
Einfluss extensiver Bewitterung auf reaktive Brandschutzsysteme im Stahlbau

Von der Fakultät für Bauingenieurwesen und Geodäsie
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor - Ingenieur

- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

von

Maximilian Mund, M. Sc.

2023

Promotionskommission:

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Peter Schaumann

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Jochen Zehfuß

Kommissionsmitglied: Prof. Dr.-Ing. Nabil A. Fouad

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Martin Achmus

Tag der Promotion: 24.03.2023

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Stahlbau der Leibniz Universität Hannover.

Mein herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater und Hauptreferenten Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Schaumann, der mich bereits zu Studienzeiten unterstützt und mir die Promotion ermöglicht hat. Sein Vertrauen und dem damit verbundenen wissenschaftlichen Freiraum in Kombination mit wertvollen fachlichen Impulsen und Diskussionen, aber auch der Förderung meiner außerfachlichen Fähigkeiten waren der Grundstein meiner erfolgreichen Promotion. Dafür danke ich Ihm von ganzen Herzen.

Ein weiterer besonderer Dank gilt meinem Korreferenten Herrn Prof. Dr.-Ing. Jochen Zehfuß für sein Interesse an meiner Forschungsarbeit. Seine fachliche Begleitung hat dazu beigetragen, dass die Dissertation in dieser Form entstanden ist.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Nabil A. Fouad möchte ich herzlich für die wissenschaftliche Begleitung als Mitglied der Prüfungskommission und die wertvolle Unterzeichnung meiner Promotionsvereinbarung danken.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Achmus für die Übernahme des Vorsitzes im Prüfungsausschuss.

Während meiner Zeit am Institut für Stahlbau erhielt ich die Gelegenheit, das Projekt „Bewertung des Feuerwiderstandes von Stahlkonstruktionen mit reaktiven Brandschutzsystemen unter Berücksichtigung des Alterungsverhaltens“ (IGF 20470 N) zu bearbeiten. Große Teile meiner Dissertation habe ich im Rahmen dieses Forschungsprojektes erarbeitet und im zugehörigen Bericht veröffentlicht. Den Forschungsförderern DAST/ FOSTA und AiF sowie den Industriepartnern des Projektes sei daher herzlich gedankt. Ein Dankeschön geht auch an meine Forschungspartner der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Meinen Kollegen vom Institut für Stahlbau danke ich zum einen für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, die viele wertvolle Anregungen hervorgebracht haben. Zum anderen danke ich Ihnen für die schönen Jahre am Institut und die tolle Atmosphäre, die eine perfekte Basis für meine fachliche als auch persönliche Entwicklung war.

Christian Fricke, Andreas Reinecke und Thomas Neumann danke ich für die Unterstützung bei meinen experimentellen Untersuchungen und die vielen lehrreichen Diskussionen in der Versuchshalle.

Zudem möchte ich mich bei allen wissenschaftlichen Hilfskräften des Instituts für Stahlbau sowie bei den Studierenden, deren Arbeiten für mich im Rahmen von Projekt-, Bachelor-, Seminar- und Masterarbeiten von Bedeutung waren, bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen beiden Brandschutz-Kollegen des Instituts für Stahlbau – Herrn Dr.-Ing. Waldemar Weisheim und Herrn Dr.-Ing. Patrick Meyer. Der freundschaftliche Umgang sowie die gegenseitige Unterstützung haben mir viel Freude bereitet und mir jeder Zeit ein gutes Gefühl gegeben. Beiden möchte ich zudem herzlich für die fachliche Durchsicht meiner Dissertation danken. Ich erinnere mich gerne an die gemeinsame Zeit zurück und freue mich über die entstandenen Freundschaften.

Des Weiteren möchte ich ein herzliches Dankeschön an meine Familie und Freunde richten, die mich jeder Zeit in meinen Plänen unterstützt haben und mir durch ihre Unterstützung den Rücken freigehalten haben. Insbesondere durch ihre außerfachliche Unterstützung haben sie einen riesigen Anteil zu meiner erfolgreichen Promotion beigetragen.

Danke!

Maximilian Mund

Kurzfassung

Reaktive Brandschutzsysteme (RBS) finden im baulichen Brandschutz Anwendung, wenn neben Anforderungen an den Feuerwiderstand auch Ansprüche an die Ästhetik gestellt werden. Die profillfolgende Applikation und die geringe Trockenschichtdicke der Produkte ermöglichen es, das filigrane Erscheinungsbild von Stahlkonstruktionen aufrechtzuerhalten. Die Besonderheit der intumeszierenden Beschichtungen liegt in ihrer thermischen Schutzwirkung, die sich erst im Brandfall ausbildet. Infolge einer thermischen Einwirkung expandiert das RBS um ein Vielfaches der Trockenschichtdicke und bildet eine Schaumstruktur mit guten wärmedämmenden Eigenschaften, die den Wärmeeintrag in das zu schützende Stahlbauteil reduzieren und dessen Erwärmung zeitlich verzögern. Da RBS zu den nicht normativ geregelten Bauprodukten zählen, werden diese derzeit auf Grundlage von allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen (abZ) bzw. allgemeinen Bauartgenehmigungen (aBG) und Europäisch Technischen Bewertungen (ETA) bauaufsichtlich eingeführt.

Neben der thermischen Schutzwirkung muss im Zulassungsverfahren auch ein Nachweis der Dauerhaftigkeit der Brandschutzbeschichtung erbracht werden. Auf nationaler Ebene erfolgt diese Bewertung auf Basis von Kurz- und Langzeitversuchen. Anhand von Brandversuchen an künstlich, beschleunigt in der Klimakammer bewitterten Probekörpern wird eine Leistungsprognose aufgestellt. Die Überprüfung erfolgt anschließend an für zwei, fünf und zehn Jahre entsprechend des Anwendungsbereichs ausgelagerten Probekörpern im Brandversuch. Auf europäischer Ebene sind ausschließlich Kurzzeitversuche vorgeschrieben. Weicht die Leistungsfähigkeit des bewitterten RBS im Brandversuch im Mittel nicht mehr als 15 % von der unbewitterten Grundprüfung ab, wird dem RBS eine Nutzungsdauer von zehn Jahren attestiert. Eine Nutzungsdauer von 25 Jahren darf einem Produkt nach dem Europäischen Bewertungsdokument (EAD) bei ausreichendem Nachweis der Dauerhaftigkeit ebenfalls bescheinigt werden. Allerdings existiert derzeit kein geregeltes Prüfkonzept. Für die Bewertung einer Nutzungsdauer länger als zehn Jahre ist es unerlässlich, dass der Einfluss der Bewitterung auf das Verhalten von RBS bekannt ist.

Das Ziel der Dissertation ist daher die Bewertung des Einflusses der Bewitterung auf die thermische Schutzwirkung von RBS sowie die Identifikation maßgeblicher Mechanismen, die durch die Bewitterung hervorgerufen werden, für die physikalische Beschreibung des Verhaltens von bewitterten RBS im Brandfall.

Um das Ziel zu erreichen, wurde zunächst eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt und der aktuelle Stand der Technik und Forschung von RBS mit dem Fokus auf den Einfluss der Bewitterung präsentiert. Dabei werden das Verhalten im Brandfall sowie die Einzelbestandteile von RBS beschrieben und die Bewertung der Dauerhaftigkeit in den Zulassungsrichtlinien sowie der Stand der Forschung von bewitterten RBS analysiert.

Im zweiten Schritt wurden experimentelle Untersuchungen zur Bewertung der thermischen Schutzwirkung von bewitterten RBS durchgeführt. Die Untersuchungen wurden an zwei wasserbasierten RBS, einer generischen Richtrezeptur und einem kommerziellen Produkt durchgeführt. Die Probekörper wurden dabei mehrfach nach den Bewitterungs-Zyklen für den feuchten Innenraum (Typ Z₁) der EAD 350402-00-1106 künstlich bewittert. Durch die Verlängerung der Beanspruchungsdauer von 21 Tagen auf 63 bzw. 128 Tage in der Klimakammer konnte das Langzeitverhalten von bewitterten RBS analysiert werden.

Dafür wurden kleinmaßstäbliche Brandversuche an beschichteten Stahlplatten zur Ermittlung der thermischen Schutzwirkung von bewitterten RBS durchgeführt. Darüber hinaus wurde in zusätzlichen Versuchen das Expansionsverhalten von bewitterten RBS studiert. Ergänzt wurden die Untersuchungen mit thermoanalytischen Verfahren (TG-, DSC-Analyse) sowie optischen, überwiegend mikroskopischen Analysen der Oberfläche sowie der Morphologie. Aus den experimentellen Untersuchungen wurden bewitterungsabhängige Materialkennwerte abgeleitet. Es konnte mittels objektiver Messverfahren ermittelt werden, dass die thermische Schutzwirkung sowie die Expansion der RBS mit zunehmender Bewitterungsdauer abnimmt und die Morphologie der Schaumstruktur degradiert.

Die experimentellen Untersuchungen wurden durch numerische Simulationen ergänzt. Ein dreidimensionales, thermo-mechanisch gekoppeltes Finite-Elemente Modell wurde anhand der gemessenen Stahltemperaturen aus den Brandversuchen für das unbewitterte RBS validiert. Anschließend wurde ein Modell entwickelt, mit welchem das Verhalten von bewitterten RBS im Brandfall simuliert werden kann. Durch die Validierung des Modells mittels der Versuchsdaten kann auf die maßgeblichen physikalischen Mechanismen, die durch den Einfluss der Bewitterung in den RBS hervorgerufen werden, geschlossen werden.

Schlagwörter: Reaktive Brandschutzsysteme, Künstliche Bewitterung, Expansion, Morphologie, Kleinmaßstäbliche Brandversuche, Brandfall, Finite-Elemente Simulation, Alterung, Nutzungsdauer

Abstract

Intumescent coatings (IC) are used in structural fire design when requirements are requested not only on fire resistance but also on aesthetics. Due to a profile-following application and low dry film thicknesses of these products, it is possible to maintain the filigree appearance of steel structures. The particular behaviour of intumescent coatings relates to their thermal performance, which only develops in the case of fire. When being exposed to heat, ICs expand multiple times the dry film thickness and form a foam structure with good thermal insulating properties, which protect the underlying steel structure and delay its heating in time. As ICs belong to the non-standardised products, they are currently introduced to the German market on the basis of national technical approvals (abZ), general construction technique permits (aBG) or European Technical Assessments (ETA).

In addition to the insulating efficiency, the proof of the durability of the coating must be provided during the approval procedure. At national level, this assessment is carried out on the basis of short- and long-term tests. Within fire tests a performance prognosis is given, using specimens which were priorly exposed to artificial and accelerated weathering in a climatic chamber. This prognosis is later reviewed in fire tests on specimens stored indoor or outdoor, depending on the field of application, for two, five and ten years (long-term tests). At European level, only short-term tests are prescribed. If the performance of the weathered IC in the fire test does not deviate significantly from the initial tests, a working life of ten years is assumed. According to the European Assessment Document (EAD), an estimated working life of 25 years can also be attested if a sufficient documented proof of the durability can be offered, but currently there is no regulated testing concept. For this, it is essential that the influence of environmental conditions on the performance of IC is known.

Therefore, the aim of the dissertation is to evaluate the influence of weathering on the thermal performance of IC as well as to identify relevant mechanisms, caused by weathering, for the physical description of the behaviour of weathered IC in case of fire.

In order to achieve this goal, a comprehensive literature review was first conducted and the current state of the art and research of IC with the focus on the influence of weathering is presented. The behaviour in case of fire and the individual components of IC are described and the evaluation of durability in the approval procedure as well as the state of research of weathered IC are analysed.

