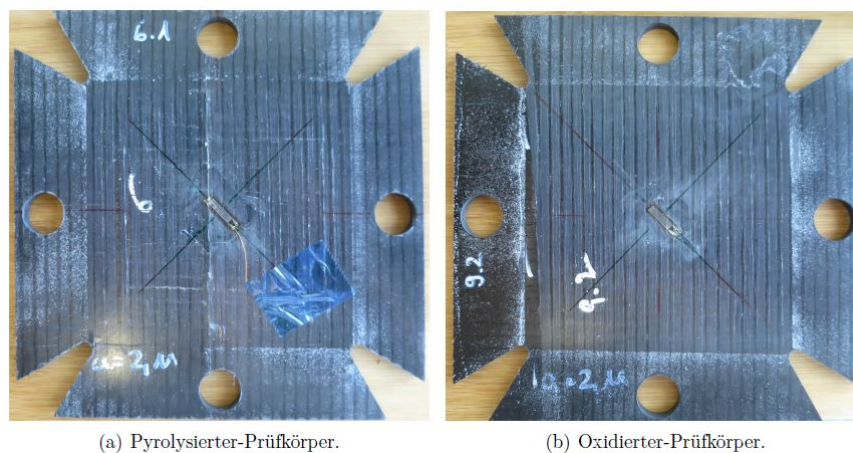


Abbildung 12-18 Getestete Proben im Schubrahmentest. Probe a) zeigt die pyrolysierte und reinfiltierte Probe. Probe b) die oxidierte Probe. In der Mittelachse der Proben ist im Falle der pyrolysierten Probe ein Grenzflächenversagen der Probe ersichtlich [18].

Aufgrund der nicht normgerechten Plattendicke und des fehlenden Versagens der Referenz- und oxidierten Gelege ist eine Auswertung des Versuches schwierig. Dennoch wird eine Betrachtung der Schubsteifigkeit anhand eines definierten Schubsteifigkeitskriterium vorgenommen. Für die Berechnung der Schubsteifigkeit werden normgerecht die zugehörigen gemessenen Kräfte im Dehnungsintervall zwischen 0,1 % bis 0,5 % für die Berechnung herangezogen. Da es kein klares Versagen bei den

Neufasergelegen und Oxidationsgelegen gibt, wird als Schubfestigkeit die Festigkeit bei 5 % Dehnung ermittelt und als Kriterium für die Bewertung genutzt. Dieses Verfahren stammt aus dem Vorgehen einer Airbus internen Prüfnorm (ASD-STAN PREN 6031) [166] und aus der DIN beim 45°-Zugversuch für hohe Dehnungen (DIN 65466) [167]. Exemplarisch sind in Abbildung 12-19 die Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Neufasergeleges und des Pyrolysegeleges abgebildet.

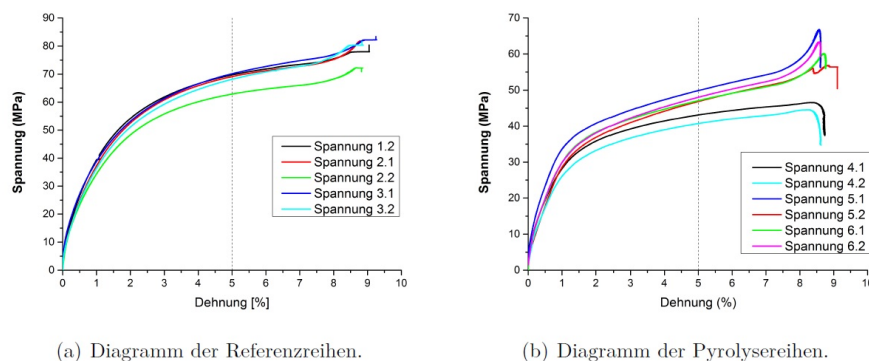


Abbildung 12-19 Spannungs-Dehnungs-Diagramm für die Referenzreihen und Pyrolyse-Reihen im Schubrahmenversuch. Die gestrichelte Linie symbolisiert die 5 % Dehnungsgrenze für die Berechnung der Festigkeit [18].

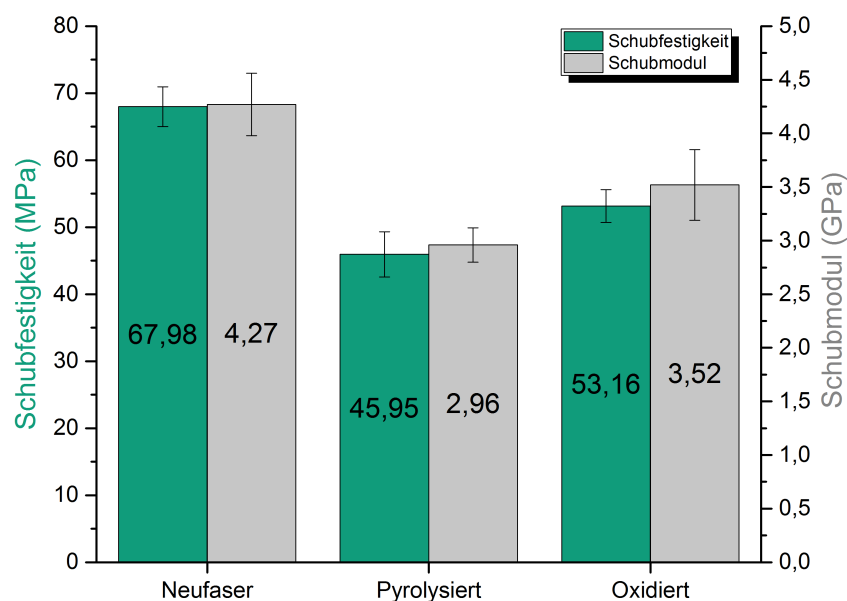


Abbildung 12-20 Schubfestigkeit und -steifigkeit der Neufaserprobe, der pyrolysierten und oxidierten Probe, ermittelt im Schubrahmenversuch.

Aus den gemessenen Werten ergibt sich eine Schubfestigkeit von $68 \text{ MPa} \pm 3 \text{ MPa}$ für das Referenzgelege, eine Festigkeit von $45,9 \text{ MPa} \pm 3,4 \text{ MPa}$ für das pyrolysierte Gelege und ein Wert von $53,2 \text{ MPa} \pm 2,4 \text{ MPa}$ für das oxidierte Gelege. Dies entspricht einer Reduktion um 33,4% durch die Pyrolyse und eine Reduktion von

21,8 % durch die Oxidation gegenüber der Referenz. Somit zeigt sich für die Festigkeiten ein ähnlicher Trend wie auch bei den anderen Messverfahren auch wenn der oxidierte Kennwert nicht so hoch ist, wie der des Neufasergeleges. Dies kann durch die 20 % erhöhte Dicke und das Vorhandensein von Poren erklärt werden, die das Deformationsverhalten der Probe negativ beeinflussen. Des Weiteren können, wie auf den Schliffbildern ersichtlich, Harzkanäle und Matrixanhäufungen die Deformation der Probe verändern und somit zu einer geringeren Kraft bei einer Dehnung von 5 % führen. Für den Schubmodul ergibt sich für das Neufasergelege ein Wert von $4,3 \text{ GPa} \pm 0,3 \text{ GPa}$, für das pyrolysierte Gewebe $3 \text{ GPa} \pm 0,2 \text{ GPa}$ und für das oxidierte Gewebe $3,5 \text{ GPa} \pm 0,3 \text{ GPa}$. Somit zeigt das Material das gleiche Verhalten für die Festigkeit wie für die Steifigkeit und somit ein anderes als die 2 mm Proben beim Edge-Shear Test. Werden diese Werte normiert, so zeigen alle drei Materialien annäherungsweise die gleiche Performance (siehe Tabelle 12-7). Jedoch gibt es keine Literatur die diese Linearität beweist. Unter der Randbedingung, dass die Kennwerte linear mit der Voigt-Regel abhängig vom FVG sind hat die thermische Behandlung somit keinen Einfluss auf die makroskopisch bestimmte FMH. Durch das Fehlen des rückseitigen DMS konnte parallel zur Messung keine Beuluntersuchung durchgeführt werden, was ein weiteres Fehlerpotential ermöglicht.

Tabelle 12-7 Gegenüberstellung der Schubfestigkeit und -steifigkeit im Schubrahmentest sowie auf 40 Vol.-% normierte Kennwerte.

Material / %	Schubfestigkeit / MPa	Schubsteifigkeit / GPa	FVG	Normierte Schub- festigkeit / MPa	Normierte Schub- steifigkeit / GPa
HPT_vCF_4mm	67,98	4,27	52,4	51,91	3,26
HPT_500_30_Pyro_4mm	45,95	2,96	36,9	49,81	3,21
HPT_500_30_Oxi_4mm	53,16	3,52	42,2	50,39	3,33

Vierpunkt-Biegeversuch

Alle Prüfkörper werden nach der DIN EN ISO 14125 getestet. Um eine normgerechte Prüfung durchführen zu können wurden die Stützweiten und Probenlänge an die reale Dicke der Proben angepasst. Die Durchführung der Biegeversuche erfolgt an einer Universalprüfmaschine des Typs Z050 50kN der Firma Zwick GmbH & Co. KG.

Analog zum ILSS-Test muss beim Biegeversuch zwischen erlaubter und unerlaubter Prüfung unterschieden werden. Dabei sind alle Versagensfälle durch Zug- und Druckspannungen im Verbundwerkstoff sind zulässig, während der Einfluss von Scherspannungen nicht zulässig ist. Bei der Prüfung der Referenz und der zwei thermisch behandelten Fasern trat zu 100 % ein Versagen durch Zug- und/oder Druckspannungen auf, weshalb alle getesteten Proben für die Auswertung verwendet werden konnten. In Abbildung 12-21 ist die Auswertung der Biegefestigkeit und des Biegemoduls als Mittelwert mit Standardabweichung ersichtlich.

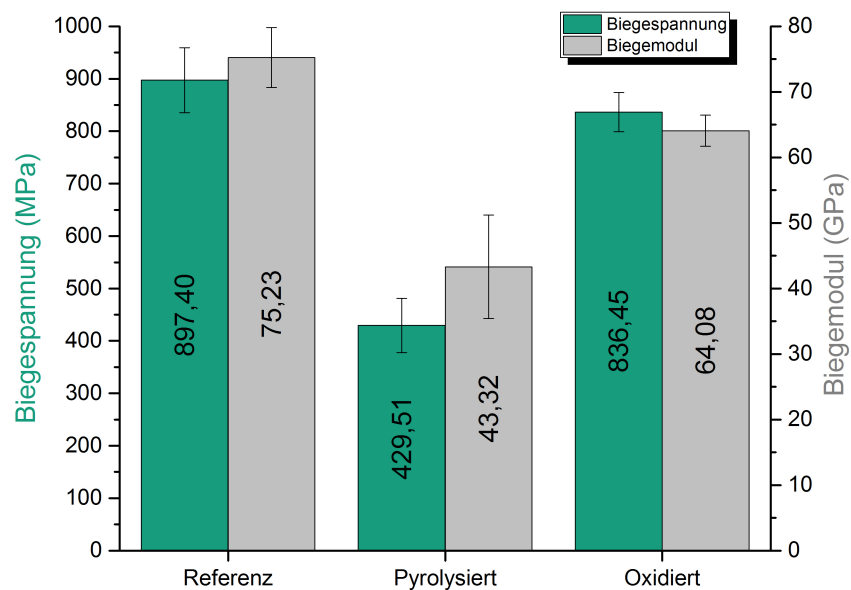


Abbildung 12-21 Biegefestigkeit und -steifigkeit der Neufaserprobe, der pyrolysierten und oxidierten Probe, ermittelt im Vierpunktbiegeversuch.

Die Biegefestigkeit der Neufasergelege beträgt $897,4 \text{ MPa} \pm 61,9 \text{ MPa}$, die des pyrolysierten Geleges $429,5 \text{ MPa} \pm 51,9 \text{ MPa}$ und die des oxidierten Geleges $836,5 \text{ MPa} \pm 37,1$. Dies entspricht einem Wert von 47,9 % des Neufaserkennwertes für die pyrolysierte Probe und einen Wert von 93,2 % für die oxidierte Probe. Durch die Pyrolyse wird die Festigkeit und Steifigkeit massiv reduziert, aber anschließend durch die Oxidation wieder angehoben. Ein Grund kann hier die Schwankung im Faservolumengehalt sein. Im Unterschied zu der ILSS-Prüfung kann bei der Biegeprüfung eine Normierung der Kennwerte auf den FVG durchgeführt werden. Die pyrolysierten Proben besitzt einen FVG von 35,1 %, während hingegen die Neufasergelege einen Wert von 52 % haben. Dies entspricht einer Reduktion von 32 %. Da hier die Kraft und Spannung linear mit dem Anteil der tragenden Fasern erhöht wird, kann eine Normierung ebenfalls linear durchgeführt werden. Somit sollten die pyrolysierte Platte auf eine theoretische Biegefestigkeit von 569 MPa und auf eine theoretische Biegesteifigkeit von 57,4 GPa kommen. Die tatsächlichen Werte sind deutlich darunter, was auf eine Schwächung des Verbundwerkstoffes durch Poren, Koks und Harzanhäufungen zurückführen lässt. Die oxidierten Proben haben einen Faservolumengehalt von 44,8 % und besitzen somit eine normierte Biegefestigkeit von 970 MPa und eine Biegesteifigkeit von 74 GPa, was den Neufaserkennwerten entspricht. Eine Schädigung durch die thermische Behandlung kann somit auch bei diesen Proben nicht beobachtet werden.