In the second step, experimental investigations were carried out on the thermal performance of weathered IC. The investigations were performed on two water-based IC, a generic model

formulation and a commercial product. The test specimens were artificially weathered several times according to the weathering cycles for internal conditions with a high humidity (Type Z₁) of EAD 350402-00-1106. By extending the exposure time from 21 days to 63 or 128 days in the climate chamber, the long-term behaviour of weathered IC could be analysed.

For this purpose, small-scale fire tests were carried out on coated steel plates to determine the thermal performance of weathered IC. Furthermore, the expansion behaviour of IC weathered for different periods was studied in additional tests. The investigations were supplemented with thermoanalytical analyses (TG and DSC analyses) as well as optical, predominantly microscopic analyses of the surface and the morphology. Weathering-dependent material parameters were derived from the experimental investigations. By means of objective measurement methods, it was possible to determine that the thermal performance as well as the expansion of the IC decreases with increasing weathering duration and that the morphology of the foam structure degrades.

The experimental investigations were complemented by numerical simulations. A three-dimensional, thermo-mechanically coupled finite element model was validated against the measured steel temperature of the fire tests for the initial IC. Subsequently, a model was developed to simulate the behaviour of weathered IC in case of fire. By validating the model against own test data, conclusions can be drawn about the relevant physical mechanisms caused by the influence of weathering on IC.

Keywords: intumescent coatings, artificial weathering, expansion, morphology, small-scale fire tests, in case of fire, finite element simulation, ageing, working life

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	2
1.3	Vorgehensweise	3
2	Stand der Technik und Forschung	5
2.1	Reaktive Brandschutzsysteme	5
2.1.1	Anwendungsbereich	5
2.1.2	Zulassungsverfahren	6
2.1.3	Aufbau und Bestandteile	8
2.1.4	Reaktionsprozesse unter Temperatureinfluss	17
2.1.5	Wärmeübertragungsmechanismen innerhalb der Schaumstruktur.....	21
2.1.6	Morphologie der Schaumstruktur.....	22
2.2	Bewertung der Dauerhaftigkeit von RBS in den Zulassungen	24
2.2.1	Allgemeines.....	24
2.2.2	Nationale Regelungen	25
2.2.3	Europäische Regelungen	30
2.2.4	Analyse von Kurz- und Langzeitversuchen nationaler Zulassungsprüfungen ..	31
2.3	Stand der Forschung zum Einfluss der Bewitterung auf RBS.....	33
2.3.1	Allgemeines.....	33
2.3.2	Beanspruchung mit einzelnen Einflussfaktoren der realen Bewitterung	33
2.3.3	Beanspruchungen bei freier Bewitterung	47
2.3.4	Beanspruchung mit künstlichen, beschleunigten Bewitterungs-Zyklen	52
2.4	Zusammenfassung	70
2.5	Abgrenzung der eigenen Forschungsarbeit	73
3	Experimentelle Untersuchungen	75
3.1	Allgemeines	75
3.2	Versuchsprogramm	77
3.3	Optische Oberflächenanalysen	80
3.3.1	Allgemeines.....	80

3.3.2	Erscheinungsbild nach der Bewitterung.....	80
3.3.3	Schliffbilder bewitterter RBS.....	82
3.3.4	Oberflächenanalyse der bewitterten Proben.....	83
3.4	Thermoanalytische Verfahren.....	87
3.4.1	Allgemeines.....	87
3.4.2	Versuchsaufbau und Probekörper.....	88
3.4.3	Ergebnisse.....	89
3.5	Digitale Expansionsanalyse.....	92
3.5.1	Allgemeines.....	92
3.5.2	Versuchsaufbau und Probekörper.....	93
3.5.3	Ergebnisse.....	95
3.6	Erwärmungsversuche.....	102
3.6.1	Allgemeines.....	102
3.6.2	Versuchsaufbau und Probekörper.....	103
3.6.3	Ergebnisse.....	105
3.7	Mikroskopie der Schaumstruktur.....	115
3.7.1	Allgemeines.....	115
3.7.2	Vorgehensweise bei der Analyse.....	116
3.7.3	Ergebnisse.....	117
3.8	Diskussion der Ergebnisse.....	124
3.9	Zusammenfassung.....	133
4	Numerische Untersuchungen.....	137
4.1	Allgemeines.....	137
4.1.1	Numerische Modelle von unbewitterten RBS aus der Literatur.....	137
4.1.2	Numerische Modelle von bewitterten RBS aus der Literatur.....	139
4.1.3	Vorgehensweise zur Entwicklung eines Modells.....	140
4.2	Materialkennwerte.....	140
4.3	Modellbildung.....	146
4.4	Simulation des Hochtemperaturverhaltens von unbewitterten RBS.....	151
4.4.1	Validierung des Modells anhand der Messdaten der Erwärmungsversuche ..	151
4.4.2	Validierung des Modells anhand der Messdaten der Expansionsversuche	154
4.5	Entwicklung eines numerischen Modells für bewitterte RBS.....	156
4.6	Zusammenfassung.....	165

5	Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick	168
5.1	Zusammenfassung	168
5.2	Schlussfolgerungen	173
5.3	Ausblick	174
	Literaturverzeichnis	176
	Abbildungsverzeichnis.....	191
	Tabellenverzeichnis.....	201
	Anhang	202

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

aBG	Allgemeine Bauartgenehmigung
abZ	Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>Attenuated Total Reflection</i>)
BAM	Bundesanstalt für Materialprüfung und -forschung
DIBt	Deutsches Institut für Bautechnik
DIPER	Dipentaerythrit
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	Ableitung des Masseverlustes nach der Zeit (engl. <i>Derivative Thermogravimetry</i>)
EAD	Europäisches Bewertungsdokument (engl. <i>European Assessment Document</i>)
EG	Expandierbares Graphit
ep	Epoxidharzbasiert
EPD	Umweltproduktdeklaration (engl. <i>Environment Product Declaration</i>)
EPMA	Elektronenstahlmikroanalyse (engl. <i>Electron Probe Micro Analysis</i>)
ESD	Endschichtdicke
ETA	Europäische Technische Bewertung (engl. <i>European Technical Assessment</i>)
ETK	Einheits-Temperaturzeitkurve
FE	Finite Elemente
FTIR-Spektroskopie	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
INI	Initial; Verweis auf unbewitterte Probekörper
lö	Lösemittelhaltig
MEL	Melamin
MP	Melaminphosphat
MW	Mittelwert

PE	Polyethylen
PER	Pentaerythrit
PP	Polypropylen
PU	Polyurethan
PVAC	Polyvinylacetat
PVAL	Polyvinylalkohol
RBS	Reaktives Brandschutzsystem
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RH	Relative Luftfeuchte (engl. <i>Relative Humidity</i>)
SVA	Sachverständigenausschuss
TE	Thermoelement
TG-Analyse	Thermogravimetrische Analyse
TiO ₂	Titandioxid
TriPER	Tripentaerythrit
TSD	Trockenschichtdicke
UV	Ultraviolett
vBG	Vorhabenbezogene Bauartgenehmigung
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (engl. <i>Volatile Organic Compounds</i>)
wa	Wasserbasiert
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-Ray Diffraction</i>)
1K-System	Einkomponenten-System
2K-System	Zweikomponenten-System

Lateinische Bezeichnungen

Kleinbuchstaben

b	[mm]	Breite der Stahlplatte
c	[J/(kg·K)]	Spezifische Wärmekapazität
c _a	[J/(kg·K)]	Spezifische Wärmekapazität von Baustahl
c _p	[J/(kg·K)]	Spezifische Wärmekapazität des RBS
d _D	[µm]	Trockenschichtdicke des Decklacks
d _G	[µm]	Trockenschichtdicke der Grundierung

d_p	[mm]	Trockenschichtdicke des RBS
dx	[m]	Mittlerer Porendurchmesser der Schaumstruktur
f_A	[-]	Faktor, der die temperaturabhängige Vergrößerung der beflamten Fläche bezogen auf die Grundfläche des RBS abbildet
m	[kg]	Masse
Δm	[Gew.-%]	Masseverlust
n	[-]	Anzahl
\dot{q}	[W/(m ² ·K)]	Wärmestrom aus internen oder externen Wärmequellen
t_{SP}	[mm]	Dicke der Stahlplatte
t	[s]	Zeit
t_{500}	[min]	Zeit t , bei der 500 °C an der Rückseite der Stahlplatte erreicht werden
Δt	[s]	Zeitschrittweite
u	[mm]	Verschiebung
$z(x), z(x,y)$	[m]	Höhenordinate

Großbuchstaben

A	[m ²]	Fläche
E	[Pa]	Elastizitätsmodul
L	[m]	Länge
R_a	[μm]	Linienrauheit (Arithmetrischer Mittelwert der Profildinate)
S_a	[μm]	Oberflächenrauheit (Mittlere arithmetrische Höhe der skalenbegrenzten Oberfläche)
T	[K]	Temperatur
ΔT	[K]	Temperaturunterschied
V	[m ³]	Volumen
V_{Gas}	[mm ³]	Volumen, des in der Schaumstruktur eingeschlossenen Gases
ΔV	[%]	Volumenänderung
V/A_p	[m]	Inverse des Profilfaktors

Griechische Bezeichnungen

α	[-]	Expansionsfaktor
α_i	[-]	Expansionsfaktor bei einer RBS-Temperatur von θ_i
α_{\max}	[-]	Maximaler Expansionsfaktor
α_T	[1/K]	Thermischer Ausdehnungsfaktor
α	[W/(m ² ·K)]	Wärmeübergangskoeffizient
α_c	[W/(m ² ·K)]	Wärmeübergangskoeffizient für den konvektiven Anteil
ε	[-]	Emissivität
θ	[K]	RBS-Temperatur
θ_i	[K]	RBS-Temperatur zum Zeitschritt i
θ_0	[K]	Referenztemperatur für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten
$\Delta\theta_{a,t}$	[K]	Anstieg der Stahltemperatur innerhalb des Zeitschritts Δt
$\theta_{a,t}$	[°C]	Stahltemperatur
θ_t	[°C]	Brandraumtemperatur
$\dot{\theta}$	[K/s]	Heizrate
λ	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit des RBS
λ_{Luft}	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit von Luft
$\lambda_{\text{Strahlung}}$	[W/(m·K)]	Anteil der Wärmestrahlung an der Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{\text{Grundmat}}$	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit des Grundmaterials
λ_{eff}	[W/(m·K)]	Effektive Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_c / \lambda_s / \lambda_l$	[mm]	Grenzwellenlängen
ν	[-]	Querkontraktionszahl
ρ	[kg/m ³]	Dichte
ρ_0	[kg/m ³]	Dichte bei Raumtemperatur
ρ_a	[kg/m ³]	Dichte von Baustahl
ρ_p	[kg/m ³]	Dichte des RBS
σ	[W/(m ² ·K ⁴)]	Stefan-Boltzmann-Konstante
ϕ	[-]	Porosität des RBS

1 Einleitung

1.1 Motivation

Reaktive Brandschutzsysteme (RBS) werden im konstruktiven baulichen Brandschutz zur Erfüllung der Anforderungen an den Feuerwiderstand eingesetzt. Es existiert eine Vielzahl von Produkten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, sodass ein breitgefächerter Anwendungsbereich abgedeckt wird (*Hothan & Häßler, 2022*). Die zunehmende Verwendung der Produkte als Brandschutzmaßnahme ist damit verbunden, dass RBS durch die geringe Applikationsdicke einen geringen Einfluss auf das architektonische Aussehen der Stahlkonstruktion sowie ein geringes Zusatzgewicht im Vergleich zu passiven Brandschutzbekleidungen haben. Zudem bieten RBS durch die Möglichkeit der Applikation sowohl im Werk als auch auf der Baustelle eine große Flexibilität (*Lucherini & Maluk, 2019*). Die Besonderheit von RBS ist, dass die thermische Schutzwirkung erst infolge einer thermischen Beanspruchung ausgebildet wird. Ab Temperaturen von ca. 200 °C bis 300 °C reagieren die Bestandteile in dem RBS miteinander und es wird eine Schaumstruktur gebildet, die die Erwärmung des Stahlbauteils aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit verzögert (siehe Abbildung 1.1).