12.2.3 Vergleich der makroskopischen Kennwerte und Abgleich zu mikroskopischen Kennwerten

Abschließend werden die ermittelten makroskopischen Kennwerte mit den mikroskopischen Kennwerten der Einzelfaser verglichen. Abbildung 12-22 zeigt die Einzelfaserkennwerte die am FAVIMAT+ an 20 Filamenten an unterschiedlichen Positionen der Platte ermittelt wurden. Gegenüber der Neufaser sinkt die Einzelfaserfestigkeit um etwa 8-12 % ab, die Steifigkeit sinkt um etwa 4-5 %.

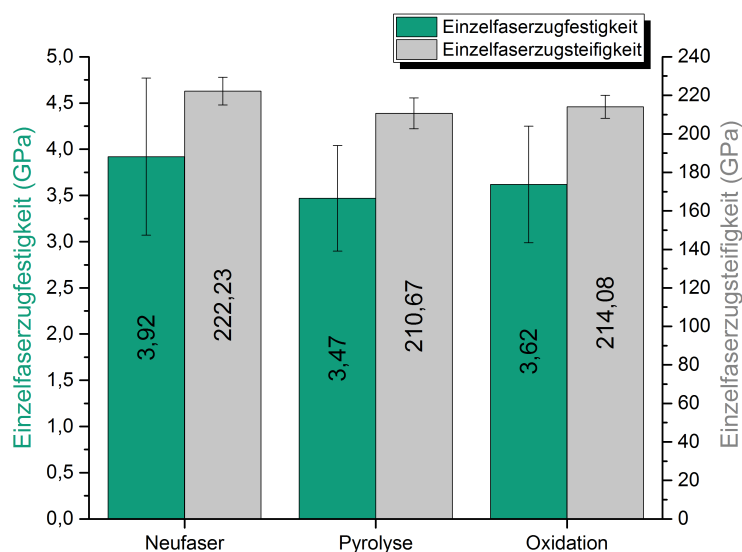


Abbildung 12-22 Zugfestigkeit und Zugsteifigkeit der Einzelfaser des HPT320 Gelege. Getestet an 20 Filamenten im FAVIMAT+.

Im Folgenden sind die Kennwerte aller makromechanischer Prüfverfahren nochmals gegeneinander dargestellt. Es wird eine Unterscheidung der relativen Kennwerte der pyrolysierten Platten und der oxidierten Platten vorgenommen. Dabei ist zu beachten, dass die Neufasergelege einen Faservolumengehalt von 52,4 % besitzen, die pyrolysierten 36,9 % und die oxidierten 44,8 %.

Wie aus Abbildung 12-23 und 12-24 erkennbar ist, nimmt die Biegefestigkeit bei der pyrolysierten Probe dramatisch ab (-53 %), erholt sich aber durch die Oxidation wieder. In Anbetracht des Unterschiedes im FVG, kann sogar postuliert werden, dass bei der recycelten Platte keinerlei Einbußen in der Festigkeit ersichtlich ist. Zum selben Schluss führen die Ergebnisse der Steifigkeitsbetrachtung für die Biegung. Auch hier kann durch die Oxidation und durch die Betrachtung des FVG-Unterschiedes von Kennwerten auf Neufaserniveau ausgegangen werden. Die Proben sind durch ein Zugversagen zerstört worden, wodurch ersichtlich ist, dass die Faser-Matrix Anbindung scheinbar intakt ist und auch die Eigenschaften der Faser im vollen Umfang genutzt werden können.

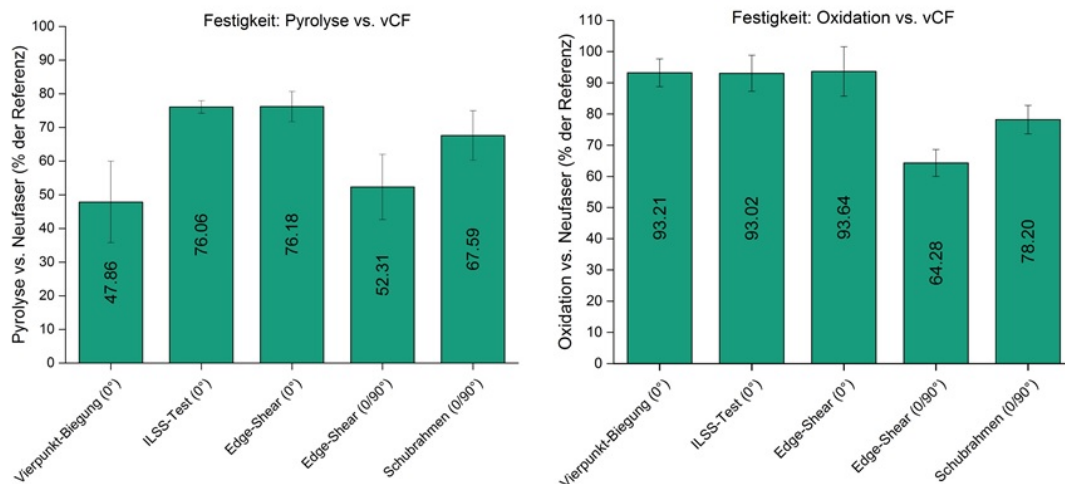


Abbildung 12-23 Festigkeitskennwerte des Biegeversuches, des ILSS-Tests, des Edge-Shear Tests und des Schubrahmentests im Vergleich.

Die Betrachtung der interlaminaren Scherfestigkeit führt zu einem ähnlichen Schluss. Auch hier wird nach der Oxidation wieder ein Kennwert von $>93\%$ des Neufaserkennwertes erreicht. Der Abfall durch die Pyrolyse erscheint hierbei nicht so groß wie bei den Biegeproben. Ein Aussage über die Steifigkeit ist beim ILSS-Test nicht möglich. Aufgrund des spröden Materialverhaltens des EP ist eine Prüfung durch den ILSS-Test aber generell möglich gewesen.

Der Edge-Shear Test liefert leicht unterschiedliche Resultate, wenn auch die gleiche Tendenz, auch hier werden die Festigkeiten nach der Oxidation nochmals deutlich erhöht. Die Prüfung der dünnen, unidirektionalen Proben zeigt hier deutlich höhere Werte, welche auch mit dem ILSS Test und dem Ergebnis des Schubrahmentests übereinstimmen. Bei der dicken quasisotropen Platte sind die Werte geringer, was für die oxidierte Probe am immer noch geringeren FVG liegen kann. Wie im Kapitel 12.2.2 diskutiert, ist es bisher nicht bekannt, ob die Dicke der Probe, die Aufleimer oder der Aufbau einen größeren Einfluss auf die Kennwerte hat. Die dünne Platte zeigt nach dem Edge-Shear Test ebenfalls 93% der Festigkeit der Neufaser was in sehr guter Übereinstimmung mit dem ILSS und Vierpunktbiegeversuch liegt. Auch der FVG ist für diese Proben gleich, weshalb hier eine hier von einer Vergleichbarkeit der Messverfahren ausgegangen werden kann. Für die Steifigkeit liefert vor allem die dünne Platte durch den Edge-Shear Test unerwartete Messwerte. Würden die Kennwerte der Platte durch den Faservolumengehalt normiert, so stiegen diese nochmals um 22% (4 mm oxidierte Platte) und 32% (2 mm pyrolysierte Platte) und würden für beide Behandlungen den Wert der Referenz erreichen bzw. im Falle der dünnen Probe die Referenz sogar übersteigen.

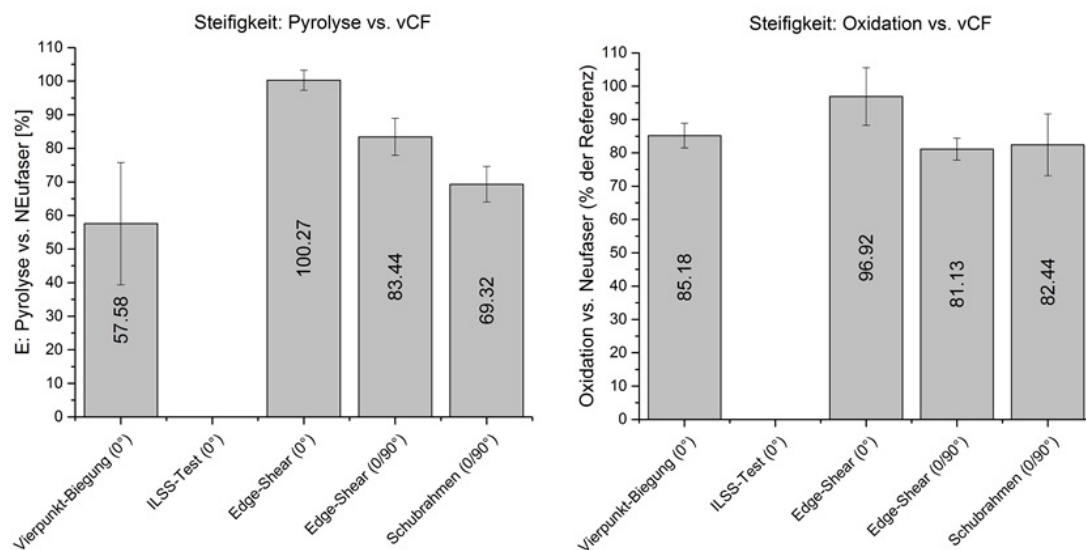


Abbildung 12-24 Steifigkeitskennwerte des Biegeversuches, des ILSS-Tests, des Edge-Shear Tests und des Schubrahmentests im Vergleich.

Der Schubrahmentest zeigt für die pyrolysierte Platte eine Festigkeit von 67 % und eine Steifigkeit von 69 %. Durch die Oxidation erhöhen sich diese Werte auf 78 % und 82 % (ohne eine Normierung des FVG). Somit ist die Tendenz der Werte etwas geringer als beim dünnen Edge-Shear oder dem ILSS Test, aber höher als beim Vierpunkt-Biegeversuch. Unter der Annahme dass eine Anpassung der Werte durch den FVG zulässig ist würde sich das selbe Resultat wie bei den anderen Test ergeben. Dieses Resultat ist auch für die Betrachtung der Steifigkeiten zulässig, bei denen sich der Schubrahmen ähnlich dem Edge-Shear Test verhält.

Generell ist erkennbar, dass sich bei den dicken Proben geringere mechanische Kennwerte als bei den dünneren Proben ergeben. Der Biegeversuch leidet am stärksten unter dem Vorhandensein von Koks und der Störung des Krafteintrages. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass beim Biegeversuch ein größeres Volumen getestet wird und auch volumetrische Effekte wie Poren, Harzkanäle etc. einen großen Einfluss haben können. Beim Edge-Shear, Schubrahmen und ILSS-Test wird versucht nur die Mittellage zu beanspruchen und nach der maximaler Schublast einen Kennwerte zu ermitteln. In Anbetracht der Degradation der Einzelfaserfestigkeit um 8-12 % kann behauptet werden dass für den Biegeversuch, den ILSS und den Edge-Shear Test nach der Oxidation wieder Kennwerte auf Neufaserniveau erreicht werden. Die gemessene Degradation der Kennwerte ist somit maßgeblich auf Dickschwankungen, einen reduzierten FVG, Poren und Fasermisorientierungen zurückzuführen, nicht aber auf die thermische Behandlung. Somit konnte eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit abschließend geklärt werden.

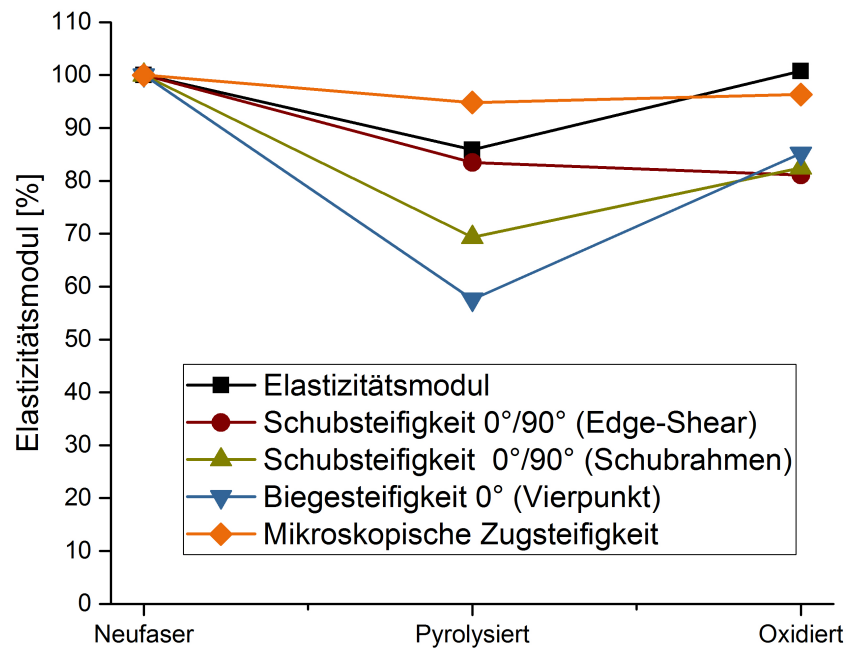


Abbildung 12-25 Darstellung der Steifigkeiten aller Tests für die drei untersuchten Zustände in einem Schaubild.