Abbildung 1.1: RBS vor und nach einer thermischen Beanspruchung

Im Zulassungsverfahren von RBS werden neben den Anforderungen an die thermische Schutzwirkung auch Ansprüche an die Dauerhaftigkeit gestellt. In Deutschland werden die Zulassungsprüfungen gemäß den Zulassungsgrundsätzen des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) (*DIBt, 1997*) und auf europäischer Ebene nach *EAD 350402-00-1106 (2017)* durchgeführt. Die thermische Schutzwirkung wird jeweils anhand von Brandversuchen an beschichteten Stahlplatten sowie I-Profilen nach *DIN EN 13381-8 (2013)* untersucht. Zum einen werden für die

Bewertung der Dauerhaftigkeit Kurzzeitversuche definiert, bei denen beschichtete Stahlplatten je nach angestrebtem Anwendungsbereich in einer Klimakammer definierten beschleunigten Bewitterungs-Zyklen unterzogen werden. Zum anderen werden Langzeitversuche vorgeschrieben, bei denen beschichtete Stahlplatten je nach angestrebtem Anwendungsbereich für zwei, fünf und zehn Jahren der realen Bewitterung ausgesetzt werden. Jeweils anschließend an die Bewitterung werden Brandversuche durchgeführt. Während die Kurzzeitversuche der Leistungsprognose dienen, ist anhand der Langzeitversuche eine Leistungsüberprüfung möglich (*Hothan & Häßler, 2022*). Letztere sind auf europäischer Ebene aufgrund der unterschiedlichen klimatischen Bedingungen in Europa nicht vorgeschrieben. Somit basiert die Bewertung der Dauerhaftigkeit von RBS bei der Zulassung nach *EAD 350402-00-1106 (2017)* ausschließlich auf Kurzzeitversuchen. Daher wird den Produkten bei Einhaltung der Kriterien auf europäischer Ebene eine Nutzungsdauer von zehn Jahren attestiert. Die Angabe der Nutzungsdauer ist allerdings nicht als Lebensdauer auszulegen. Eine Zulassung von RBS für eine Nutzungsdauer von 25 Jahren ist nach *EAD 350402-00-1106 (2017)* ebenfalls möglich, allerdings fehlt es derzeit an definierten Prüfscenarien für die erhöhte Nutzungsdauer. Die Entwicklung eines Vorschlags für Prüfscenarien für RBS mit einer Nutzungsdauer von mehr als zehn Jahren war das Ziel des Forschungsprojektes IGF 20470 N (*Schaumann et al., 2022*), an welchem der Autor dieser Dissertation maßgeblich beteiligt war. Für die Bewertung der Dauerhaftigkeit - oder allgemeiner des Einflusses einer Bewitterung auf RBS - ist die Kenntnis über die maßgebenden ablaufenden Mechanismen in der Beschichtung infolge der Bewitterung unverzichtbar.

1.2 Zielsetzung

Der Aspekt der Dauerhaftigkeit wurde in jüngerer Vergangenheit kontrovers in Fachkreisen diskutiert (*Hothan & Häßler, 2022*). Um belastbare Aussagen zu dem Einfluss der Bewitterung auf die thermische Schutzwirkung von RBS treffen zu können, fehlt es derzeit an grundlegenden experimentellen und numerischen Untersuchungen zu bewitterten RBS. Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit ist die Bewertung des Einflusses der Bewitterung auf RBS auf Grundlage experimenteller Untersuchungen sowie die Identifikation maßgebender Mechanismen, die in der Beschichtung durch die Bewitterung hervorgerufen werden. Die Zielsetzung dieser Forschungsarbeit kann in folgende Unterpunkte gegliedert werden:

- Gewinn von Erkenntnissen zum Einfluss der Bewitterung auf die thermische Schutzwirkung in einem umfassenden Versuchsprogramm an beschichteten Stahlplatten, die unterschiedlich lang beschleunigten Bewitterungs-Zyklen unterzogen wurden

- Bewertung des Einflusses der Bewitterung auf das Expansionsverhalten von RBS in Detailanalysen mittels gesonderter kleinmaßstäblicher Expansionsversuche
- Analyse des Einflusses der Bewitterung auf die Morphologie der sich im Brandfall ausbildenden Schaumstruktur in mikroskopischen Detailanalysen
- Entwicklung eines numerischen Modells zur Bewertung der thermischen Schutzwirkung von bewitterten RBS auf Stahlbauteilen inklusive Bestimmung der Materialeigenschaften von bewitterten RBS auf Basis der experimentellen Untersuchungen
- Ableitung der maßgebenden Mechanismen der Bewitterung auf RBS basierend auf den experimentellen Untersuchungen und numerischen Simulationen

Damit alle Unterpunkte der Zielsetzung im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden können, wurde ein wissenschaftlicher Ansatz basierend auf einer Vielzahl experimenteller Untersuchungen sowie numerischen Simulationen entwickelt. Das Vorgehen dieser Arbeit wird im folgenden Kapitel 1.3 beschrieben.

1.3 Vorgehensweise

In Kapitel 2 wird der Stand der Technik und Forschung zu RBS mit dem besonderen Fokus auf Untersuchungen zu bewitterten RBS zusammengefasst. Grundlegend werden zunächst der Anwendungsbereich und das Zulassungsverfahren sowie der Aufbau inklusive der Bestandteile von RBS mit dem Fokus auf der Bewitterungsbeständigkeit dargestellt. Darüber hinaus werden die thermisch induzierten Reaktionsprozesse im Brandfall sowie die Wärmeübertragungsmechanismen innerhalb der sich ausbildenden Schaumstruktur beschrieben. Weiterhin werden in Kapitel 2.1 Informationen zu der Morphologie der Schaumstruktur aus der Literatur zusammengetragen und analysiert. Anschließend werden die nationalen und europäischen Regelungen zum Nachweis der Dauerhaftigkeit inklusive der je nach Anwendungsbereich unterschiedlichen Kurzzeitversuche beschrieben. Zudem wird der Stand der Forschung von Untersuchungen an bewitterten RBS zusammengefasst. Die Vielzahl an unterschiedlichen experimentellen Untersuchungen wird kategorisiert nach der Art der Bewitterung dargestellt. Zunächst werden Untersuchungen zu einzelnen Einflussfaktoren, wie beispielsweise Salzwasser, und Kombinationen von Einflussfaktoren, wie beispielsweise UV-Strahlung und Feuchtigkeit präsentiert. Anschließend folgen die Ergebnisse aus Forschungsarbeiten an freibewitterten RBS und RBS unter zyklischer Beanspruchung, wie den normativ geregelten Bewitterungs-Zyklen. Abschließend wird die Motivation für die eigenen experimentellen und numerischen Untersuchungen basierend auf dem analysierten Stand der Technik und Forschung abgeleitet.

Anschließend werden in Kapitel 3 die Durchführung sowie die Ergebnisse der Vielzahl an durchgeführten experimentellen Untersuchungen vorgestellt. Zunächst wird das Versuchsprogramm inklusive der Bewitterung der Probekörper beschrieben, bevor die optischen Oberflächenanalysen nach der Bewitterung, aber vor den Brandversuchen, präsentiert werden. Die Einflüsse der Bewitterung auf die Oberfläche der Probekörper werden optisch anhand von Fotoaufnahmen sowie dem Mikroskop analysiert und mithilfe von Messungen der Rauheit quantifiziert. Darüber hinaus werden thermoanalytische Verfahren angewendet, die für die Quantifizierung der chemischen Reaktionen während der thermischen Einwirkung sowie zur Ableitung von thermischen Materialkennwerte benötigt werden. In kleinskaligen Brandversuchen wird das Expansionsverhalten der RBS unter Berücksichtigung von unterschiedlichen Bewitterungs-Zyklen analysiert. Aus diesen experimentellen Untersuchungen werden bewitterungsabhängige Expansionsfaktoren ermittelt. Die thermische Schutzwirkung wird anschließend mit Fokus auf den Einfluss der Bewitterung anhand von Brandversuchen an Stahlplatten analysiert. Weitere Detailanalysen an den im Brandversuch gebildeten Schaumstrukturen werden mithilfe von mikroskopischen Aufnahmen durchgeführt. Der Einfluss der Bewitterung auf die sich bildende, schützende Schaumstruktur wird bewertet. Abschließend werden die Erkenntnisse der unterschiedlichen experimentellen Untersuchungen in Kapitel 3 in der Gesamtheit analysiert und diskutiert. Korrelationen zwischen einzelnen Parametern werden abgeleitet sowie Beobachtungen definiert, die in den numerischen Simulationen berücksichtigt werden müssen, um das Verhalten bewitterter RBS im Brandfall realitätsnah abzubilden.

Mit dem Ziel, die maßgebenden Mechanismen und Beobachtungen der experimentellen Untersuchungen für die Reduktion der thermischen Schutzwirkung mit zunehmender Bewitterungsdauer zu definieren, wird ein numerisches Modell entwickelt und anhand der durchgeführten experimentellen Untersuchungen validiert. Durch die Implementierung von maßgebenden gemessenen Parametern der experimentellen Untersuchungen sowie den Beobachtungen vor, während und nach den Versuchen wird das Modell validiert. Somit werden die maßgebenden Mechanismen, die durch die Bewitterung hervorgerufen werden, aufgefunden gemacht (siehe Kapitel 4).

In Kapitel 5 werden die wesentlichen Erkenntnisse des Stands der Forschung sowie der durchgeführten experimentellen und numerischen Untersuchungen der Dissertation zusammengefasst. Des Weiteren werden aufbauend auf den Ergebnissen der Arbeit Vorschläge für weiterführende Untersuchungen gegeben.

2 Stand der Technik und Forschung

2.1 Reaktive Brandschutzsysteme

2.1.1 Anwendungsbereich

Reaktive Brandschutzsysteme (RBS), auch dämmschichtbildende oder intumeszierende Beschichtung genannt, werden dort eingesetzt, wo neben Brandschutzanforderungen auch Ansprüche an die Ästhetik gestellt werden. RBS sind Beschichtungen, die im Bereich von wenigen hundert Mikrometer bis wenigen Millimetern auf Stahlbauteile aufgetragen werden und dadurch eine filigrane Bauweise ermöglichen. Alternative Anwendungsbereiche sind Holz- und Betonbauteile. Das Substrat beeinflusst das Verhalten der RBS (*Lucherini, 2020*), sodass diese alternativen Anwendungsbereiche in dieser Arbeit nicht behandelt werden. Die Beschichtung wird in der Regel mittels des Airless-Spray-Verfahrens aufgebracht. Dabei ist eine Applikation im Werk sowie auf der Baustelle möglich. Es ist darauf hinzuweisen, dass das Aufbringen der Beschichtung durch geschultes Fachpersonal erfolgen muss (*Proschek, 2021*). Die Besonderheit der RBS ist, dass diese ihre thermische Schutzwirkung erst im Brandfall ausbilden. Infolge einer Temperatureinwirkung schäumt die Beschichtung im Bereich von ca. 200 – 300 °C um ein Vielfaches der Ausgangsdicke auf und bildet eine porige Schaumstruktur, die durch die geringe Wärmeleitfähigkeit den Temperatureintrag in das zu schützende Stahlbauteil verlangsamt.

Der Anwendungsbereich umfasst sowohl den Innen- als auch den Außenbereich. Dabei kann die Qualität von emissionsarmen, VOC- (engl. *Volatile Organic Compounds* – Flüchtige organische Verbindungen) und halogenfreien Beschichtungen durch eine Umweltproduktdeklaration (EPD) nachgewiesen werden (*IGSB, 2018*).