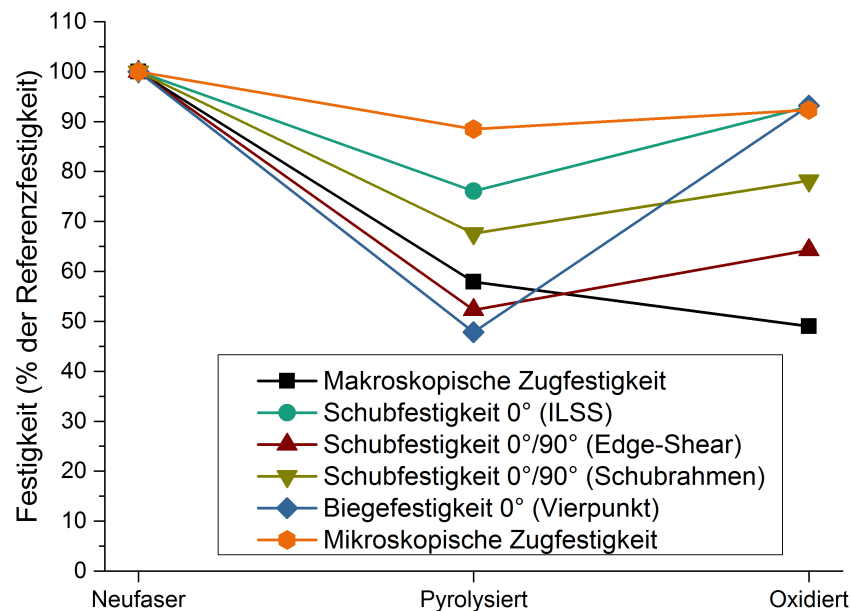


Abbildung 12-26 Darstellung der Festigkeiten aller Tests für die drei untersuchten Zustände in einem Schaubild.

Zusammenfassung

- Es wurden makroskopische Tests zur Bewertung der Faser-Matrix durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass die dominierenden Einflussgrößen Poren, Dicken- und Faservolumengehaltsschwankungen und Fasermisorientierungen sind, nicht aber die Faser-Matrix Haftung.
- Bei der Reinfiltration kam es zu Fließkanälen innerhalb der Rovings und somit zu einer Zunahme des Probenvolumen.
- Ein nachteiliger Effekt eines zu hohen Koksgehaltes sowie eine quantitative makroskopische Messung des Kokses durch den Drapetest konnte nachgewiesen werden.
- Die Vierpunkt-Biegeprüfung liefert eine direkte Aussage über die maximalen Biegespannungen der Prüfkörper. Damit wird jedoch nur indirekt eine Aussage über die Faser-Matrix-Anbindung getroffen, da in einem Verbundwerkstoff eine komplizierte Verteilung der Spannungen zwischen der Polymermatrix und den Verstärkungsfasern vorliegt.
- Die im Edge-Shear-Test gemessenen Schubspannungen decken sich vollständig mit denen aus den ILSS-Prüfungen generierten Kennwerten. Dabei konnten alle Probekörper unabhängig von der Dicke korrekt geprüft werden. Dieser Faktor in Kombination mit der sehr günstigen Probenherstellung spricht für den Edge-Shear-Test als Standardprüfverfahren zur schnellen Optimierung von Prozessen.
- Probleme beim Schubrahmentest haben sich vor allem durch die Dicken-schwankungen und die zu stark gewellte Oberfläche ergeben. Werden die Kennwerte jedoch auf den FVG normiert zeigt sich dieselbe Tendenz wie bei den anderen Verfahren. Aufgrund des hohen fertigungsbedingten Aufwandes wird diese Messung für eine Bewertung von Recyclingmaterial jedoch nicht empfohlen.
- Durch eine nachgeschaltete Oxidation der Materialien konnten alle Kennwerte wieder auf Referenzniveau angehoben werden. Daher ist von guten Eigenschaften des Rezyklatmaterials in einer Second-Life-Anwendung auszugehen und eine Resizing nur bedingt zu empfehlen.

13 Zusammenfassung und Ausblick

13.1 Zusammenfassung

Das Recycling von Carbonfasern wird immer wichtiger. Dies ist durch ein steigendes Bewusstsein des Themas in der Gesellschaft, Politik, Forschung und Industrie klar ersichtlich. Der Wunsch nach einer Kreislaufwirtschaft oder nach einem *zero-waste*-Ansatz ist in der Gesellschaft und vor allem in den jüngeren Generationen tief verankert. Jedoch ist nicht nur der Wunsch, weniger Abfall auf unserem Planeten zu hinterlassen ein Grund für steigende Recyclingbemühungen von CFK. Für dieses Material gibt es gut begründete Erkenntnisse, warum ein Recycling sinnvoll und notwendig ist. Zum einen sind hier die Probleme in der Müllverbrennung zu nennen: Carbonfaserhaltige Rückstände in der Schlacke, WHO-Fasern oder elektrische Ausfälle der Filter in MVA führen zu unerwünschten Kosten und Problemen bei der Beseitigung von Carbonfasern. Zum anderen sind Carbonfasern teuer und besitzen einen hohen energetischen und somit auch CO₂-Fußabdruck durch die energieintensive Herstellung. Durch das Recycling können die Sekundärfasern der CO₂-Bilanz der Carbonfaser als Gutschrift angerechnet werden und somit die energetische Amortisation und der ökologische Nutzen der Faser verbessert werden. Jedoch etablieren sich rCF nur sehr langsam am Markt, da ihre guten Eigenschaften gegenüber anderen Materialien nur unzureichend erforscht und dargelegt wurden und sich die Kostenstruktur noch nicht durch Angebot und Anfrage etabliert hat. Der erste Teil dieser Arbeit beschreibt den Stand der Technik sowie eine ausführlichere Darlegung der Gründe für das Recycling.

Damit die Eigenschaften von rCF voll ausgenutzt werden können, ist es von hoher Bedeutung, dass die Einzelfaser gegenüber der Neufaser keine Schädigung erleidet und sich auch ihre Faser-Matrix Haftung nach einem Recyclingschritt nicht verschlechtert. Die derzeit kommerziell betriebene Route zur Entfernung der Matrix und der Schlichte ist die thermische Behandlung (oft Pyrolyse genannt). Der Begriff der Pyrolyse ist hier technisch nicht ganz korrekt, da die Behandlung meist auch in Anwesenheit von Sauerstoff stattfindet und es somit auch zu einer Oxidation der Fasern und der Matrix bzw. des Matrixkokes kommt. Bei dieser Behandlung kann es auch zu einer Veränderung der Faseroberfläche und Schädigung der Carbonfaser kommen. Die Abhängigkeit von Temperatur, Sauerstoff auf die Eigenschaften der Carbonfasern, der Faser-Matrix Haftung und der Eigenschaften im Verbundwerkstoff ist die wissenschaftliche Fragestellung in dieser Arbeit.

Der zweite Teil dieser Arbeit beinhaltet eine Analyse des Einzelfaserzugversuches sowie des Pull-Out Versuches bezüglich ihrer Tauglichkeit zur Prüfung von rCF. Für eine fundierte Bewertung der Fasereigenschaften wird der Einzelfaserzugversuch untersucht, seine Einflussgrößen ausgearbeitet und Prüfvorschriften für diese Arbeit abgeleitet. Da im Stand der Technik unterschiedliche Normen und Prüfbedingungen angewandt werden, wird der Einfluss der Faseranzahl, der Vorspannung, der Einspannlänge und der Durchmesserbestimmung untersucht. Im folgenden Kapitel findet eine ähnliche Analyse zum Einzelfaser Pull-Out Test statt. Für diesen Test steht seit wenigen Jahren der FIMABOND der Firma Textechno Herbert Stein GmbH & Co. KG zur Verfügung, für den es jedoch noch keine Norm und wenig Literatur gibt. Somit mussten für die in dieser Arbeit verwendeten Carbonfasern und Matrixsysteme zuerst Prüfbedingungen und grundlegende Analysen zum Auszugversuch gefunden werden. Zu diesen Parametern gehört der Einfluss der Einbetttiefe, die Auswertung der spezifischen Kennwerte, die Trocknung und Zerkleinerung von thermoplastischen Systemen sowie die Temperatur und Haltezeit für die Härtung von Epoxidharz.

Im dritten Teil werden zwei Arten der thermischen Behandlung für carbonfaserhaltige Kunststoffabfälle in einem 166 L Ofen vorgestellt. Der Unterschied der Systeme ist die Art der Sauerstoffeinbringung. Während beim Prozess A lediglich der Sauerstoff verbraucht wird, welcher anfänglich im Ofen eingebracht wurde, wird im Prozess B aktiv Sauerstoff eingebracht. Fasern im Prozess A zeigen ab 500 °C eine stiegende Masseabnahme bis zur vollständigen Zersetzung bei 1000 °C. Bei Temperaturen von etwa 800 °C reduziert sich der Durchmesser auf unter 3,6 µm und vereinzelt auch schon unter 3 µm was einen von mehreren Kriterien für WHO-Fasern entspricht. Des Weiteren wird der Querschnitt der Faser elliptischer und die Festigkeit sinkt gravierend. Die Steifigkeit hingegen bleibt selbst bei 600 °C und einer zugehörigen Masseabnahme von größer 5 % erhalten. In den folgenden Kapiteln wird der Einfluss der Sauerstoffkonzentration und Durchflussrate im Prozess B analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass schon wenige Sauerstoff in der Ofenatmosphäre ausreichen, um eine Schädigung der Carbonfaser hervorzurufen. Die Schädigung der Fasern geht mit einer erhöhten BET-Oberfläche einher, weshalb die BET-Messung sich auch zur Bewertung der Faserfestigkeit empfiehlt. Anschließend werden in diesem Kapitel Carbonfasern unterschiedlicher Hersteller untersucht und signifikante Unterschiede in ihrem Schädigungsverhalten festgestellt. Sowohl das Ausmaß des thermischen Abbaus sowie die Veränderung der Faseroberfläche können nicht von einem Hersteller auf einen anderen übertragen werden. Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel eine These aufgestellt, wie das Boudouard-Gleichgewicht zur Analyse der oxidierten Masse genutzt und übertragen werden kann.

In den folgenden Kapiteln wird die Separation von Carbonfasern aus Epoxiden und Polyurethan evaluiert und sowohl ein gemischter wie auch ein zweistufiger thermischer Prozess eingeführt. Dabei wurden deutliche Unterschiede im zurückbleibenden Koksgehalt deutlich. Aus diesem Grund wurde der nachgeschaltete Oxidationsprozess nach einer Pyrolyse weiter untersucht. Als Einflussparameter wurden erneut die Einzelfasereigenschaften herangezogen, aber auch REM-Bilder sowie die Haptik und Drapierbarkeit der verkokten Rovings und Gewebe.

Im vierten Teil dieser Arbeit wurden Einzelfaserauszugversuche an den thermisch behandelten Fasern aus Teil drei in PP, PA und EP durchgeführt. Eine Untersuchung der lokalen Scherfestigkeit zeigt für alle recycelten Fasern, dass durch das Recycling keine Verschlechterung der Einzelfaserhaftung an die Polymere auftritt. Für die makroskopische Bewertung der Anbindung werden CFK-Platten aus Geweben und Gelegen hergestellt und zweistufig behandelt, um sie anschließend mit Epoxidharz erneut zu infiltrieren. Bei der Reinfiltration trat eine deutliche Steigerung der Dicke durch eine fehlerhafte Imprägnierung auf. Schliffbilder zeigten, dass der Koks dazu führte, dass manche Filamentbündel nicht vom Harz durchdrungen werden konnten und sich Harzkanäle in den Rovings gebildet haben. Um den Einfluss des Kokes auf die FMH und die resultierenden Eigenschaften zu untersuchen, wurden an diesem Verbundwerkstoff mechanische Prüfungen vorgenommen. Dazu wurden der Edge-Shear Test, der Schubrahmenversuch, der ILSS-Test und ein Dreipunktbiegeversuch durchgeführt. Bei der Auswertung der makromechanischen Tests wurde ersichtlich, dass vor allem Poren, Faserverschiebungen, eine Aufdickung des Materials und eine damit einhergehende Reduktion des FVG zu verringerten Festigkeiten und Steifigkeiten führten. Eine Oxidation der Gewebe und Gelege nach der Pyrolyse sorgte zu einer drastischen Verbesserung der Kennwerte bis auf das Niveau der getesteten Neufasergelege. Durch eine Normierung der Kennwerte auf Dicke und Faservolumengehalt wurde ersichtlich, dass die mechanischen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen mit rCF keine geringeren Kennwerte aufweisen, sofern die Infiltration gelingt. Analog zeigen die mikroskopischen Untersuchungen am Pull-Out Test keine Verschlechterung der FMH. Somit kann, aufbauend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit, das Resizing nicht als zwingender Prozessschritt zur Erhöhung der Faser-Matrix Haftung identifiziert werden.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Carbonfasern in einer sauerstoffreichen Umgebung und hohen Temperaturen starken Schaden nehmen können. Im Gegenzug konnten aber auch Parameter gefunden werden, die nahezu 100 % der Eigenschaften erhalten. Dabei spielt vor allem der Zufluss von Sauerstoff eine entscheidende Rolle auf die Schädigung der Faser. Bei der Degradation der Carbon-

fasereigenschaften kommt es auch zu einem Masseabbau, der jedoch nicht linear mit der Reduktion der Festigkeit einhergeht. Durchmesser und Rundheit der Fasern nehmen ab, die Oberfläche wird poröser während große Fibrillen(Erhebungen) zunehmend angebaut werden. Es konnten nur wenige großvolumige Defekte innerhalb der Filamente sichtbar gemacht werden. Ebenfalls hat die Auswahl des Faserherstellers (Precursorherstellers) einen großen Einfluss auf die Eignung der Faser im Recyclingprozess. So zeigen manche Fasern eine deutlich stärkere Reduktion der Festigkeit. Die Steifigkeit aller Fasern konnte bei allen Prozessen immer erhalten bleiben. Des Weiteren wurde gezeigt, dass eine thermische Behandlung, sowohl beim Entschlichten wie auch beim Separieren mit keiner Verschlechterung der mikroskopischen FMH einhergeht. Auch für die Eigenschaften von Bauteilen mit Sekundärfasern konnten Kennwerte auf Neufaserniveau erreicht werden.