Abbildung 2.1: Anwendungsbeispiele für reaktive Brandschutzsysteme auf Stahlbauteilen (v.l.n.r.): Bürogebäude *The Squire* in Frankfurt (Foto: Tom Bauer), Bürogebäude *Dockland* in Hamburg (Foto: Rudolf Hensel GmbH), Shoppingcenter *Europapassage* in Hamburg (Foto: www.dr-ing-binnewies.de), Hochhaus *Shanghai Tower* (Foto: www.genseler.com)

In Abbildung 2.1 und Abbildung 2.2 sind Anwendungsbeispiele für RBS auf Stahlbauteilen dargestellt. Häufig werden RBS bei größeren Bürokomplexen mit sichtbaren Stahlbauteilen, wie beispielsweise im *The Squire* in Frankfurt oder *Dockland* in Hamburg, öffentlichen Gebäuden, wie Shoppingcentern oder Stadien, Gebäuden der Verkehrsinfrastruktur, wie Bahnhaltstellen oder Flughäfen, bei Ertüchtigungen oder Umnutzungen denkmalgeschützter Gebäude, Messe- oder Industriehallen sowie auch Teilstrukturen von Hochhäusern eingesetzt. Anhand der umgesetzten Projekte ist der breitgefächerte Anwendungsbereich von RBS erkennbar. Zudem wird gezeigt, dass durch den Einsatz der dünnen Beschichtungen architektonisch ansprechende Strukturen mit Brandschutzanforderungen umsetzbar sind.

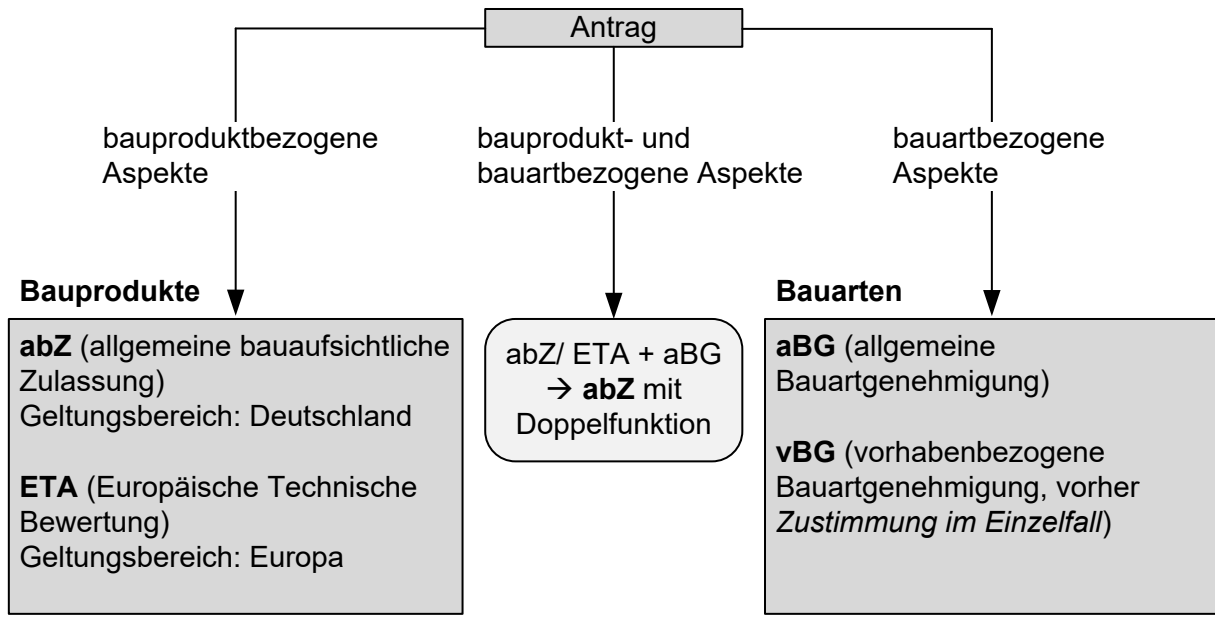


Abbildung 2.2: Anwendungsbeispiele für reaktive Brandschutzsysteme auf Stahlbauteilen (v.l.n.r.): Heinz von Heiden Arena in Hannover (Foto: Ulrich Stamm), U-/ S-Bahnhaltstelle Elbbrücken in Hamburg (Foto: Sika Deutschland GmbH), Lagerhalle einer Logistikfirma in Lüttich (Foto: Tom Bauer), denkmalgeschütztes Industriegebäude nach Umnutzung als Bürogebäude in Wuppertal (Foto: Tom Bauer)

2.1.2 Zulassungsverfahren

Reaktive Brandschutzsysteme sind nicht normativ geregelte Bauprodukte. Ihre Anwendung erfolgt in Deutschland auf der Grundlage von allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen (abZ) und Europäischen Technischen Bewertungen (ETA, engl. *European Technical Assessment*) oder über eine vorhabenbezogene Bauartgenehmigung (vBG). Durch eine Novellierung der Verwendbarkeitsnachweise für reaktive Brandschutzsysteme durch das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt), durch die Mitteilung vom 7. Juli 2017 (DIBt, 2017), können bauprodukt-spezifische Zulassungen zusätzlich mit allgemeinen Bauartgenehmigungen (aBG) verknüpft werden. Auf diese Weise können Produkte, die auf dem europäischen Markt durch eine ETA zugelassen sind, mit nationalen Anforderungen an Bauarten verknüpft und in Deutschland eingeführt werden (Hothan & Häßler, 2022). Eine Übersicht über die Möglichkeiten der Erzielung eines Verwendbarkeitsnachweises ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

Auf nationaler Ebene gelten die Zulassungsgrundsätze des DIBt aus dem Jahre 1997 (DIBt, 1997) als Grundlage. Für die Erwirkung einer ETA werden die Anforderungen der Zulassungsversuche in dem Europäischen Bewertungsdokument EAD 350402-00-1106 (2017) (engl. *European Assessment Document*) definiert.



Inkrafttreten: 15. Dezember 2017

Anmerkung: Bereits vom DIBt erteilte Bescheide müssen während ihrer Geltungsdauer nicht geändert werden.

Abbildung 2.3: Zulassungsmöglichkeiten für die Verwendung von reaktiven Brandschutzsystemen in Deutschland (nach Schaumann & Weisheim (2019))

Generell werden in den nationalen Zulassungsgrundsätzen folgende Anforderungen an reaktive Brandschutzsysteme definiert:

- (1) Einstufung in Feuerwiderstandsklasse nach *DIN 4102-2 (1977)* muss möglich sein
- (2) Systeme müssen dauerhaft wirksam sein
- (3) RBS muss am Untergrund haften und auch unter Schwelbrandbedingungen nach *DIN EN 1363-2 (1999)* wirksam sein
- (4) Korrosionsschutz muss sichergestellt sein (Korrosionsprüfungen SK nach *DIN 50017 (1982)*)

Für die Bewertung der Feuerwiderstandsfähigkeit auf Stahlbauteilen werden Brandversuche an belasteten sowie unbelasteten Träger- und Stützenprofilen herangezogen (1). In den Grundprüfungen für reaktive Brandschutzsysteme wird die thermische Schutzwirkung der Systeme anhand von Stahlplattenversuchen (500 mm x 500 mm x 5 mm) im Kleinprüfstand nach *DIN 4102-8 (2003)* ermittelt. Des Weiteren wird das Verhalten der Produkte unter Umwelteinflüssen untersucht (2). Dafür werden die Systeme je nach Anwendungsbereich (Innen- und Außenanwendung) unterschiedlichen Bewitterungsszenarien in Kurz- sowie Langzeitversuchen ausgesetzt. Anschließend wird die Oberflächenbeschaffenheit sowie die Dämmwirkung überprüft. Anforderung Nr. (3) kann durch Untersuchungen zum thermischen Verhalten des reaktiven Brandschutzsystems in Prüfungen mit einer Schwelbrandbelastung nach *DIN EN 1363-2 (1999)* nachgewiesen werden. Zusätzlich sind für die Sicherstellung des Korrosionsschutzes

Kondensationsprüfungen nach *DIN 50017 (1982)* (Konstantklima (KK früher SK): 40 °C + relative Luftfeuchte von 100 %) vorgeschrieben (4).

Bei der europäischen Zulassung nach *EAD 350402-00-1106 (2017)* ist die Feuerwiderstandsfähigkeit von mit reaktiven Brandschutzsystemen beschichteten Stahlbauteilen ebenfalls anhand von Brandprüfungen an belasteten und unbelasteten Träger- und Stützenprofilen zu bewerten. Die Durchführung der Brandprüfungen erfolgt auf der Grundlage der *DIN EN 13381-8 (2013)*. Während der Prüfungen, in denen die Beanspruchung ebenfalls der Einheits-Temperaturzeitkurve (ETK) entspricht, werden die Ergebnisse bei unterschiedlichen Bemessungstemperaturen von 350 °C bis 750 °C festgehalten (*Thewes, 2016*). Darüber hinaus wird in den europäischen Bewertungsprüfungen das Brandverhalten der Produkte gemäß dem Einzelflammtest der *DIN EN ISO 11925-2 (2011)* analysiert sowie thermogravimetrische und infrarotspektroskopische Analysen durchgeführt. Die Bewertung der Dauerhaftigkeit erfolgt anhand von Kurzzeitversuchen für unterschiedliche Bewitterungsszenarien (Typ Z_2 / Z_1 / Y und X) und der daran anschließenden Analyse der Oberflächenbeschaffenheit sowie der Ermittlung der Dämmwirkung der RBS mithilfe von Brandprüfungen an beschichteten Stahlplatten.

Zudem ist für die Beurteilung der chemischen Zusammensetzung ein Identitätsnachweis, auch *Fingerprint* genannt, vorzulegen. Dieser besteht in der Regel aus einer Kombination von thermogravimetrischen Analysen (TG-Analyse) und Infrarotspektroskopien (*Dierke, 2009*).

2.1.3 Aufbau und Bestandteile

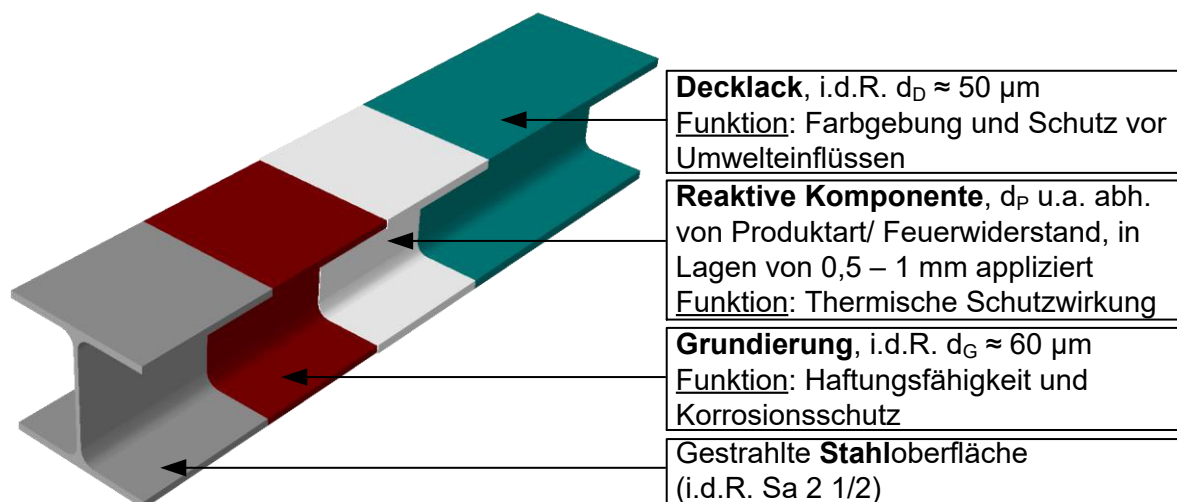


Abbildung 2.4: Komponenten von reaktiven Brandschutzsystemen auf einem Stahlbauteil

RBS bestehen aus bis zu drei verschiedenen Komponenten (siehe Abbildung 2.4). Für die Haftvermittlung auf dem Stahlbauteil sowie den Korrosionsschutz wird zunächst eine Grundierung appliziert. Anschließend folgt die reaktive Komponente, die für die Intumeszenz im Brandfall verantwortlich ist. In Abhängigkeit der zu erreichenden Trockenschichtdicke wird diese meist mehrlagig aufgebracht. Die Schichtdicke ist von vielen Faktoren abhängig, wie beispielsweise dem Produkt an sich, dem zu schützenden Stahlbauteil oder der zu erreichenden Feuerwiderstandsdauer. Abschließend kann optional ein Decklack appliziert werden. Dieser kann für die Farbgebung sowie einen zusätzlichen Schutz vor Umwelteinflüssen aufgebracht werden. Nach *Wang, J. & Zhao, M. (2020)* sorgt die Applikation eines Decklacks für einen Anstieg der Kosten um ca. 5 % bis 30 %. Wichtig für die Funktionalität des Gesamtsystems ist die Kompatibilität der einzelnen Komponenten.