13.2 Ausblick

Diese Arbeit liefert einen ersten Schritt zum Verständnis der Schädigung an thermisch behandelten Carbonfasern und zeigt grundlegende Prüfmöglichkeiten der behandelten Filamente. Darauf aufbauend sollte eine detailliertere Untersuchung der Schädigung in Abhängigkeit der Carbonfaserstruktur vorgenommen werden. Durchgängige REM-Aufnahmen und BET-Analysen sollten detaillierter aufzeigen, welche Fasern bei welchen Prozessen wie geschädigt werden. Auch ein Abgleich mit industriell recycelten Fasern sollte durchgeführt werden, um einen erweiterten Rückschluss auf den derzeitigen Stand der Technik zu geben. Des Weiteren ist der Einfluss des Matrixmaterials noch unzureichend erforscht worden. Hier sollten vor allem Thermoplaste wie PP und PA6 auf ihren Einfluss während und nach der thermischen Behandlung untersucht werden. Auch eine Kopplung der Anlagenparameter für die Faser-Matrix Separation mit den Energiekosten und Zykluszeiten wird weiter dabei helfen, die Prozesse ökonomisch und ökologisch zu bewerten. In Abhängigkeit dieser Resultate sollte eine Optimierung hin zu Prozessen mit niedrigem Energieverbrauch angestrebt werden.

Ein Parameter, welcher in dieser Arbeit nicht untersucht wurde, ist die Oberfläche des eingebrachten Materials. Da industrielle Abfälle vor der Behandlung immer geschreddert werden, sollte der Einfluss der zerkleinerten Flakegröße auf die Zersetzung der Matrix, die Bildung von Koks und die Schädigung der Carbonfaser untersucht werden. Mit Hilfe dieser Untersuchung können industrielle Abfallströme besser bewertet werden und konkrete Empfehlungen an die entsprechenden Zerkleinerungsbetriebe herausgegeben werden. Außerdem sollte der Einfluss von materialbedingten Störgrößen wie der Anteil von Kontamination von Glasfasern,

Stahl oder Aluminium, wie sie in der industriellen Zerkleinerung von Hybridbauteilen vorkommen können, untersucht werden. Des Weiteren sind während der Anfertigung dieser Arbeit Resultate von Ellermann [168] bekannt geworden, die gezeigt haben, dass CO_2 als Atmosphärendruck sehr gut gereinigte Fasern zurück lässt. Dies und die Vergleichbarkeit zu kontinuierlichen Prozessen sollte Bestandteil zukünftiger Forschungsarbeiten sein. Weiterhin ist am Fraunhofer IGCV während der Anfertigung dieser Arbeit an der Koks Entfernung mittels Thermoshock geforscht worden. Hierzu haben Frank Manis, Bernhard Leitern, Michael Sauer und Martin Kerschbaum ein Patent eingereicht, welches einen möglichen faserschonenden Prozess zur Entfernung von Koks beschreibt.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, “Deutsches ressourceneffizienzprogramm (progress) - programm zur nachhaltigen nutzung und zum schutz der natürlichen ressourcen.”
- [2] “Was bedeutet es, wenn die weltbevölkerung wächst?” 23.01.2019. [Online]. Available: <https://www.dsw.org/weltbevoelkerung/>
- [3] J. Haufe and M. Carus, “Hemp fibres for green products – an assessment of life cycle studies on hemp fibre applications.”
- [4] M. Gehr, “Lca benefits of rcf: Conference: Recycling & lca,” Stuttgart, 9.3.2017.
- [5] J. Stockschräder, T. Horst, and P. Quicker, “Stofflich-energetische nutzung von carbonfaser-haltigen abfällen in der stahlproduktionsroute,” *CCeV Strategiekreis Nachhaltigkeit*, 2018.
- [6] Deutscher Bundestag, “Gesetz zur förderung der kreislaufwirtschaft und sicherung der umweltverträglichen bewirtschaftung von abfällen (kreislaufwirtschaftsgesetz - krwg): Krwg,” 24.02.2012.
- [7] T.-K. Karl J., Ed., *Pyrolyse von Abfällen*, 1st ed., ser. Technik - Wirtschaft - Umweltschutz. Berlin: EF-Verl. für Energie- und Umwelttechnik, 1985.
- [8] G. G. M. Rodrigues, Faulstich de Paiva, Jane Maria, J. Braga do Carmo, and V. R. Botaro, “Recycling of carbon fibers inserted in composite of dgeba epoxy matrix by thermal degradation,” *Polymer Degradation and Stability*, no. 109, pp. 50–58, 2014.
- [9] J. Moosburger-Will, J. Jäger, J. Strauch, M. Bauer, S. Strobl, F. F. Linscheid, and S. Horn, “Interphase formation and fiber matrix adhesion in carbon fiber reinforced epoxy resin: Influence of carbon fiber surface chemistry,” *Composite Interfaces*, vol. 24, no. 7, pp. 691–710, 2016.
- [10] D. T. Burn, L. T. Harper, M. Johnson, N. A. Warrior, U. Nagel, L. Yang, and J. Thomason, “The usability of recycled carbon fibres in short fibre thermoplastics: Interfacial properties,” *Journal of Materials Science*, vol. 51, no. 16, pp. 7699–7715, 2016.
- [11] M. Li, H. Liu, Y. Gu, Y. Li, and Z. Zhang, “Effects of carbon fiber surface characteristics on interfacial bonding of epoxy resin composite subjected to hygrothermal treatments,” *Applied Surface Science*, vol. 288, pp. 666–672, 2014.

- [12] S. Zhandarov and E. Mäder, “An alternative method of determining the local interfacial shear strength from force–displacement curves in the pull-out and microbond tests,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 55, pp. 37–42, 2014.
- [13] ASTM International, “Test method for tensile properties of single textile fibers,” West Conshohocken, PA, 2007.
- [14] U. Mörschel, “New fibre testing techniques.”
- [15] A. Hiederer, “Der single-fiber pull-out test als mögliches prüfverfahren zur bestimmung der faser-matrix haftung,” Masterarbeit, Technische Universität München, München, 02.07.2018.
- [16] M. Orlishausen, “Bestimmung des faservolumengehalts kohlenstofffaserverstärkter kunststoffe mittels thermogravimetrischer analyse,” Masterarbeit, Universität Augsburg, Augsburg, 17.11.2015.
- [17] A. Schindler, “Characterization of thermally recycled carbon fibres and their composites,” Masterarbeit, Universität Augsburg, 02.2018.
- [18] D. Kuhn, “Einfluss des thermischen recyclings von faserverbundwerkstoffen auf die faser-matrix-anbindung,” Masterarbeit, Universität Augsburg, Augsburg, 26.10.2016.
- [19] J. A. Nairn, “Analytical fracture mechanics analysis of the pull-out test including the effects of friction and thermal stresses,” *Advanced Composites Letters*, vol. 9, no. 9, pp. 373–383, 2000.
- [20] Toray Industries, Inc., “Torayca t300 datenblatt,” 2020. [Online]. Available: <https://www.toraycma.com/page.php?id=661>
- [21] ebalta Kunststoff GmbH, “Ah140 / tc 90 datenblatt,” 2020. [Online]. Available: <https://www.ebalta.de/rs/datasheet/de/1914.pdf>
- [22] S. Zhandarov and E. Mäder, “Analysis of a pull-out test with real specimen geometry. part ii: The effect of meniscus,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 28, no. 1, pp. 65–84, 2013.
- [23] W. Alewelt, L. Bottenbruch, and G. W. Becker, *Technische Thermoplaste: Polyamide: Kunststoff-Handbuch 3/4. Technische Thermoplaste: Bd. 3/4 // Polyamide*, neuaufig ed., ser. Kunststoff-Handbuch Technische Thermoplaste. München: Hanser, 1998, vol. / hrsg. von Ludwig Bottenbruch ... ; 4.
- [24] Umweltbundesamt, “Treibhausgas-emissionen in deutschland.” [Online]. Available: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/treibhausgas-emissionen-in-deutschland#textpart-3>

- [25] “Data and method - global footprint network,” 27.01.2019. [Online]. Available: <https://www.footprintnetwork.org/resources/data/>
- [26] Zeit Online, “Weltweiter co2-ausstoß steigt wieder.” [Online]. Available: <https://www.zeit.de/wissen/umwelt/2017-11/co2-ausstoss-anstieg-klimawandel-fossile-brennstoffe-global-carbon-project>
- [27] D. Hoornweg and P. Bhada-Tata, “What a waste: A global review of solid waste management.”
- [28] “Verpackungen.” [Online]. Available: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/abfall-ressourcen/produktverantwortung-in-der-abfallwirtschaft/verpackungen#textpart-1>
- [29] BMBF Projekt, “Verbesserung von verfahren zum werkstofflichen recycling von kohlenstofffaserverstärkten kunststoffen (cfk),” *BMBF Abschlussbericht*, 2003-2006.
- [30] Carbon Composites Magazin Ausgabe 2 2016, “ccev_magazin_2016_2,” no. 2, 2016.
- [31] A. Hohmann, “Ökobilanzielle untersuchung von herstellungsverfahren für cfk-strukturen zur identifikation von optimierungspotentialen – systematische methodik zur abschätzung der umweltwirkungen von fertigungsprozessketten,” Dissertation, Technische Universität München, München, 01.10.2019.
- [32] A. Hohmann, B. Schwab, D. Wehner, S. Albrecht, *MAI Enviro: Vorstudie zur Lebenszyklusanalyse mit ökobilanzieller Bewertung relevanter Fertigungsprozessketten*. Stuttgart: Fraunhofer Verlag, 2015.
- [33] S. Rommel, R. Geiger, R. Schneider, M. Baumann, P. Brandstetter, M. Held, S. Albrecht, O. Creutzenberg, and C. Dasenbrock, “Leichtbau in mobilität und fertigung: Ökologische aspekte,” Stuttgart.
- [34] Bayerischer Rundfunk, “Das schwarze gold der industrie,” 14.04.2015. [Online]. Available: <https://www.br.de/radio/bayern2/sendungen/iq-wissenschaft-und-forschung/carbon-schwarzes-gold-industrie-100.html>
- [35] W. Rommel, “Recycling von faserverbund-werkstoffen: Hintergründe, motivation und zukundtperspektiven,” Augsburg, 2016.
- [36] R. A. Witik, R. Teuscher, V. Michaud, C. Ludwig, and J.-A. E. Månson, “Carbon fibre reinforced composite waste: An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 49, pp. 89–99, 2013.

- [37] Bundesministerium für Verkehr, “Verordnung über die überlassung, rücknahme und umweltverträgliche entsorgung von altfahrzeugen (altfahrzeugverordnung - altfahrzeugv): Altfahrzeugv,” 04.07.1997.
- [38] J. Wölling, “Recyclinggerechte produktgestaltung,” Augsburg, 09.03.2018.
- [39] “Verordnung über deponien und langzeitlager (deponieverordnung - depv).”
- [40] Umweltbundesamt, “Deponien gestern und heute: Rechtliche regelungen von gestern bis heute,” 05.04.2016. [Online]. Available: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/abfall-ressourcen/entsorgung/deponierung-lagerung>
- [41] “Verordnung über die bewirtschaftung von gewerblichen siedlungsabfällen und von bestimmten bau- und abbruchabfällen (gewerbeabfallverordnung - gewabfv): Gewabfv,” 18.04.2017.
- [42] Fraunhofer IBP, “Gabi,” 2012.
- [43] “Themenpapier energiewirtschaft.” [Online]. Available: http://www.stahl-online.de/wp-content/uploads/2013/08/Energiewirtschaft_V1.pdf
- [44] M. Sauer, M. Kühnel, and E. Witten, “Composites-marktbericht 2018: Marktentwicklungen, trends, ausblicke und herausforderungen.”
- [45] P. Trechow, “Um die breite kundschaft zu überzeugen, ist carbon noch zu teuer,” 28. März 2014. [Online]. Available: <https://www.vdi-nachrichten.com/Technik-Wirtschaft/Um-breite-Kundschaft-zu-ueberzeugen-Carbon-zu-teuer>
- [46] S. Albrecht and A. Hohmann, “Mai enviro / mai enviro 2.0,” Augsburg, 07.2017.
- [47] A. Hohmann, S. Albrecht, J. P. Lindner, D. Wehner, M. Kugler, T. Prenzel, T. Pitschke, M. Seitz, D. Schüppel, S. Kreibe, T. von Reden, “Recommendations for resource efficient and environmentally responsible manufacturing of cfrp products,” Augsburg.
- [48] C. Eurat, F. Manis, and R. Frassine, “Ecocomp 2019 proceesing,” Coventry, 19.06.2019.
- [49] F. Manis, “Mai cc4 carina project introduction,” Augsburg, 25.10.2018.
- [50] MAI Carbon, “F&e-projekte des spitzenclusters mai carbon.” [Online]. Available: <https://www.carbon-composites.eu/de/projekte/mai-carbon-fe-projekte/>
- [51] S. Schlichter, “Web based composites – wirtschaftlichkeitsbetrachtung der trockenen vliesbildung,” Chemnitz, 28.06.2017.

- [52] RESO Oberflächentechnik GmbH, “Kohpa® leitet strom, schützt vor strahlung und bietet nachhaltige lösungen für die umwelt & technik.” [Online]. Available: <https://kohpa.de/>
- [53] A. Senz, “Untersuchungen zum einsatz von vliesen aus recycelten carbonfasern im pultrusionsprozess,” Ph.D. dissertation, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, 10.10.2018.
- [54] Scholz Recycling GmbH, “Unternehmen im stahlrecycling fürchten entsorgungsnotstand: Carbonfasern in shredderfraktionen sind heute nicht verwertbar,” 30.10.2020. [Online]. Available: <http://www.scholz-recycling.com/>
- [55] J. Stockscläder and P. Quicker, “Thermische/rohstoffliche verwertung von cfk-abfällen,” 05.05.2020.
- [56] S. Kreibe, B. Hartleitner, A. Gottlieb, R. Berkmüller, A. Förster, D. Tronecker, B. Reinelt, K. Wambach, and W. Rommel, “Mai recycling – entwicklung ressourceneffizienter cfk-recyclingverfahren und prozessketten für die künftige bereitstellung qualitativ hochwertiger rc-halbzeuge: Schlussbericht mai recycling,” Augsburg.
- [57] P. Quicker, “Carbonfasern: Wohin mit den high-tech-materialien – entsorgung cfk-haltiger abfälle,” München, 31.05.2016.
- [58] LAGA, “Entsorgung faserhaltige abfälle: Abschlussbericht.”
- [59] S. J. Pickering, “Recycling technologies for thermoset composite materials—current status,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, no. 8, pp. 1206–1215, 2006.
- [60] P. Tsotrap, C. Dransfeld, M. Roux, N. Eguemann, and L. Giger, “Recycling of thermoplastic cfrp with electrodynamic fragmentation,” Stuttgart, 9.3.2017.
- [61] E. Lester, S. Kingman, K. H. Wong, C. Rudd, S. J. Pickering, and N. Hilal, “Microwave heating as a means for carbon fibre recovery from polymer composites: a technical feasibility study,” *Materials Research Bulletin*, vol. 39, no. 10, pp. 1549–1556, 2004.
- [62] I. d. Marco, B. Caballero, A. Torres, M. F. Laresgoiti, M. J. Chomón, and M. A. Cabrero, “Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 77, no. 7, pp. 817–824, 2002.
- [63] M. A. Nahil and P. T. Williams, “Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 67–75, 2011.

- [64] F. A. López, O. Rodríguez, F. J. Alguacil, I. García-Díaz, T. A. Centeno, J. L. García-Fierro, and C. González, “Recovery of carbon fibres by the thermolysis and gasification of waste prepreg,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, pp. 675–683, 2013.
- [65] A. Hedlund-Aström, “Model for end of life treatment of polymer composite materials,” Dissertation, Königlich Technische Hochschule, Stockholm, 2005.
- [66] S. Baz, “Aktivitäten der ditf im bereich rcf,” *CCeV Strategiekreis Nachhaltigkeit*, 2018.
- [67] F. Manis, M. Schmieg, M. Sauer, and K. Drechsler, “Properties of second life carbon fibre reinforced polymers,” *Key Engineering Materials*, vol. 742, pp. 562–567, 2017.
- [68] ELG Carbon Fibre Ltd., “Elg homepage.” [Online]. Available: <http://www.elgcf.com/>
- [69] D. John and P. Roy, “Recycling carbon fibre,” Patent EP2 152 487B1, 2011.
- [70] G. Marco, W. Lee, S. Ingo Kurt, and A. Stewart, “Pyrolyseanlage und verfahren zur rückgewinnung von kohlenstoffhaltigen kunststoffen und rückgewonnene kohlenstofffaser: Pyrolyse elg,” Patent EP2 783 764B1, 2016.
- [71] T. C. Rademacker, “Cfk recycling - state of the art.”
- [72] L. O. Meyer, “Abfallaufbereitung und anordnung dazu,” Patent B29B 17/00, 2010.
- [73] Procotex Belgium SA, “Procotex homepage,” 29.09.2019. [Online]. Available: <https://en.procotex.com/>
- [74] Carbon Conversion, “Carbon conversion homepage.” [Online]. Available: <https://carbonconversions.com/>
- [75] Carbon Fibre Recycling Industry co.ltd., “Carbon fibre recycling industry homepage.” [Online]. Available: <https://cfri.co.jp/>
- [76] S. Pimenta, “Toughness and strength of recycled composites and their virgin precursors,” Dissertation, Imperial College London, London, 2013.
- [77] L. O. Meyer, “Untersuchung zur pyrolyse - eine methode zur rückgewinnung von kohlenstofffasern aus cfk-fertigungsabfall,” Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, 2011.
- [78] T. Candelieri, G. Cornacchia, S. Galvagno, S. Portofino, A. Lucchesi, and O. A. Coriano, “Method and apparatus for recovering carbon and/or glass fibers from a composite material,” Patent WO 03/089 212 A1, 2003.

- [79] M. Gehr, “Verfahren zur rückgewinnung von kohlenstofffasern aus kohlenstoffhaltigen kunststoffen: Pyrolyse elg 2,” Patent EP2783824B1, 2016.
- [80] K. Ushikoshi, N. Komatsu, and M. Sugino, “Recycling of cfrp by pyrolysis method,” *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, vol. 44, no. 499, pp. 428–431, 1995.
- [81] R. E. Allred and L. D. Busselle, “Tertiary recycling of automotive plastics and composites,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 92–101, 2016.
- [82] Y. Yang, R. Boom, B. Irion, D.-J. van Heerden, P. Kuiper, and H. de Wit, “Recycling of composite materials,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 51, pp. 53–68, 2012.
- [83] J. Yang, J. Liu, W. Liu, J. Wang, and T. Tang, “Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen–oxygen atmosphere,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 112, pp. 253–261, 2015.
- [84] J.-M. Park, D.-J. Kwon, Z.-J. Wang, G.-Y. Gu, and K. L. DeVries, “Effect of thermal treatment temperatures on the reinforcing and interfacial properties of recycled carbon fiber–phenolic composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 47, pp. 156–164, 2013.
- [85] A. Greco, A. Maffezzoli, G. Buccoliero, F. Caretto, and G. Cornacchia, “Thermal and chemical treatments of recycled carbon fibres for improved adhesion to polymeric matrix,” *Journal of Composite Materials*, vol. 47, no. 3, pp. 369–377, 2013.
- [86] G. Jiang and S. J. Pickering, “Structure–property relationship of recycled carbon fibres revealed by pyrolysis recycling process,” *Journal of Materials Science*, vol. 51, no. 4, pp. 1949–1958, 2016.
- [87] J. Meredith, S. Cozien-Cazuc, E. Collings, C. S. S. Alsop, R. S. J. Lever, M. Benjamin, and K. Kirwan, “Recycled carbon fibre for high performance energy absorption,” *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 6, pp. 688–695, 2012.
- [88] L. Ibarra and D. Panos, “Carbon fibre oxidation, textural and surface changes,” *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, no. 248, pp. 201–215, 1997.
- [89] R. Basan, *Untersuchung der intralaminaren Schubeigenschaften von Faser-verbundwerkstoffen mit Epoxidharzmatrix unter Berücksichtigung nichtlinearer Effekte*, ser. BAM-Dissertationsreihe. Berlin: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 2011, vol. Bd. 74.

- [90] M. J. Pitkethly and J. B. Doble, “Characterizing the fibre/matrix interface of carbon fibre-reinforced composites using a single fibre pull-out test,” *Composites*, vol. 21, no. 5, pp. 389–395, 1990.
- [91] W. Z. Nie, Li J., and X. H. Sheng, “Tribological properties of oxidation modified,” *Materials Science-Poland*, vol. 28, no. 1, pp. 67–75, 2010.
- [92] J. Koyanagi, H. Nakatani, and S. Ogihara, “Comparison of glass-epoxy interface strengths examined by cruciform specimen and single-fiber pull-out tests under combined stress state,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, no. 11, pp. 1819–1827, 2012.
- [93] J. Li, “Interfacial features of polyamide 6 composites filled with oxidation modified carbon fibres,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, vol. 223, no. 9, pp. 2135–2141, 2009.
- [94] Y. Arao, S. Yumitori, H. Suzuki, T. Tanaka, K. Tanaka, and T. Katayama, “Mechanical properties of injection-molded carbon fiber/polypropylene composites hybridized with nanofillers,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 55, pp. 19–26, 2013.
- [95] K. Tanaka, N. Hosoo, T. Katayama, Y. Noguchi, and K. Izui, “Effect of temperature on the fiber/matrix interfacial strength of carbon fiber reinforced polyamide model composites,” *Mechanical Engineering Journal*, vol. 3, no. 6, pp. 16–00 158–16–00 158, 2016.
- [96] G. Bogoeva-Gaceva, Mäder, Häußler, L., and K. Sahre, “Parameters affecting the interface properties in carbon fibre/epoxy systems,” *Composites*, vol. 26, no. 2, pp. 103–107, 1995.
- [97] C. DiFrancia, T. C. Ward, and R. Claus, “The single-fiber pull-out test. 1: Review and interpretation,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 1996, no. 27A, pp. 597–612, 1996.
- [98] N.-S. Choi, J.-E. Park, and S.-K. Kang, “Quasi-disk type microbond pull-out test for evaluating fiber/matrix adhesion in composites,” *Journal of Composite Materials*, vol. 43, no. 16, pp. 1663–1677, 2009.
- [99] E. Mäder, K. Grundke, H.-J. Jacobasch, and G. Wachinger, “Surface, interphase and composite property relations in fibre-reinforced polymers,” *Composites*, vol. 25, no. 7, pp. 739–744, 1994.
- [100] H. A., G. Kalinka, M. S., and E. Schulz, “An advanced equipment for single-fibre pull-out test designed to monitor the fracture process,” *Composites*, vol. 26, no. 1, pp. 40–46, 1995.

- [101] S. Zhandarov and E. Mäder, “Analysis of a pull-out test with real specimen geometry. part i: Matrix droplet in the shape of a spherical segment,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 27, no. 4, pp. 430–465, 2013.
- [102] N. Chandra and H. Ghonem, “Interfacial mechanics of push-out-tests: theory and experiments,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 2001, no. 32, pp. 575–584, 2001.
- [103] Z. Dai, F. Shi, B. Zhang, M. Li, and Z. Zhang, “Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 15, pp. 6980–6985, 2011.
- [104] A. Hodzic, S. Kalyanasundaram, J. K. Kim, A. E. Lowe, and Z. H. Stachurski, “Application of nano-indentation, nano-scratch and single fibre tests in investigation of interphases in composite materials,” *Micron*, vol. 32, no. 8, pp. 765–775, 2001.
- [105] V. Hinrichs, “Die dynamische einzelfaserbelastung: Untersuchung der interphase in faserverbundsystemen mit viskoelastischer matrix,” Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, 1999.
- [106] S. Sockalingam and G. Nilakantan, “Fiber-matrix interface characterization through the microbond test,” *International Journal of Aeronautical and Space Sciences*, vol. 13, no. 3, pp. 282–295, 2012.
- [107] L. Ma, L. Meng, Y. Wang, G. Wu, D. Fan, J. Yu, M. Qi, and Y. Huang, “Interfacial properties and impact toughness of dendritic hexamethylenetetramine functionalized carbon fiber with varying chain lengths,” *RSC Adv*, vol. 4, no. 74, pp. 39 156–39 166, 2014.
- [108] J. Sun, F. Zhao, Y. Yao, Z. Jin, X. Liu, and Y. Huang, “High efficient and continuous surface modification of carbon fibers with improved tensile strength and interfacial adhesion,” *Applied Surface Science*, vol. 412, pp. 424–435, 2017.
- [109] S. Feih, K. Wonsyld, D. Minzari, P. Westermann, and H. Lilholt, “Testing procedure for the single fiber fragmentation test: Risø-r-1483(en),” Roskilde.
- [110] S. Richler, “Gezielte erzeugung mikroskopischer schädigungsarten von faserverbundwerkstoffen in kombination mit schallemissionsanalyse: Dissertation,” Augsburg.
- [111] S. Zhandarov and E. Mäder, “Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters,” *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 1, pp. 149–160, 2005.