Die chemische Zusammensetzung der reaktiven Komponente reaktiver Brandschutzsysteme unterscheidet sich je nach Produkthersteller. Generell lassen sich drei Produkt-Typen von RBS basierend auf dem jeweiligen Bindemittel unterscheiden. Wasserbasierte (wa) und lösemittelhaltige (lö) RBS gehören beide zu den Einkomponenten (1K) – Systemen. Während wasserbasierte Systeme vorwiegend in Innenräumen Anwendung finden, da diese ohne Decklack anfällig gegenüber Bewitterungseinflüssen sind, verlieren die lösemittelhaltigen Systeme aufgrund der immer strengeren Limitierung von VOC allmählich an Marktanteilen (*Weisheim, 2022*). Epoxidharzbasierte (ep) RBS hingegen sind Zweikomponenten (2K) – Systeme, basierend auf einem Harz und einem Härter, die sich u.a. aufgrund eines duroplastischen Verhaltens durch eine höhere Robustheit und Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen und mechanischer Beanspruchungen auszeichnen.

Alle RBS-Typen basieren jedoch neben den unterschiedlichen Bindemitteln in der Regel auf den gleichen Hauptbestandteilen, die in Abbildung 2.5 zusammengefasst sind. Um ein Aufschäumen und damit die Ausbildung einer thermischen Schutzwirkung sicherzustellen, werden eine anorganische Säurequelle, ein Kohlenstoffspender, ein Gasbildner (auch Treibmittel genannt) und gegebenenfalls Additive verwendet.

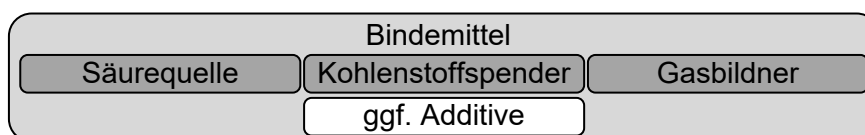


Abbildung 2.5: Hauptbestandteile der reaktiven Komponente von RBS

Eine optimale Abstimmung der einzelnen Bestandteile und deren Interaktionen während der Reaktion ist unverzichtbar, um eine gute thermische Schutzwirkung erzielen zu können. Bevor die

Reaktionsvorgänge infolge einer thermischen Einwirkung beschrieben werden, werden zunächst die Einzelbestandteile näher beschrieben. Ein Grundverständnis der Funktion der Bestandteile ist unabdingbar, um die Reaktionsverläufe sowie die möglichen Degradationsvorgänge infolge äußerer Beanspruchungen zu verstehen.

Säurequelle

Die Säurequelle stellt einen Hauptbestandteil der reaktiven Komponente dar. Neben der anorganischen Säure können auch deren Salze als Säurequelle dienen. Als anorganische Säure wird in der Regel Ammoniumpolyphosphat (APP), ein Ammoniumsalz der Phosphorsäure, verwendet. APP besteht aus einer Kette von n - NH_4PO_3 -Bausteinen (siehe Abbildung 2.6). Der Verzweigungsgrad sowie die Kettenlänge haben einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften von APP (Puri & Khanna, 2017). Zudem ist der Phosphorgehalt, der bei APP bei ca. 32 % liegt, für die Reaktion wichtig, die zur Bildung einer Schaumstruktur führt (Wladyka-Przybylak & Kozlowski, 1999; Yasir et al., 2020).

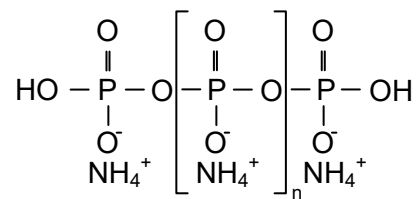


Abbildung 2.6: Strukturformel von Ammoniumpolyphosphat (APP) (Weisheim, 2022)

APP wird ab einer Temperatur von 150 – 350 °C in gasförmiges Ammoniak (NH_3) und Metaphosphorsäure (HPO_3) zersetzt, die in einer nachfolgenden Reaktion unter Freisetzung von Wasser mit dem Kohlenstoffspender sowie zum Teil mit dem Bindemittel interagiert und somit die Grundlage für die Ausbildung einer kohlenstoffhaltigen Schaumstruktur bildet.

Die Kettenlängen des APP haben einen Einfluss auf die thermische Leistungsfähigkeit sowie die Wasserlöslichkeit. APP mit kurzen Ketten (APP I, $n < 100$) ist wasserlöslicher und thermisch instabiler als APP mit langen Ketten und einem höheren Verzweigungsgrad (APP II, $n > 1000$) (Camino & Costa, 1986; Dong et al., 2014a; Puri & Khanna, 2017). Aus den genannten Gründen wird APP II bevorzugt in RBS eingesetzt (Weil, 2011).

Um die Sensitivität gegenüber Feuchtigkeit weiterhin zu verbessern, kann gekapseltes APP verwendet werden (Wu, K. & Wang, Z., 2008; Sun et al., 2013). Durch die Ummantelung mit wasserabweisenden Bestandteilen kann die Hydrophilie von APP verringert werden. Die Kapselung kann dabei beispielsweise aus Harzen auf Basis von Urea-Melamin-Formaldehyd (Wang, W. et al., 2014) oder Melamin-Formaldehyd (Wu, K. & Wang, Z., 2008; Liu et al., 2019)

bestehen. Zudem nimmt die Ummantelung an den Reaktionen mit dem Kohlenstoffspender oder Gasbildner teil (Liu et al., 2019). Die Entwicklungen der letzten Jahre haben dazu geführt, dass der wasserlösliche Anteil von früher 4,5 Gew.-% auf 0,01 Gew.-% reduziert werden konnte (Thewes, 2016).

Als Alternative oder zum Teil als Ergänzung für APP wird in verschiedenen Untersuchungen Borsäure (H_3BO_3) (u.a. Jimenez et al., 2016) oder Phosphorsäure (H_3PO_4) (u.a. Gao et al., 2009) verwendet. Wird Borsäure zusätzlich zu APP verwendet, können diese Bestandteile während des Verbrennungsprozesses chemisch miteinander reagieren und thermisch stabilere Borphosphate bilden (Aziz & Ahmad, 2016).

Kohlenstoffspender

Für die Ausbildung einer kohlenstoffreichen Schaumstruktur wird ein kohlenstoffreicher Bestandteil benötigt. Besonders in Verbindung mit APP wird häufig Pentaerythrit (PER) in den Formulierungen von RBS verwendet. Das unter der Bezeichnung 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol bekannte Polyol ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$) stellt einen vierwertigen Alkohol mit insgesamt fünf Kohlenstoffatomen dar (siehe Abbildung 2.7, Weisheim, 2022). Für die Effektivität der Bildung einer Schaumstruktur ist neben einem hohen Kohlenstoffgehalt auch eine hohe Anzahl an phosphorveresterungsfähigen Stellen, i.d.R. Hydroxyl-Gruppen (-OH), wichtig, die bei der Reaktion mit der anorganischen Säurequelle eine entscheidende Rolle spielt (Mariappan, 2016). Bei PER liegt der Kohlenstoffgehalt nach Wladyka-Przybylak & Kozłowski (1999) bei 44 Gew.-%.

Motiviert durch eine geringere Wasserlöslichkeit, wurde auch die Verwendung von Dipentaerythrit (DiPER) und Tripentaerythrit (TriPER) bei RBS untersucht (Pirig & Thewes, 2001; Andersson et al., 2007; Daus et al., 2021). Daus et al. (2021) konnten den positiven Effekt von DiPER und TriPER auf die Verminderung von bewitterungsinduzierten Degradationseffekten zeigen. Andersson et al. (2007) hingegen wiesen DiPER und TriPER eine verminderte Effektivität bei der Schaumbildung zu. Die Verwendung von TriPER führt zu einer verzögerten Reaktion, aber auch zu einer höheren Robustheit sowie einer höheren thermischen Stabilität (Andersson et al., 2007; Weisheim, 2022). Denkbar sind als Kohlenstoffspender auch z.B. Stärke (Vandersaal, 1971; Puri & Khanna, 2017) oder andere biobasierte Kohlenstoffquellen (Tang et al., 2020).

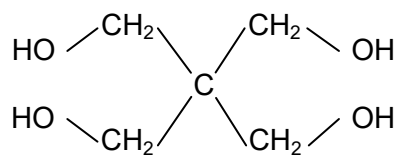


Abbildung 2.7: Strukturformel von Pentaerythrit (PER) (Nørgaard et al., 2014)

Für eine erhöhte Wasserstabilität wird in neusten Untersuchungen auch PER modifiziert. *Tang et al. (2020)* veresterten PER-Moleküle mit C9-Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Mikrokügelchen und konnten sowohl eine erhöhte thermische Stabilität als auch Beständigkeit gegen Wasser nachweisen. Diese Modifikationen sind derzeit allerdings auf den Forschungsbereich beschränkt und finden keine Anwendung bei kommerziellen Produkten.

Bei epoxidharzbasierten RBS wird oftmals auf einen Kohlenstoffspender verzichtet. Der Kohlenstoffspender wird durch einen erhöhten Anteil an Bindemittel sowie gegebenenfalls die Verwendung von Füllstoffen, wie expandierbares Graphit (EG), ausgeglichen.

Gasbildner

Der dritte Hauptbestandteil, der maßgeblich für die Expansion der kohlenstoffhaltigen Schaumstruktur verantwortlich ist, ist der Gasbildner. Durch die Zersetzung des Gasbildners werden Gase freigesetzt, die in der geschmolzenen Bindemittelmatrix eingefangen werden und so für das Aufschäumen der Beschichtung sorgen.