- [112] M. J. Lodeiro, "Single-fibre fragmentation test for the characterisation of interfacial phenomena in pmcs," *National Physical Laboratory*, pp. 1–12, 2001.
- [113] C. Marotzke and L. Qiao, "Interfacial crack propagation arising in single-fiber pull-out tests," *Composites Science and Technology*, vol. 57, no. 8, pp. 887–897, 1997.
- [114] K. Gerd and N. B., "Bestimmung von interface-festigkeit oder -trennarbeit mit dem pullout-versuch," in *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*. [Online]. Available: <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/6085>
- [115] C. Galiotis and A. Paipetis, "Definition and measurement of the shear-lag parameter, b , as an index of the stress transfer efficiency in polymer composites," *Journal of Materials Science*, vol. 33, pp. 1137–1143, 1998.
- [116] A. H. Nayfeh, "Thermomechanically induced interfacial stresses in fibrous composites," *Fibre Science and Technology*, vol. 10, no. 3, pp. 195–209, 1977.
- [117] J. A. Nairn, "On the use of shear-lag methods for analysis of stress transfer in unidirectional composites," *Mechanics of Materials*, vol. 26, no. 2, pp. 63–80, 1997.
- [118] W. Beckert and B. Lauke, "Critical discussion of the single-fibre pull-out test: does it measure adhesion?" *Composites Science and Technology*, vol. 1997, no. 57, pp. 1689–1706, 1997.
- [119] C. Scheffler, S. Zhandarov, W. Jenschke, and E. Mäder, "Poly (vinyl alcohol) fiber reinforced concrete: Investigation of strain rate dependent interphase behavior with single fiber pullout test under quasi-static and high rate loading," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 27, no. 4, pp. 385–402, 2013.
- [120] S. Zhandarov, E. Pisanova, and B. Lauke, "Is there any contradiction between the stress and energy failure criteria in micromechanical tests? part i. crack initiation: stress-controlled or energy-controlled?" *Composite Interfaces*, vol. 5, no. 5, pp. 387–404, 1997.
- [121] S. Fliescher, U. Mörschel, C. Poitzsch, E. Mäder, C. Scheffler, and A. Miene, "Fimatest - a new testing system to determine the fibre-matrix adhesion strength by means of pull-out tests," 2017.
- [122] H. Jäger and T. Hauke, *Carbonfasern und ihre Verbundwerkstoffe: Herstellungsprozesse, Anwendungen und Marktentwicklung*, ser. Die Bibliothek der Technik. München: Verl. Moderne Industrie, 2010, vol. Bd. 326.
- [123] Y. Zhang and X. Wang, "Weibull analysis of the tensile behavior of fibers with geometrical irregularities," *Journal of Material Science*, no. 37, pp. 1401–

- 1406, 2002.
- [124] W. Yu and J. Yao, "Tensile strength and its variation of pan-based carbon fibers. i. statistical distribution and volume dependence," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, no. 5, pp. 3175–3182, 2006.
- [125] M. Kümmeth, A. Gottlieb, J. Ramerth, M. Seitz, B. Hartleitner, W. Rommel, A. Danko, and J. Wölling, "Entwicklungsstudie zur Errichtung einer CFK-Recyclinganlage in Bayern: Entwicklung eines geeigneten Recyclingverfahrens am Beispiel der MPA Burgau: Abschlussbericht."
- [126] K. Pickering and T. Murray, "Weak link scaling analysis of high-strength carbon fibre," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 8, pp. 1017–1021, 1999.
- [127] W. Weibull, "A statistical theory of the strength of materials," Stockholm.
- [128] ———, "A statistical distribution function of wide applicability," pp. 293–297, 1951.
- [129] F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Factors controlling the strength of carbon fibres in tension," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 57, pp. 88–94, 2014.
- [130] SGL Carbon, "Sigratex - unsere textilen Materialien aus Carbon-, Glas- und Aramidfasern," 2020. [Online]. Available: <https://www.sglcarbon.com/loesungen/material/sigratex-textile-materialien/>
- [131] J. Huether, P. Rupp, I. Kohlschreiber, and K. A. Weidenmann, "An enhanced method to determine the young's modulus of technical single fibres by means of high resolution digital image correlation," *Measurement Science and Technology*, vol. 29, no. 4, p. 045601, 2018.
- [132] W.-C. Choi, S.-J. Jang, and H.-D. Yun, "Interface bond characterization between fiber and cementitious matrix," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2015, no. 1, pp. 1–11, 2015.
- [133] H. Brodowsky and E. Mäder, "Investigation of transcrystalline interphases in polypropylene/glass fiber composites using micromechanical tests," *Fibers*, vol. 6, no. 1, p. 16, 2018.
- [134] S. Zhandarov, E. Mäder, and U. Gohs, "Why should the 'alternative' method of estimating local interfacial shear strength in a pull-out test be preferred to other methods?" *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 11, no. 12, 2018.
- [135] SGL Carbon, "Sigrafil® carbon-endlosfasern: Sigrafil datenblatt," 2020. [Online]. Available: <https://www.sglcarbon.com/loesungen/material/>

- sigrafil-carbon-endlosfasern/
- [136] S. Deng, L. Ye, and Y.-W. Mai, “Measurement of interfacial shear strength of carbon fibre/epoxy composites using a single fibre pull-out test,” *Advanced Composite Materials*, vol. 7, no. 2, pp. 169–182, 1998.
 - [137] K. H. Wong, D. Syed Mohammed, S. J. Pickering, and R. Brooks, “Effect of coupling agents on reinforcing potential of recycled carbon fibre for polypropylene composite,” *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 7, pp. 835–844, 2012.
 - [138] IFG Asota, “Ifg asota datenblatt,” 2020. [Online]. Available: <https://fibresgroup.com/wp-content/uploads/2019/03/IFG-PP-Fine-Fibre.pdf>
 - [139] W. Barnet GmbH & Co. KG, “Barnet europe pa6 datenblatt,” 2020. [Online]. Available: <https://www.barnet-europe.com/de/garne/technische-garne/polyamid-66.html>
 - [140] S. Zhandarov, E. Mäder, C. Scheffler, G. Kalinka, C. Poitzsch, and S. Fliescher, “Investigation of interfacial strength parameters in polymer matrix composites: Compatibility and reproducibility,” *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 1, no. 1, pp. 82–92, 2018.
 - [141] B. Klose, *Meteorologie: Eine interdisziplinäre Einführung in die Physik der Atmosphäre*, ser. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-71309-8>
 - [142] A. M. Cunliffe, N. Jones, and P. T. Williams, “Recycling of fibre-reinforced polymeric waste by pyrolysis: thermo-gravimetric and bench-scale investigations,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, no. 70, pp. 315–338, 2003.
 - [143] W. Reinhold, “Warnung vor der fantastischen faser: Carbonfasern gelten als werkstoff der zukunft. nicht recycelbare cfk-abfälle aber können zum massiven problem werden.” [Online]. Available: <https://www.mittelbayerische.de/region/schwandorf/gemeinden/schwandorf/warnung-vor-der-fantastischen-faser-22800-art1283273.html>
 - [144] Hantrong Investment Co. Ltd., “Dow aksa a42 datenblatt.” [Online]. Available: <http://www.hantrong.com/upload/shipin/AKSACA%E4%BA%A7%E5%93%81%E5%9B%BE%E5%86%8C.pdf>
 - [145] Toray Industries, Inc., “Toray yarn datenblatt.” [Online]. Available: <https://www.torayca.com/en/download/pdf/torayca.pdf>
 - [146] Mitsubishi Chemical, “Mitsubishi pyrofil trw40 datenblatt.” [Online]. Available: <https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/>

- mcc/cfcm/product/CFtow_Jan2020en.pdf
- [147] ZOLTEK Corporation, “Zoltek px35 datenblatt,” 2020. [Online]. Available: <https://zoltek.com/products/px35/>
- [148] Hexion, “Hexion rim135 datenblatt,” 2020. [Online]. Available: https://www.metyx.com/wp-content/uploads/PDF_Files/Hexion/TDS/TDS%20RIMH%20137.pdf
- [149] Hexcel Cooperation, “Hexcel rtm6 datenblatt,” 2020. [Online]. Available: https://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/RTM6_DataSheetPDF.pdf
- [150] Huntsman International LLC, “Huntsman rim line datenblatt,” 2020. [Online]. Available: https://krayden.com/pdf/huntsman_advanced_materials_composite_resins_and_adhesives_for_the_automotive_industry.pdf
- [151] F. Manis, “Projekt - mai cc carina: Carbonfaser recyclingvliesstoffe für industrielle anwendungen,” Augsburg, 18.04.2018.
- [152] B. G. M. Hofmann, “Faservliesstoffe für die verbundherstellung – das recyclingkonzept für carbonabfälle in langfaserform,” 07.11.2012.
- [153] C. Möbitz, “Mai recytape abschlussbericht.”
- [154] M. Dauner, S. Baz, M. Geier, and T. Gresser, “Rahmenbedingungen zur verarbeitung von carbonfasern durch krempeltechnik: Itv,” 31. *Hofer Vliesstofftage*, vol. 2016, 2016.
- [155] D. T. Burn, L. Harper, M. Johnson, N. A. Warrior, L. Yang, and J. Thomason, “The influence of coupling agent, fibre sizing and matrix degradation on the interfacial shear strength between carbon fibre and polypropylene.” *European Conference on Composite Materials*, vol. 16, pp. 1–8, 2014.
- [156] J. Brunbauer, H. Stadler, and G. Pinter, “Mechanical properties, fatigue damage and microstructure of carbon/epoxy laminates depending on fibre volume content,” *International Journal of Fatigue*, vol. 70, pp. 85–92, 2015.
- [157] S. Akpınar, “Effects of laminate carbon/epoxy composite patches on the strength of double-strap adhesive joints: Experimental and numerical analysis,” *Materials & Design*, vol. 51, pp. 501–512, 2013.
- [158] Dr. Holger Fischer, “Präsentation recycarb fachtagung composite recycling & lca.”
- [159] S. Pimenta and S. T. Pinho, “The effect of recycling on the mechanical response of carbon fibres and their composites,” *Composite Structures*, vol. 94, no. 12, pp. 3669–3684, 2012.

- [160] W. Voigt, "Ueber die beziehung zwischen den beiden elasticitätsconstanten isotroper körper," *Annalen der Physik.*, vol. 1889, no. 274, pp. 573–587.
- [161] K. Weidenmann, L. Baumgärtner, and B. Haspel, "The edge shear test - an alternative testing method for the determination of the interlaminar shear strenght in composite materials," in *20th Symposium on Composites*, vol. Part 2, pp. 807–813.
- [162] A. Monden, "Adhäsion zwischen epoxidharzbasiertem cfk und oberflächen-modifiziertem stahl: Grenzschnittversagen von hybridlaminaten unter mode i, mode ii und mixed-mode belastung," Ph.D. dissertation, 2016.
- [163] K.-H. W. Chang-Lun Lee, "Effect of material and process variables on the performance of resin-transfer-molded epoxy fabric composites," Hsinchu, Taiwan.
- [164] E.C. Botelho, L. Figiel, M.C. Rezende, B. Lauke, "Mechanical behaiour of carbon fiber reinforced polyamide composites," *Composite Science and Technology*, vol. 2003, no. 63, pp. 1843–1855, 2003.
- [165] S. R. Dhakate, R. B. Mathur and T. L. Dhami, "Mechanical properties of unidirectional carbon-carbon composites as a function of fiber volume content," *Carbon Science*, vol. 2002, no. 3, pp. 127–132, 2002.
- [166] "Aerospace series fibre reinforced plastics test method determination of in-plane shear properties (+45 degree tensile test)," 30.11.1995. [Online]. Available: https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?document_name=ASD-STAN%20PREN%206031&item_s_key=00574103
- [167] DIN, "Luft- und raumfahrt - faserverstärkte kunststoffe - prüfung von unidirektionalen laminaten; bestimmung der schubfestigkeit und des schubmoduls im zugversuch," 11.1996.
- [168] N. Ellermann, "Optimierung des pyrum-pyrolyseprozesses für das recycling von cfk mit planung einer kontinuierlichen anlage," Master-Thesis, Trier, Trier, 25.04.2018.
- [169] G. Abts, *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*. Hanser, 2016. [Online]. Available: <https://www.kunststoffe.de/themen/basics/technische-kunststoffe/polyamide-pa/artikel/polyamide-pa-651963>

A Veröffentlichungen

Zeitschriftenartikel

- [P1] J. Wölling, M. Schmieg, F. Manis and K. Drechsler, "Nonwovens from recycled carbon fibres – comparison of processing technologies", *1st Cirp Conference on Composite Materials Parts Manufacturing*, vol. 66, pp. 271-276, 2017.
- [P2] F. Manis and J. Wölling, "Carbon, CFK, Kohlefaser", *Forum der Geoökologie*, 28. Jahrgang, 2017.
- [P3] F. Manis, A. Schneller and J. Wölling, "Ganzheitliche Recycling-Prozesskette für Carbonfasergewebe und Gelege", *Lightweight Design*, Heft 5, pp. 14-19, 2016.
- [P4] M. Sauer, J. Wölling and F. Manis; "Ganzheitliche Lösungsstrategie für eine stoffliche Wiederverwendung von recycelten Kohlenstofffasern (rCF)", *Carbon Composites Sonderheft*, 2016.
- [P5] J. Wölling, F. Manis, A. Schneller and W. Müller, "Ressourceneffiziente Faser-Matrix-Separation für das Recycling von Carbonfaserstrukturen", *Ressourcenstrategie für Bayern unter besonderer Berücksichtigung von Sekundärrohstoffen - Projektverbund ForCycle*, Abschlussbericht, 2016.