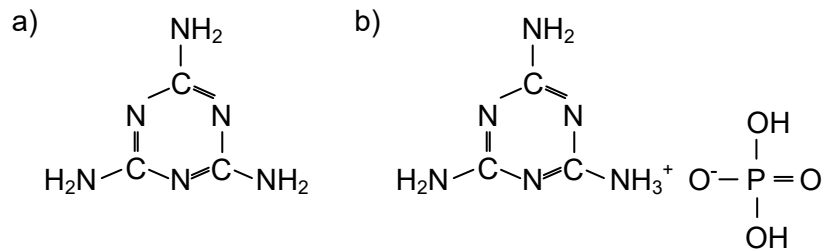


Abbildung 2.8: Strukturformel von a) Melamin (MEL) und b) Melaminphosphat (MP) (nach Camino et al., 1989; Weisheim, 2022)

Sowohl in der Fachliteratur als auch bei kommerziellen Produkten wird hauptsächlich Melamin (MEL) als Gasbildner eingesetzt. MEL besteht aus einem organischen Ring mit Stickstoffatomen sowie drei Aminogruppen ($C_3H_6N_6$) (siehe Abbildung 2.8 a)). Melamin zersetzt sich im Bereich von 250 – 350 °C in einer Serie von Folgereaktionen unter Abspaltung von u.a. Ammoniak über Melam und Melem zu Melon (*Costa & Camino, 1988*). Melamin kann zudem auch mit APP, der anorganischen Säure, zu Melaminphosphat ($C_3H_9N_6O_4P$) reagieren (*Weil, 2011; Puri & Khanna, 2017*). Bei diesen Reaktionen können zudem Kohlenstoffdioxid oder Wasserdampf frei werden, die ein Aufschäumen des Systems begünstigen (*Wladyka-Przybylak & Kozlowski, 1999; Andersson et al., 2007; Gomez-Mares et al., 2012*). Die gebildeten Melaminphosphate (MP) sind thermisch stabiler als APP (*Wang, Z. et al., 2009*). Aus diesem Grund kann MP auch bereits als Grundbestandteil in der Formulierung von RBS enthalten sein. MP agiert als Gasbildner sowie Säurequelle und hat eine geringere Wasserlöslichkeit als MEL (*Puri & Khanna, 2017*). Es ist jedoch anzumerken, dass *Daus et al. (2021)* bei der Verwendung von MP an Stelle von MEL in ihren

Untersuchungen an bewitterten Proben sowohl eine signifikante Degradation der Adhäsion als auch Abplatzungen nach der Bewitterung festgestellt haben. Ein Nachteil ist ebenfalls die verzögerte Freisetzung von Ammoniak sowie die damit verbundene spätere Expansion des RBS (Zehfuß *et al.*, 2018).

Alternativ werden als Gasbildner u.a. Urea, welches jedoch aufgrund der geringeren Freisetzung von Gasen ineffektiver ist (Puri & Khanna, 2017), Dicyandiamide oder chlorhaltiges Paraffin, welches ein halogener Bestandteil ist und insbesondere bei lösemittelhaltigen RBS Anwendung finden kann, verwendet (Vandersaal, 1971; Camino *et al.*, 1989; Mariappan, 2016).

Bindemittel

Das Bindemittel, welches in der Regel ein Polymer oder ein Harz ist, hat zwei Funktionen zu erfüllen. In der Trocknungsphase nach der Applikation sorgt das Bindemittel für eine zusammenhängende Matrix, die den Zusammenhalt der einzelnen Schichten sowie die Haftung der Beschichtung am Substrat sicherstellt. Bei Raumtemperatur muss das Bindemittel besonders gegenüber mechanischen Einwirkungen sowie Einwirkungen der Umwelt beständig sein. Im Zuge einer thermischen Einwirkung muss das Bindemittel abgestimmt mit den Zersetzungstemperaturen der anderen Bestandteile zum richtigen Zeitpunkt erweichen, um eine Expansion des Systems zuzulassen sowie ebenfalls zum richtigen Zeitpunkt die passende Viskosität aufzuweisen, um die freigesetzten Gase in der Matrix einzufangen. Die Viskosität des Bindemittels hat einen entscheidenden Einfluss auf das Aufschäumverhalten des RBS. Ist die Viskosität zu niedrig, können die Gase nicht eingeschlossen werden. Ist die Viskosität jedoch zu hoch, wird die Expansion verhindert (Thewes, 2009; Puri & Khanna, 2017). Die Viskosität des Bindemittels beeinflusst ebenfalls die Expansionsgeschwindigkeit sowie die Bildung und Größe der Poren (Wang, G. & Yang, J., 2012).

Für 1K-Systeme werden üblicherweise thermoplastische Harze verwendet. Bei 2K-Systemen hingegen duroplastische Harze, die in der Regel eine bessere Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen aufweisen, allerdings auch größere Schichtdicken erfordern. In wasserbasierten RBS werden in der Regel Vinyl-Polymere (Olcese & Pagella, 1999), wie Polyvinylacetat (PVAC) oder Polyvinylalkohol (PVAL) oder Acrylharze (Puri & Khanna, 2017), eingesetzt. Einige Bindemittel gehen zudem auch Reaktionen mit den anderen Bestandteilen ein und helfen somit beim Aufbau einer thermisch stabilen Schaumstruktur (Puri & Khanna, 2017). Beispielsweise wurde in Rimez *et al.* (2015) der positive synergetische Effekt bei der Verwendung von PVAC in Verbindung mit APP aufgezeigt. In lösemittelhaltigen RBS findet man ebenfalls Acrylharze (Puri & Khanna, 2017) sowie in einigen Untersuchungen Polypropylen (PP, Bermes, 2006) und Polyethylen

(PE, Wang, D.-Y. et al., 2008). Epoxidharzbasierte Systeme bestehen aus zwei Komponenten: dem Harz und dem Härter. Das Harz basiert in der Regel auf Bisphenol A (Aziz & Ahmad, 2016; Yasir et al., 2019) und für den Härter können Polyamide und/ oder Polyamine verwendet werden (Jimenez et al., 2013; Aziz & Ahmad, 2016). In einigen Fällen kann bei einer epoxidharzbasierten Beschichtung auch auf einen Kohlenstoffspender verzichtet werden und das Bindemittel in Kombination mit den Additiven übernimmt die Aufgabe des Kohlenstoffspenders in der Reaktion. Zudem ist der Anteil an Bindemittel bei 2K-Systemen deutlich höher als bei 1K-Systemen, sodass aus diesem Grund auf den Kohlenstoffspender verzichtet werden kann (Wang, X. et al., 2021)

Additive

Additive werden zusätzlich zu den Hauptbestandteilen in RBS eingesetzt, um gezielt Eigenschaften zu modifizieren. Durch Additive kann das chemische Verhalten, beispielsweise die Reaktivität des Systems, sowie das physikalische Verhalten, wie die Expansion oder die Stabilität, abgestimmt auf die Reaktion des RBS gezielt verbessert werden (Alongi et al., 2015).

Eine besondere Rolle ist Titandioxid (TiO_2) zuzusprechen, welches in den meisten RBS als Pigment sowie als Additiv verwendet wird. Das weiße Pigment wird nicht nur zur Farbgebung hinzugegeben, sondern nimmt auch an den ablaufenden Reaktionen mit APP teil (Jimenez et al., 2013). Es wird unter Freisetzung von Ammoniak und Wasser aus TiO_2 und APP Titanpyrophosphat (TiP_2O_7) gebildet, welches thermisch stabil ist und auch in der Schaumstruktur nach der Pyrolyse zu finden ist und damit zur Stabilität des Schaums beiträgt (Gu et al., 2007; Duquesne et al., 2012; Jimenez et al., 2013; Nørgaard et al., 2014; Li et al., 2015). Sowohl eine direkte Reaktion mit APP ist möglich (Gleichung (2.1), Gu et al., 2007) als auch die Bildung über eine Reaktion mit der Phosphorsäure, die nach der Abspaltung von Ammoniak aus dem APP entsteht (Gleichung (2.2), Friederich et al., 2012). Wang, Z. et al. (2007b) konnten mit ihren Untersuchungen zudem zeigen, dass TiO_2 als nano-Partikel ebenfalls die thermische Stabilität der Beschichtung erhöht.



Li et al. (2015) zeigten zudem, dass rutilen TiO_2 aufgrund der kristallinen Struktur wesentlich effektiver ist als anatases TiO_2 . Der Rückstand in der Schaumstruktur nach der thermischen Einwirkung besteht hauptsächlich aus rutilen TiO_2 sowie TiP_2O_7 (Jimenez et al., 2013; Li et al., 2015).

Zudem ist TiO_2 ein Pigment, das UV-Strahlungsanteile reflektieren oder absorbieren und daher als Stabilisator bei UV-beanspruchten Beschichtungen dienen kann (Schulz, 2007). Ähnliches gilt auch für beispielsweise Zinnoxid (Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2015). Wang, Z. et al. (2006) konnten mit

ihren Untersuchungen zeigen, dass nano-TiO₂ ein guter UV-Blocker ist und durch die gute Verteilung innerhalb der Beschichtung auch der Widerstand gegen Feuchtigkeit verbessert werden konnte.

Es gibt zudem neuartige Systeme basierend auf expandierbarem Graphit (EG), die häufig zusätzlich mit APP und Borsäure versetzt werden (u.a. *Duquesne et al., 2003; Ullah et al., 2014; Gillani et al., 2018; Ahmad et al., 2019; Yasir et al., 2019*). *Duquesne et al. (2003)* setzten EG in einer Beschichtung basierend auf Polyurethan und APP als Gasbildner und Kohlenstoffquelle sowie als Rauchunterdrücker ein. Die erzielte Expansion inklusive thermischer Schutzwirkung basiert dabei mehr auf den physikalischen Effekten. EG verbessert die Schaumstruktur sowie durch die plattenförmige Struktur auch die Wasserstabilität (*Duquesne et al., 2003*). Oftmals wird EG auch als synergetische Komponente hinzugefügt. Die Systeme mit EG basieren auf einem anderen Reaktionsmechanismus als die klassischen APP-PER-MEL-Systeme und die Expansion entspricht 200 – 400 % der Ausgangsschichtdicke (*Duquesne et al., 2003; Ullah et al., 2011*). Da sich diese bisher nicht bei kommerziellen Produkten für den Brandschutz von Stahlbauteilen durchgesetzt haben, wird auf eine detaillierte Betrachtung an dieser Stelle verzichtet.

Wie bereits erwähnt, kann Borsäure als ergänzende Säurequelle und Additiv verwendet werden. Bei der Zersetzung der Borsäure wird eine signifikante Menge Wasser frei, sodass ein Kühlungseffekt erzielt wird. Weiterhin wird durch die Borsäure der charakteristische Abfall der Viskosität verstärkt, sodass der Bestandteil zusätzlich einen Einfluss auf die Expansion hat (*Wang, X. et al., 2021*). Nach *Wang, X. et al. (2021)* ist auch der positive Effekt bei der Verwendung von Zinkboraten auf die Anti-Oxidationseigenschaften der Beschichtung hervorzuheben. Die Schaumstruktur zersetzt sich weniger und somit bleibt die thermische Schutzwirkung auf einem hohen Level.

Die meisten Additive zielen auf eine Verbesserung der mechanischen Stabilität, der Adhäsion sowie der thermischen Stabilität ab. Sepiolith (*Bodzay et al., 2011*), Basalt-, Glas- oder Mineralfasern (*Duquesne et al., 2012; Fan et al., 2013; Morys et al., 2017; Yasir et al., 2019*) oder Ceria (*Zoleta et al., 2020*) werden von verschiedenen Forschergruppen verwendet, um die mechanische Stabilität und die Adhäsion der Schaumstruktur zu erhöhen. In vielen weiteren Untersuchungen werden Minerallehme oder Schichtsilikate, die in der Regel Aluminium, Silizium oder Magnesium enthalten, verwendet, um die Stabilität zu verbessern, die Expansion zu erhöhen und den Rückstand nach der thermischen Einwirkung zu erhöhen. Es wurden beispielsweise folgende Bestandteile erfolgreich verwendet:

- Cenosphäre (*Puri & Khanna, 2016*),
- Minerallehm Kaolin (*Ullah et al., 2014; Morys et al., 2017*),
- Montmorillonit (*Wang, Z. et al., 2007a; Bodzay et al., 2011; Zhan et al., 2020a*),

- nano-Siliziumoxid (*Wang, Z. et al., 2010; Ullah et al., 2017*),
- Talk (*Hazwani Dzulkafli et al., 2017*),
- Molybdändisilicid (*Li et al., 2007*),
- geschichtetes Aluminiumhydroxid (*Wang, Z. et al., 2005; Yew et al., 2015; Evtushenko et al., 2019*),
- expandiertes Vermiculite (*Xue et al., 2015*),
- Wollastonit (*Morys et al., 2017; Ahmad et al., 2019*),
- Bentonit (*Ahmad et al., 2019*),
- Bauxsol (*Arogundade et al., 2016*) oder
- Dolomit (*Gillani et al., 2016; Zoleta et al., 2020*)

All diese Bestandteile haben gemeinsam, dass diese in der Regel Siliziumoxid (SiO_2) oder Aluminiumhydroxid (Al_2O_3) enthalten. Die Säurequelle APP reagiert mit SiO_2 und Al_2O_3 zu Siliziumphosphat und Aluminiumphosphat (*Puri & Khanna, 2016*). Die Reaktionsprodukte beziehungsweise ihre Bindungen konnten von einigen Forschergruppen an der Oberfläche der Schaumstruktur nachgewiesen werden. Es bildet sich eine keramische Schicht mit Si-O-Si, Al-O-Si oder B-O-P-Bindungen neben den üblichen P-O-P-Bildungen (*Wang, Z. et al., 2006; Ullah et al., 2014; Puri & Khanna, 2016*). Diese keramische Schicht ist thermisch stabiler und in der Regel ist der Kohlenstoff- und Phosphoranteil in dem Rückstand größer. Daraus resultiert eine stabilere Schaumstruktur.