Konferenzbeiträge

- [C1] B. Leitner and F. Manis, "Der Single-Fibre Pull-Out-Versuch als mögliches Prüfverfahren zur Charakterisierung der Faser-Matrix Haftung von (recycelten) Carbonfasern", *DGM Tagung Werkstoffprüfung*, 04. Dec., 2019.
- [C2] F. Manis "MAI CC CaRiNA Carbonfaser Recyclingvliesstoffe für industrielle Anwendungen", in *MAI Carbon Projektforum*, 10. Oct., 2019.
- [C3] M. Sauer, J. Feil, F. Manis, T. Betz and K. Drechsler, "Thermoplastic Multi-Material Nonwovens from Recycled Carbon Fibres Using Wet-Laying Technology", in *22th Symposium on Composites*, Kaiserslautern, pp. 210-216, 2019.
- [C4] F. Manis, Carbon fibre recycling Nonwoven for industrial applications, in *ecocomp 2019*, Coventry, 20. Jun., 2019.

- [C5] F. Manis, A. Schindler, M. Sauer and J. Wölling, "Correlation between micro- and macroscopic characterization of recycled carbon fibre materials in *3rd Symposium on SIP Innovative measurement and analysis for structural materials*, Tsukuba, 05. Oct., 2017.
- [C6] F. Manis, "Pyrolysis and radiation induced recovery of CFRP and Characterization of (recycled) carbon fibre reinforced plastics", in *IAEA National Training Course*, Kuala Lumpur, 26. Sep., 2017.
- [C7] F. Manis, "Holistischer Blick auf die Recyclingverfahren für CFK – Gegenwart und Zukunft", in *2. Bremer Faserverbundtage*, Bremen, 01. Sep., 2017.
- [C8] F. Manis, "rCF-Processing—Verarbeitung und Potentialbewertung von recycelten Fasern", in *Carbon Composites e.V. AG rCF- Anwendungen*, Chemnitz, 28. Jun., 2017.
- [C9] F. Manis, M. Schmieg, M. Sauer and K. Drechsler, "Properties of second life carbon fibre reinforced polymers", in *21th Symposium on Composites*, Dresden, pp. 562-567, 2017.
- [C10] F. Manis, "Recycling and Sustainability - Characterization of recycled carbon fibre materials", in *Travelling Conference reTHINK* 16 - 21. Nov., 2016, Singapore, Bangkok, Kuala Lumpur.
- [C11] F. Manis, "GaRecCa - Ganzheitliche Recycling-Prozesskette für Carbonfasergewebe & Gelege patches", in *Experience Composites*, Augsburg, 23. Sep., 2016.
- [C12] F. Manis, T. Betz, J. Wölling and K. Drechsler, "Bewertung der mechanischen und ökologischen Aspekte des thermischen Recyclings", in *4. Symposium Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovationen*, Tutzingen, 2016.
- [C13] F. Manis, J. Wölling and K. Drechsler, "Damage behavior of fibre reinforced materials induced by high temperature oxidation for optimisation of thermal recycling routes", in *20th Symposium on Composites Part 2*, pp. 1088–1095, Wien, 2015.

B Betreute studentische Arbeiten

Im Rahmen der Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer IGCV wurde gemeinsam mit dem Lehrstuhl für Carbon Composites, der Universität Augsburg, der Hochschule Augsburg, der Universität Karlsruhe, der technischen Hochschule Dresden, der Hochschule Kempten, der technischen Hochschule Nürnberg sowie der Hochschule Reutlingen die Betreuung der nachfolgend aufgeführten studentischen Arbeiten unterstützt.

Teile der folgenden Arbeiten haben zur Erarbeitung dieser Doktorarbeit beigetragen: [S1], [S2], [S3], [S4], [S5], [S8], [S9], und [S12].

- [S1] C. Benka, "Systematische Untersuchung thermischer Prozesse für das Recycling von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen", Bachelorarbeit, Hochschule Augsburg, 2015.
- [S2] T. Betz, "Systematische Untersuchung von Kohlenstofffasern bei thermischen Pyrolyse- und Oxidationsprozessen hinsichtlich des Recyclings von CFK-Strukturen", Masterarbeit, Karlsruhe Institute of Technology, 2016.
- [S3] M. Schmieg, "Systematische Untersuchung der Recyclingparameter auf die Herstellung von Nassvliesen", Forschungsarbeit, Hochschule Reutlingen, 2016.
- [S4] M. Klotz*, "Vergleich von pyrolytischen und lösungsmittelbasierten Verfahren zum Recycling von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen, Masterarbeit, Technische Universität München, 2016. *Erstbetreuer: Jakob Wölling
- [S5] D. Kuhn, "Einfluss des thermischen Recyclings von Faserverbundwerkstoffen auf die Faser-Matrix-Anbindung", Masterarbeit, Universität Augsburg, 2016.
- [S6] S. Hartmuth, "CFK-Patch-Laminat-Herstellung als Recyclingverfahren von Verschnitt – Potentialbewertung anhand mechanischer Eigenschaften und Wirtschaftlichkeit", Masterarbeit, Universität Augsburg, 2016.
- [S7] M. Schmieg, "Vergleich von Trocken- und Nassvlieslegeverfahren vor dem Hintergrund des Recyclings von Kohlenstofffasern", Masterarbeit, Hochschule Reutlingen, 2017.
- [S8] A. Schindler, "Influence of thermal recycling processes on the mechanical properties of carbon fibres", Masterarbeit, Universität Augsburg, 2013.

- [S9] A. Hiederer, "Der Single-Fiber Pull-Out Test als mögliches Prüfverfahren zur Bestimmung der Faser-Matrix Haftung", Masterarbeit, Technische Universität München, 2018.
- [S10] M. Hetzel, "Untersuchungen zur Verarbeitung von rCF-Vliesen im RTM-Verfahren und Bewertung des Strukturverhaltens von rCF-Verbunden unter Einsatz experimenteller, analytischer und numerischer Verfahren", Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2018.
- [S11] M. Mayer, "Herstellung von Verbundwerkstoffen aus Organovliesen auf Basis rezyklierter Carbonfasern zur Ermittlung relevanter Kennwerte und dem daraus resultierendem Potenzial für Materialsubstitutionen", Bachelorarbeit, Hochschule Kempten, 2018.
- [S12] B. Leitner, "Charakterisierung der Faser-Matrix Haftung von recycelten Carbonfasern", Masterarbeit, Technische Hochschule Nürnberg, 2019.
- [S13] X. Guo, "Bewertung von Vliesstoffen aus recycelten Carbonfasern", Bachelorarbeit, Hochschule Nordhausen, 2020.

C Anhang

C.1 Erklärung der Energiefreisetzungsrate

Wie auf Seite 37 erwähnt soll in diesem Teil des Anhangs die Energiefreisetzungsrate G hergeleitet werden. Diese dient in dieser Arbeit als alternative Auswertemethode der FMH. Erste Ansätze zur Auswertung der Anbindung mittels der Energiefreisetzung stammen von Nayfeh aus dem Jahr 1977 [116]. Weiterentwickelt und geprägt wurde dieses Modell im Jahre 2000 von Nairn [19]. Dieser nutzte die komplexe Darstellung der Energiefreisetzung G und brachte sie mit der Geometrie des Microbond-Tests zusammen $G(a)$. Dabei sah er die Matrix als perfekten Zylinder an in der eine weiterer Zylinder eingebettet ist. Entsprechend teilte er das Modell in diskrete Bereiche, unter Einbeziehung der Faser- und Matrixanteile, ein (siehe Abbildung C-1). σ_d entspricht der Last am nicht eingespannten Teil der Faser, σ_a die Last am unteren Ende der Faser.

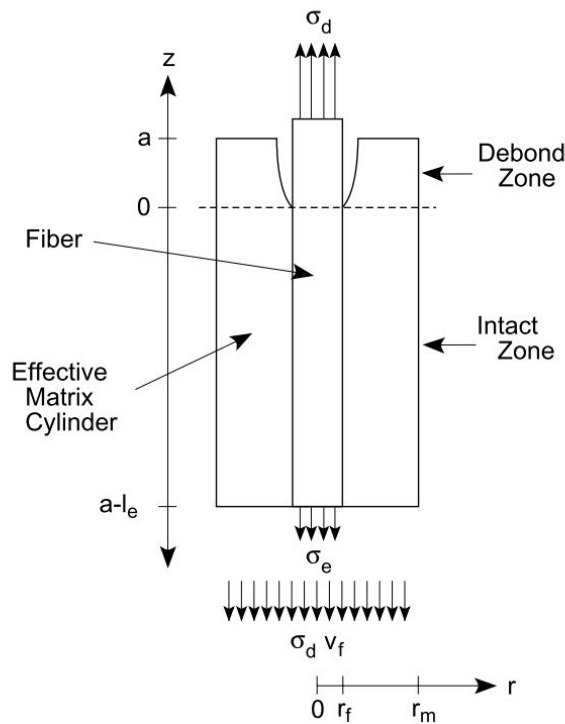


Abbildung C-1 Konzentrisches Zylindersystem zur Erstellung des Modells zur Energiefreisetzungsrate nach Nairn [19].

Aus der komplexen Darstellung der Energiefreisetzungsrate formt Nairn einen Ausdruck für den speziellen Anwendungsfall des Microbond-Tests.

Die gesamte Herleitung ist in [19] über mehrere Seiten aufgeführt und soll hier nicht im Detail wiederholt werden. Sein resultierender Ausdruck der Energiefreisetzungsrate ergibt sich zu:

$$G(a) = \frac{r_f}{2} \left\{ C_{33s} \bar{\sigma}^2 + 2D_{3s} \bar{\sigma} \Delta T + \left(\frac{D_3^2}{C_{33}} + \frac{V_m(\alpha_T - \alpha_m)^2}{V_f A_0} \right) \Delta T^2 - \left[\frac{\sigma_0}{2} \left(\frac{1}{E_A} - \frac{1}{E_m} \right) + D_{3s} \Delta T \right] \right. \\ \left. \left[k C_T(a) - \left(\bar{\sigma} + \frac{2D_3 \Delta T}{C_{33}} + \sigma_e - \frac{\sigma_0}{2C_{33s} V_m E_m} \right) C'_T(a) \right] \right\} \quad (C-1)$$

wobei $\bar{\sigma}$ die vereinfachte Darstellung der „debonding Festigkeit“ ist und wie folgt definiert ist:

$$\bar{\sigma} = \sigma_d - ka - \frac{\sigma_0 E_A}{V_f E_A + V_m E_m} \quad (C-2)$$

Da das Ende der Faser keine Last erfährt kann σ_e als 0 angenommen werden. Außerdem sind in einer Vielzahl der Fälle die Matrix- bzw. Faserparameter $D_3 \approx D_{3s}$ sowie $C_{33} \approx C_{33s}$. Die Funktion der Lastübertragung $C_T(a)$ kann im Experiment z.B. durch eine Raman Spektroskopie bestimmt werden und stellt für ausreichend lange Fasern eine Konstante dar. Ihre Ableitung ist somit 0. $C_T(a)$ soll daher im folgenden als $1/\beta$ geschrieben werden, wobei β den von Nayfeh eingeführten shear-lag Parameter beschreibt und eine Art „Fitting-Parameter“ darstellt [111, 116]. Somit kann die Formel C-1 für lange Fasern ($a \rightarrow \infty$) vereinfacht wie folgt dargestellt werden:

$$G_\infty(a) = \frac{r_f}{2} \left\{ C_{33s} \bar{\sigma}^2 + 2D_{3s} \bar{\sigma} \Delta T + \left(\frac{D_3^2}{C_{33}} + \frac{v_m(\alpha_T - \alpha_m)^2}{v_f A_0} \right) \Delta T^2 - \frac{k}{\beta} \left[\frac{\sigma_0}{2} \left(\frac{1}{E_A} - \frac{1}{E_m} \right) + D_{3s} \Delta T \right] \right\} \quad (C-3)$$

In den letzten Jahren wurde die Energiefreisetzungsrate von Zhandarov et al. [12], [111, 140] für den Pull-Out Test weiter optimiert und ist ebenso in das Testgerät der Firma Textechno eingebunden. Die Formel zur Berechnung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{iC} ist definiert als:

$$\begin{aligned}
G_{iC} = \frac{r_f}{2} & \left\{ C_{33s} \bar{\sigma}^2 + 2D_{3s} \bar{\sigma} \Delta T + \left(\frac{D_3^2}{C_{33}} + \frac{v_m(\alpha_T - \alpha_m)^2}{v_f A_0} \right) \Delta T^2 \right. \\
& - \left[\frac{\sigma_0}{2} \left(\frac{1}{E_A} - \frac{1}{E_m} \right) + D_{3s} \Delta T \right] \\
& \left. \left[\frac{4\tau_f}{\beta d_f} \tanh\left(\frac{\beta l_e}{2}\right) + \frac{1}{2 \cosh^2(\beta l_e/2)} \left(\bar{\sigma} + \frac{D_3 \Delta T}{C_{33}} \right) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{C-4}$$

mit dem shear-lag Parameter β definiert als:

$$\beta^2 = \frac{2}{r_f^2 E_A E_m} \left[\frac{E_A v_f + E_m v_m}{\frac{v_m}{4G_a} + \frac{1}{2G_m} \left(\frac{1}{v_m} \ln \frac{1}{v_f} - 1 - \frac{v_f}{2} \right)} \right] \tag{C-5}$$

mit $\bar{\sigma}$ definiert als:

$$\bar{\sigma} = \sigma_d - \frac{\sigma_0 E_A}{v_f E_A + v_m E_m} \tag{C-6}$$

und der „debonding Festigkeit“ zum Zeitpunkt der Ablösung der Grenzfläche σ_d gleich:

$$\sigma_d = \frac{F_d}{\pi r_f^2} \tag{C-7}$$

v_m und v_f stellen die entsprechenden Faser- und Matrixvolumengehalte dar. $\sigma_0 = v_f \sigma_d$ ist die in der Faser herrschende Spannung zum Zeitpunkt von σ_d . τ_f stellt den Term der thermischen Spannungen dar. Dieser wird beschrieben als Unterschied der sogenannten spannungsfreien Temperatur und der Prüftemperatur und ist definiert als:

$$\tau_f = E_A \beta r_f D_{3s} \Delta T \tag{C-8}$$

C.2 Einfluss der Trocknung von Polyamid 6 auf den Pull-Out Test

Wie im Kapitel 6.5 andiskutiert ist es bei Polyamid entscheidend ob und wie die Proben getrocknet werden. Polyamid hat unter Umgebungsatmosphäre aufgrund seiner polaren chemischen Struktur eine starke Wasseraufnahme von 3-4 m% [169]. Dies führt ebenfalls zu einer Volumenzunahme und veränderten mechanischen Eigenschaften und evtl. auch zu einer veränderten Anbindung an Carbonfasern. Aus diesem Grund wurden, im Rahmen der Vorversuche diese Arbeit, die Proben für PA6 immer getrocknet. Dabei ist es jedoch entscheidend wann die Proben getrocknet wurden. Als Trocknung wird ein mindestens vierstündiger Prozess bei 80 °C verstanden. Abbildung C-2 ist zu entnehmen an welcher Stelle getrocknet wurde. Prozess 1) hat keine Trocknung, 2) eine Trocknung vor dem Pull-Out, 3) vor dem Einbetten und 4) stellt eine Kombination aus 2) und 3) dar.