Weiterhin können kohlenstoffhaltige Füllstoffe, wie Graphen, Fulleren und Nanoröhrchen aus Kohlenstoff (*Zhan et al., 2020a; Wang, Y. et al., 2020*) verwendet werden. Neuartige Bio-Füllstoffe werden u.a. von *Yew et al. (2015; 2018)* und *de Sá et al. (2017)* untersucht. Die Forschergruppen fügten Eierschale, Ingwerpulver oder Kaffeebohenschalen in die Beschichtung hinzu und konnten bei optimalen Mischungsverhältnissen Verbesserungen der Schaumstruktur nachweisen. Beispielsweise agierte die Eierschale durch Freisetzung von CO_2 während der thermischen Einwirkung als zusätzlicher Gasbildner (*Yew et al., 2015*).

Um die thermische Stabilität und die Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen, wie beispielsweise Feuchtigkeit und UV-Beanspruchung zu verbessern, werden ebenfalls gezielt Additive verwendet. Die Wirkungsweise kann vereinfacht auf zwei Mechanismen zurückgeführt werden. Als eine Möglichkeit werden Additive verwendet, die die Kompaktheit der Schaumstruktur verbessern und durch eine bessere Vernetzung Risse und Löcher vermindern. Beispielsweise haben *Wang, Z. et al. (2005)* nachgewiesen, dass geschichtetes Doppelhydroxid als Nano-Partikel (nano-LDH) zu einer besseren Vernetzung der Schaumstruktur führt. Dadurch wird die thermische Stabilität der Schaumstruktur erhöht und eine gleichmäßige, kompakte Morphologie ausgebildet.

Dies erhöht zusätzlich den Widerstand gegenüber äußeren Einflüssen, da beispielsweise bestimmte Bestandteile nicht mehr einfach aus der Matrix ausgewaschen werden können. Die Verwendung von Additiven, die zu einer keramisch ähnlichen Verbindung an der Oberfläche führen, beispielsweise durch die Ausbildung von Si-O-P-Bindungen, verhindern ebenfalls Risse und stärken die Schaumstruktur (Wang, Z. et al., 2007a).

Eine zweite Möglichkeit die Wasserbeständigkeit der Beschichtung zu erhöhen, basiert auf dem Prinzip, dass die Diffusionswege für die eindringende Feuchtigkeit verlängert werden und somit eine Art „Labyrinth-Effekt“ (Wang, Z. et al., 2007a; Zhan et al., 2020b) entsteht. Dafür werden Additive mit einer plattenförmigen Struktur der Beschichtung hinzugefügt. Eine gute Verteilung der Bestandteile ist dabei wichtig, da die Zugabe der Additive sonst auch negative Auswirkungen auf die Ausbildung einer Schaumstruktur haben kann.

Auf die Nennung und Analyse weiterer Additive, wie beispielsweise Thixotropierungsmittel oder Dispergierhilfsmittel, die zur Beeinflussung der Rheologie oder zu Erleichterungen der Homogenisierung führen (Simon, 2006), wird in dieser Arbeit verzichtet.

Für eine detaillierte Auflistung der Zusammensetzung von verschiedenen RBS sowie den Masseverteilungen der einzelnen Bestandteile aus Untersuchungen der letzten 15 Jahre wird auf Schaumann et al. (2022) verwiesen, an welchem Forschungsprojekt der Autor maßgeblich beteiligt war.

2.1.4 Reaktionsprozesse unter Temperatureinfluss

Um die Effektivität der thermischen Schutzwirkung und den Einfluss verschiedener Umwelteinflüsse bewerten und analysieren zu können, wird ein detailliertes Verständnis der im Brandfall ablaufenden chemischen und physikalischen Reaktionen vorausgesetzt. Die Bildung einer Schaumstruktur basiert in der Regel auf den Komponenten APP, PER, MEL, Titandioxid und einem Bindemittel. In Abbildung 2.9 sind die ablaufenden chemischen Reaktionen bei einer Temperaturbeanspruchung schematisch dargestellt. Durch den sich sukzessive aufbauenden thermischen Gradienten innerhalb der sich bildenden Schaumstruktur erfolgt das Aufschäumen schichtweise und von der Oberfläche ausgehend. In Abbildung 2.10 sind die dazugehörigen Temperaturbereiche für das Schmelzen beziehungsweise das Zersetzen der Einzelbestandteile dargestellt. Der intumeszierende Prozess kann u.a. nach Weisheim (2022) wie folgt in fünf Schritten beschrieben werden:

- (1) Bei einer Materialtemperatur ab 150 °C beginnt die Beschichtung zu schmelzen und bildet eine hochviskose Flüssigkeit. Zunächst schmilzt das Bindemittel und ist damit hauptsächlich für den Phasenwechsel von fest zu flüssig verantwortlich. In Untersuchungen von

Jimenez et al. (2006) konnte ein Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Expansionshöhe abgeleitet werden. Je niedriger die Viskosität ist, desto höher die Schichtdicke der Schaumstruktur. Allerdings ist der Temperaturbereich entscheidend. Ist die Viskosität zu früh zu niedrig, können die freigesetzten Gase entweichen. Ist die Viskosität zu hoch, kann keine Expansion stattfinden.

- (2) Nahezu zeitgleich schmilzt die Säurequelle APP bei Temperaturen von 150 – 220 °C (*Nørgaard et al., 2014*). Im Temperaturbereich von 260 – 380 °C zersetzt sich APP unter Abspaltung von Ammoniak zu Phosphorsäure. Die Temperatur, bei der die Reaktion stattfindet, ist dabei von dem Polymerisationsgrad der Säurequelle abhängig.
- (3) PER schmilzt in einer zweistufigen thermisch induzierten Reaktion. Nach dem Schmelzen reagiert PER mit der Phosphorsäure aus APP und bildet Phosphorsäureester. Die Veresterung findet unter Freisetzung von Wasser statt. In Folgereaktionen zersetzen sich diese Phosphorsäureester zunächst zu langkettigen Kohlenstoffverbindungen.
- (4) Die Bildung der geschlossenzelligen Schaumstruktur wird primär durch die freigesetzten Gase des Gasbildners erreicht. MEL schmilzt und sublimiert im Temperaturbereich von 260 – 395 °C und setzt Ammoniak sowie weitere volatile Gase frei. Nach *Costa & Camino (1988)* zersetzt sich Melamin in einer mehrstufigen Kondensationsreaktion jeweils unter der Abgabe von Ammoniak über Melam und Melem zu Melon. Darüber hinaus hat *Simon (2006)* in Messungen freigesetztes Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf und Stickstoff gemessen. Die Entstehung dieser Stoffe kann jedoch bisher nicht klar einzelnen Reaktionen zugeordnet werden. Die freigesetzten Gase des Gasbildners führen zu der Bildung der kohlenstoffreichen Schaumstruktur. Auch freigesetzte Gase der weiteren Reaktionen z.B. Wasserdampf oder Ammoniak aus Reaktionen von APP können zusätzlich die Expansion unterstützen, wenn die Viskosität des Bindemittels zu diesem Zeitpunkt im passenden Zustand ist (*Anderson et al., 1985*).
- (5) Titandioxid (TiO₂) reagiert ebenfalls mit der Phosphorsäure und bildet unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak das thermisch stabile Titanpyrophosphat (*Gu et al., 2007*). Diese Komponente ist ebenfalls in der gebildeten Schaumstruktur vorhanden. Im Temperaturbereich von 600 – 750 °C finden innerhalb der Schaumstruktur Pyrolysereaktionen statt und die organischen Bestandteile werden zersetzt. Als Rückstand verbleibt eine weiße offenporigere Struktur, die hauptsächlich durch die Phosphorverbindungen geprägt ist. Dünne organische Porenwände und -häutchen zersetzen sich ebenfalls und die Struktur wird fragiler und kann auch einer Schrumpfung unterliegen, sodass die thermische Schutzwirkung nachlässt.

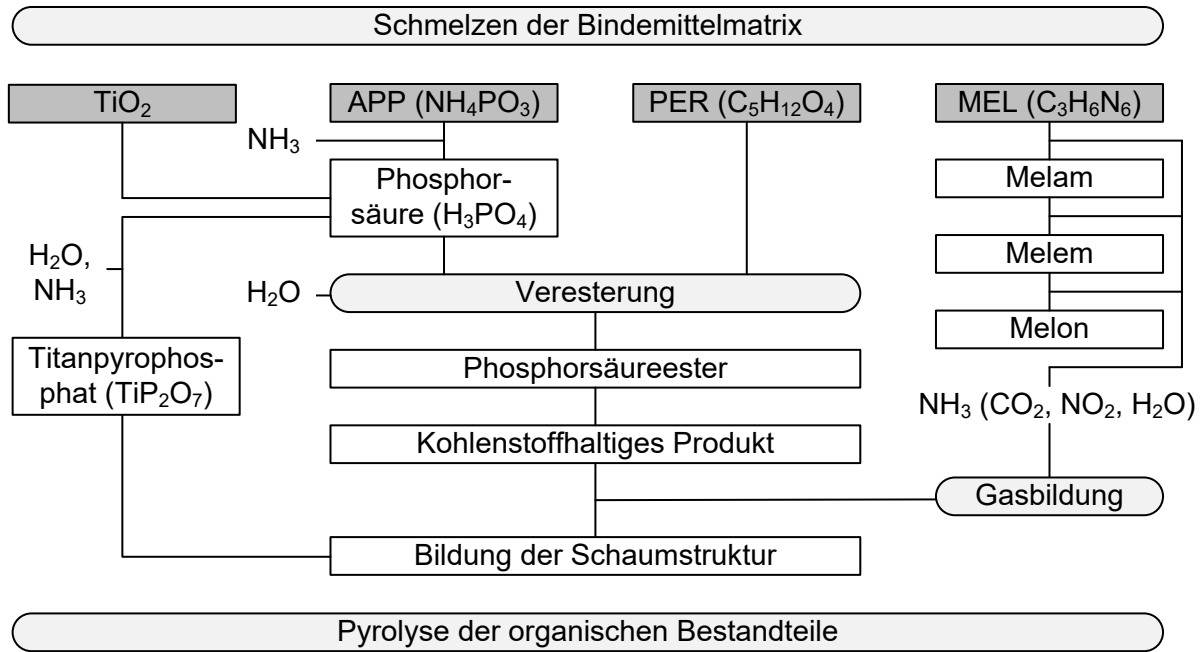


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der thermisch induzierten chemischen Reaktionen innerhalb eines RBS basierend auf APP, PER, MEL und TiO_2

Anhand der beschriebenen Prozesse inklusive der Temperaturbereiche der Reaktionen wird deutlich, dass die Abstimmung der Komponenten untereinander eine wichtige Rolle für die Effektivität des RBS spielt. Diese Erkenntnisse sind für die Bewertung des Einflusses der Bewitterung von RBS beziehungsweise die dadurch induzierten Degradationsprozesse wichtig, die in dieser Arbeit analysiert werden. Die überlappenden Temperaturbereiche in Abbildung 2.10 verdeutlichen dies erneut. Zersetzt sich beispielsweise der Gasbildner MEL zu früh, werden die Gase, die eigentlich für das Ausbilden der Schaumstruktur vorgesehen sind, freigesetzt, ohne dass diese in der Beschichtung eingefangen werden können. Genauso ist die Abstimmung von APP und PER für die Veresterung sowie die Bildung des kohlenstoffhaltigen Produktes entscheidend. Liegt ein Bestandteil nicht mehr in ausreichenden Mengen vor, kann die Reaktion nicht ablaufen, auch wenn von den anderen Bestandteilen noch Stoffmengen vorhanden sind.