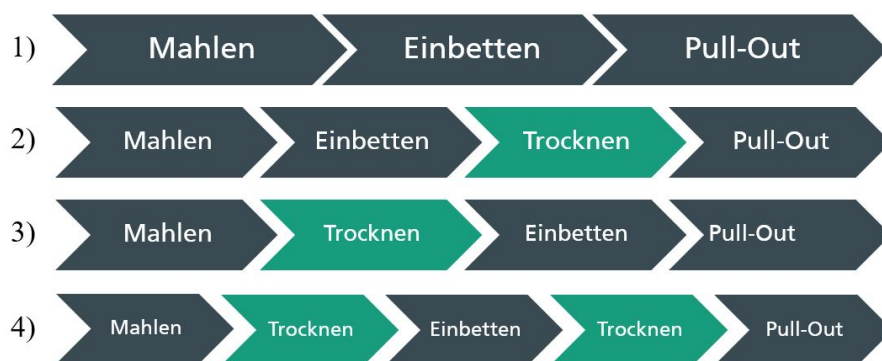


Abbildung C-2 Unterschiedliche Prozessreihenfolge zur Trocknung von PA6.

Die Ergebnisse der Untersuchung zum Einfluss des Feuchtegehalts in den Polyamid 6 Proben sind in Abbildung C-3 dargestellt. Die höchste Scherfestigkeit von 68,62 MPa zeigt Prozess 2 mit einer Trocknung direkt vor dem Pull-Out. Ebenfalls vergleichsweise hohe Werte zeigt Prozess 4, welcher ebenfalls eine Trocknung der Probe vor dem Pull-Out vorsieht. Es ist also ersichtlich, dass der Feuchtegehalt eine Verschlechterung der FMH zur Folge hat. Prozess 1 (ohne Trocknung) und 3 zeigen etwa die selben Werte, woraus sich schließen lässt, dass eine Trocknung vor der Einbettung keinerlei Effekt hat. Dies zeigt sich auch nochmals beim Vergleich von Prozess 2 und 4, welche die gleichen Werte aufzeigen. Prozess 4 zeigt eine sehr hohe Energiefreisetzungsrate auf, welche sich nicht bei Prozess 2 bestätigen lässt. Allerdings ist die Standardabweichung hier sehr hoch, was an den lediglich 7 durchgeführten gültigen Messungen liegt. Die Energiefreisetzungsrate liefert hier also die selbe Tendenz aber nicht die gleichen Werte wie die Scherfestigkeit.

Als Folge dieser Ergebnisse, werden alle PA6 Messungen vor dem Pull-Out Versuch getrocknet und nach einem kurzen Abkühlen der Probe durchgeführt.

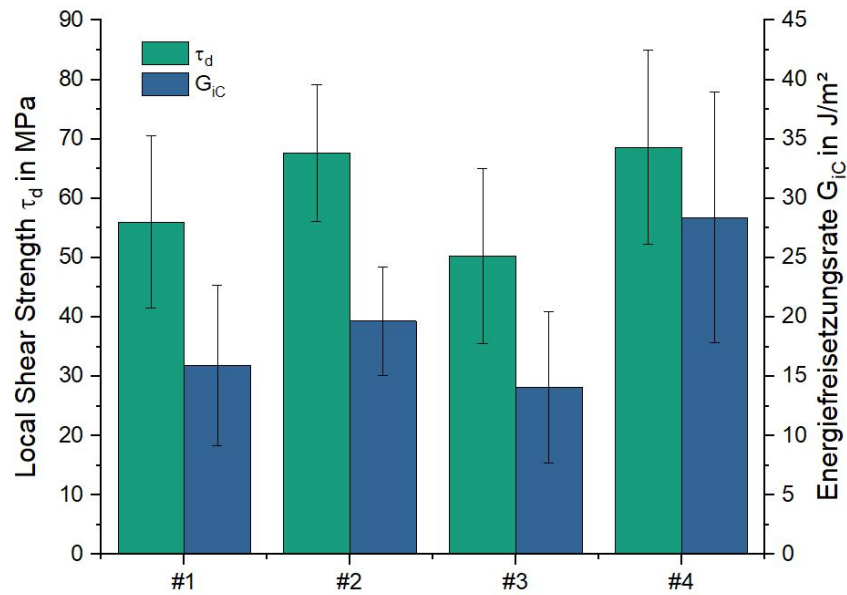


Abbildung C-3 Local Interfacial Shear Strength und Energiefreisetzungsrate von vier unterschiedlichen Prozessreihenfolgen zur Trocknung der Proben. Getestet wurden jeweils 7 Proben.

C.3 Beispielhafte Pull-Out Kurven von Carbonfasern aus PP und PA6

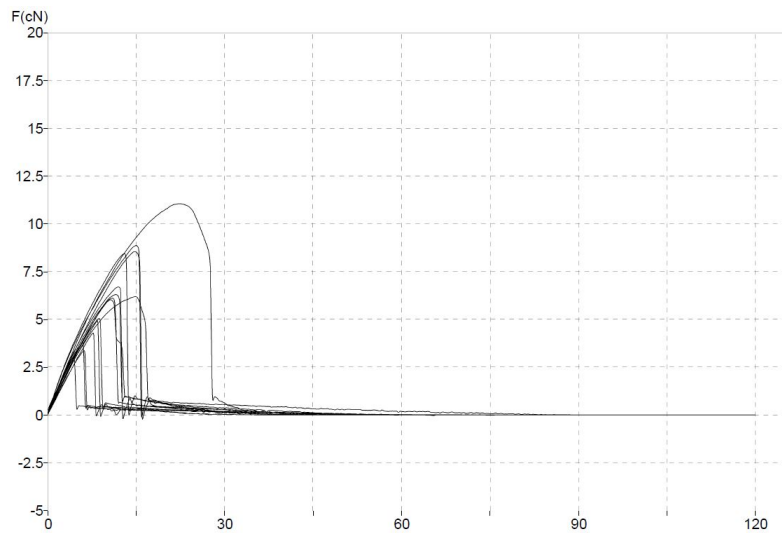


Abbildung C-4 Kraft-Weg Diagramm mehrerer Pull-Out Versuche einer Carbonfaser mit einer EP kompatiblen Schlichte aus einer PA6 Matrix mit 75 μm Einbetttiefe.

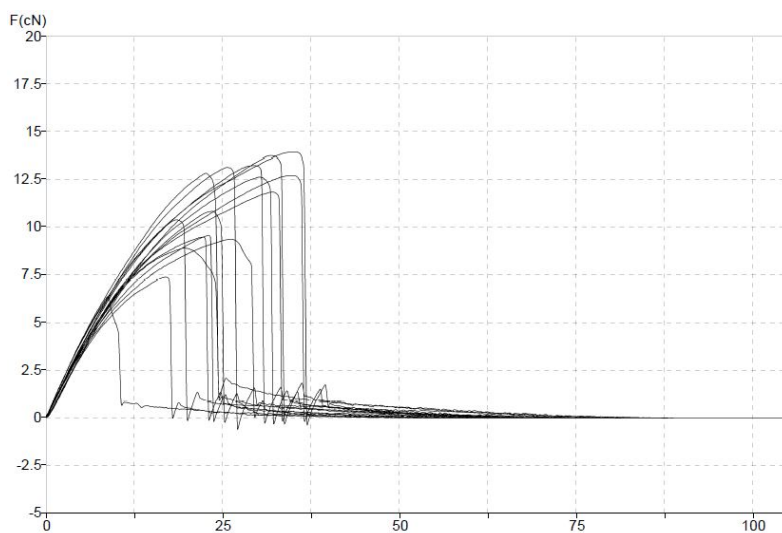


Abbildung C-5 Kraft-Weg Diagramm mehrerer Pull-Out Versuche einer Unsized Carbonfaser aus einer PA6 Matrix mit 75 μm Einbetttiefe.

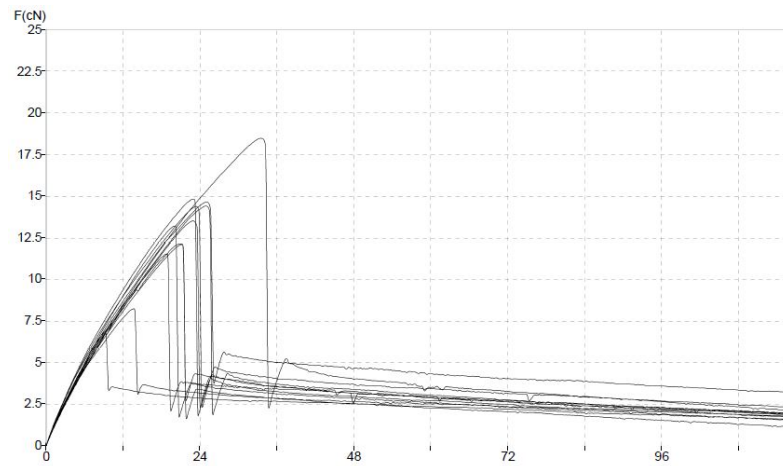


Abbildung C-6 Kraft-Weg Diagramm mehrerer Pull-Out Versuche einer von ELG recycelten Carbonfaser aus einer PP Matrix mit 300 µm Einbetttiefe.

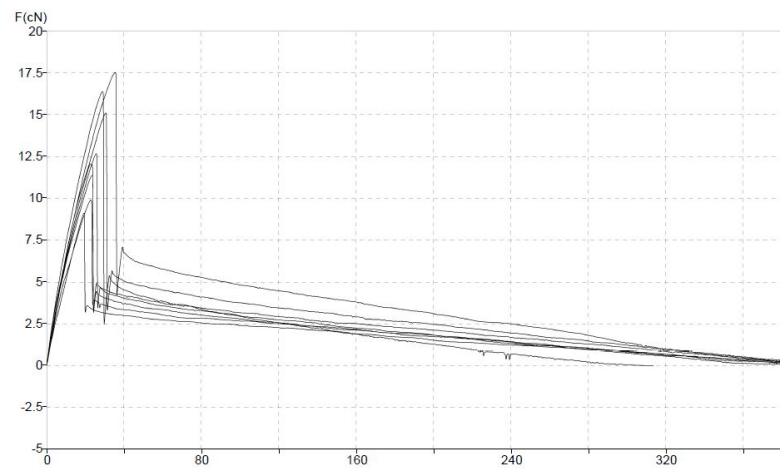


Abbildung C-7 Kraft-Weg Diagramm mehrerer Pull-Out Versuche von Carbonfasern mit einer Thermoplastkompatiblen Schlichte aus einer PP Matrix mit 450 µm Einbetttiefe.

C.4 Tabellarische Zusammenfassung des Oxidationsprozess A

Tabelle C-1 Übersicht über alle ermittelten Massenabnahmen, Durchmesser, Zugfestigkeiten und Steifigkeiten der thermisch oxidierten Carbonfaser im Oxidationsprozess A.

	Massenabnahme		Durchmesser		Zugfestigkeit	Modul
	30 Min / %	60 Min / %	Mikroskop / μm	FAVIMAT / μm	/ GPa	/ GPa
vCF	0	0	6,58 (0,29)	7,02 (0,16)	3,73 (0,91)	213,13 (6,65)
300	1,10	1,12				
400	1,26	1,33				
450	1,53	1,41		6,8 (0,16)	3,96 (1,04)	215,97 (7,01)
500	1,85	2,30		6,76 (0,32)	3,49 (0,79)	214,69 (7,54)
525	2,92	4,23				
550	5,25	7,41		6,65 (0,23)	3,53 (0,65)	201,67 (7,15)
575	10,02	17,54				
600	18,33	23,86	5,66 (0,33)	6,39 (0,2)	1,99 (0,64)	198,32 (11,36)
625	21,88	39,37				
650	33,49	51,39				
675	53,87	54,97				
700	65,13	71,46	3,55 (0,19)			
800	67,03	85,79	3,66 (0,28)			
900	80,46	89,46	3,52 (0,37)			
1000	79,16	95,27	2,52 (-)			