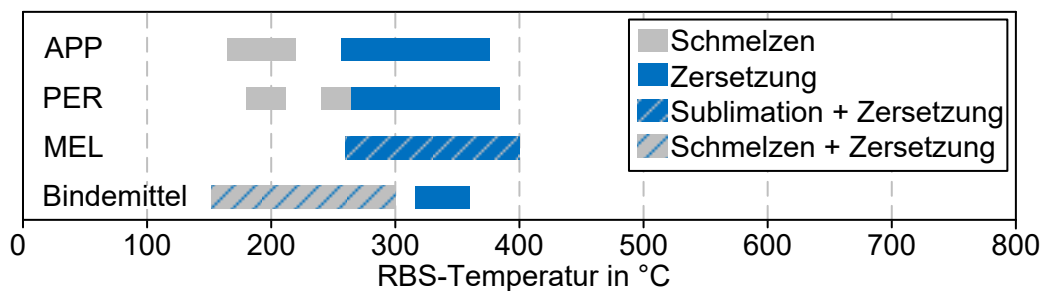


Abbildung 2.10: Temperaturbereiche der Reaktionen der Hauptbestandteile APP, PER, MEL und wasserbasiertem Bindemittel (nach Weisheim (2022) basierend auf Daten von Ballistreri et al. (1980), Wang, Z. et al. (2006) und Rimez et al. (2015))

In Abbildung 2.11 sind die Phasen des Aufschäumvorgangs inklusive Bilder mit besonderem Fokus auf der Blasenbildung dargestellt. Es ist zu sehen, dass zunächst kugelförmige und sukzessive mehr und größer werdende Blasen gebildet werden (I, II). Ist die Expansion fortgeschritten, sodass die Einzelblasen aneinanderstoßen, verformen sich diese durch den weiterhin vorhandenen Porendruck und bilden dünne Porenwandungen aus. Insgesamt entsteht eine geschlossenzellige, wabenförmige Porenstruktur (III). Im Verlauf der Pyrolyse zersetzen sich die organischen Bestandteile und damit auch die dünnen Porenwände. Es entsteht zunehmend eine offenerporigere, fragilere Schaumstruktur mit einer geringeren thermischen Schutzwirkung (IV).

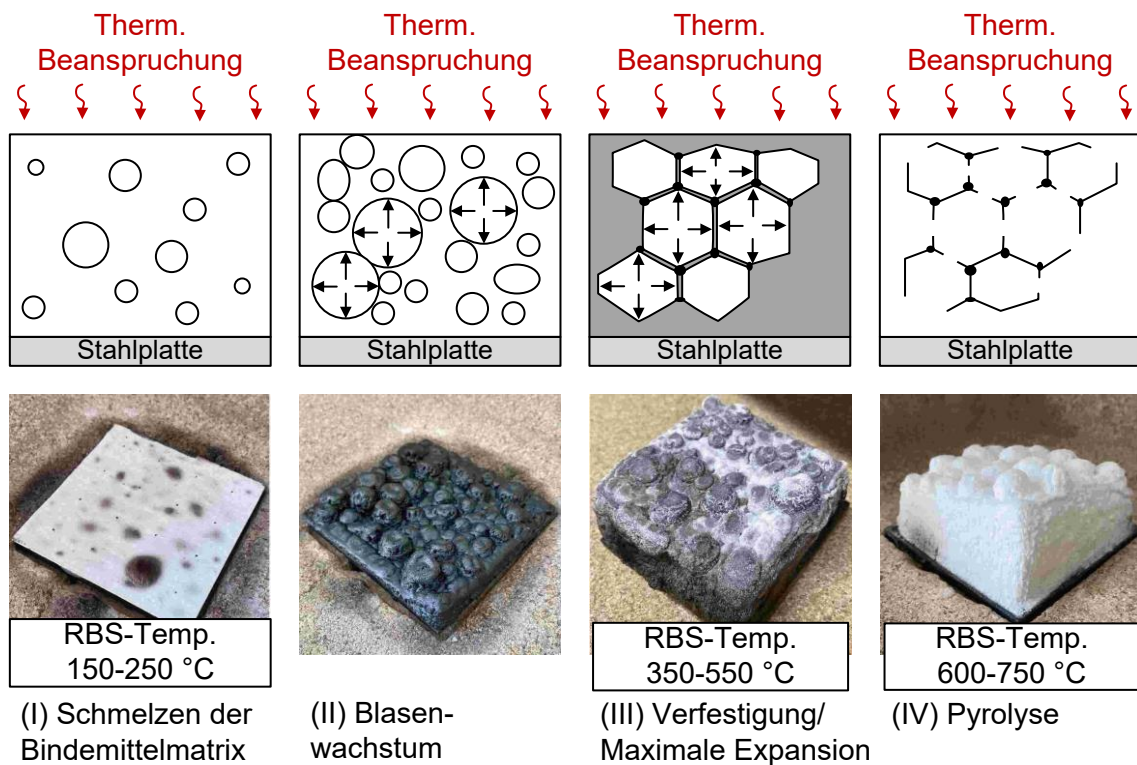


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Phasen des thermisch induzierten Aufschäumvorgangs eines RBS inklusive der Änderungen der inneren Morphologie (nach Weisheim (2022))

Diese Charakteristika der Morphologie während der verschiedenen Phasen der thermisch induzierten Reaktionen sind auch in Abbildung 2.12 in Bildern aus lichtmikroskopischen Untersuchungen zu sehen. Von zunächst kugelförmigen Poren über die charakteristische Wabenstruktur mit Porenhäutchen und Porenwände hin zu zerrissenen Porenwänden durch die Zersetzungsprozesse während der Pyrolysereaktionen verändert sich die innere Morphologie während des Aufschäumens. Schon *Anderson et al. (1985)* betonten, dass die Morphologie signifikant für die Effizienz der thermischen Schutzwirkung und eine reine Betrachtung der Expansion zur Bewertung nicht ausreichend ist.

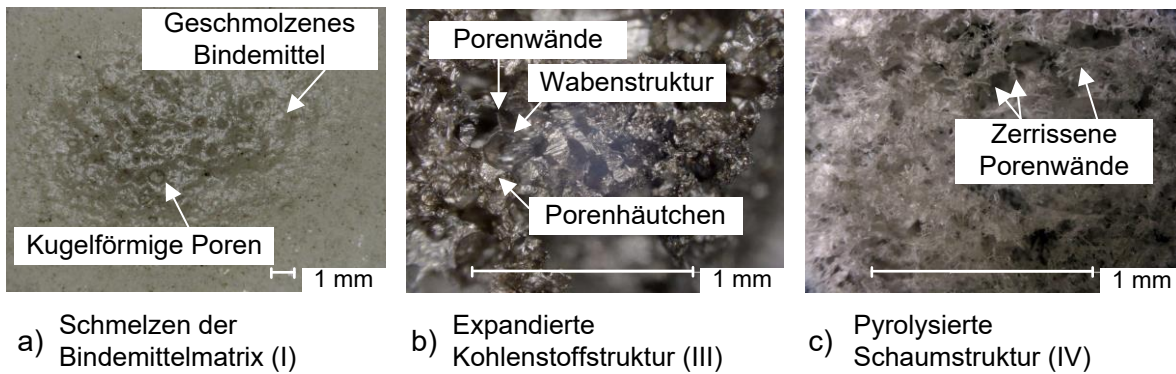


Abbildung 2.12: Darstellung der verschiedenen Phasen der Porenbildung inklusive der charakteristischen Merkmale: a) Während des Schmelzens der Bindemittelmatrix, b) Wabenstruktur der aufgeschäumten Kohlenstoffschicht, c) Einfluss der Pyrolyse auf die Schaumstruktur

2.1.5 Wärmeübertragungsmechanismen innerhalb der Schaumstruktur

Für die Bewertung der thermischen Schutzwirkung ist es wichtig, die Wärmeübertragungsmechanismen innerhalb der Schaumstruktur zu verstehen. Unter Annahme einer perfekten, geschlossenzelligen Wabenstruktur für die Morphologie können die Mechanismen anhand der in Abbildung 2.13 dargestellten Einzelpore verdeutlicht werden.

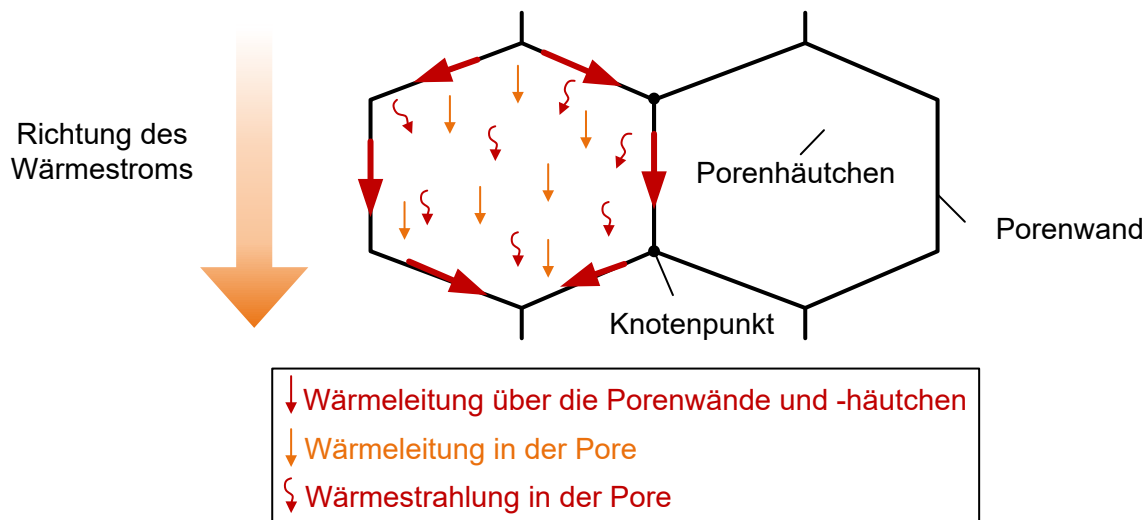


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Wärmeübertragungsmechanismen innerhalb des RBS anhand einer Einzelpore (nach Kang et al. (2017))

Die Schaumstruktur besteht aus Porenwänden, Porenhäutchen und den verdickten Knotenpunkten der Porenwände. Über die Porenwände und die Porenhäutchen des Grundmaterials der Beschichtung wird Wärme in Form von Wärmeleitung weitergeleitet. Innerhalb der Pore liegt Wärmeleitung und Wärmestrahlung vor. Für die Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Pore kann vereinfacht angenommen werden, dass es sich bei dem Gas um Luft handelt (Tabeling, 2014). Auf die Übertragung von Wärme über Konvektion kann aufgrund der kleinen Abmessungen der Poren

verzichtet werden (Sothmann, 2013). Die Wärmeleitfähigkeit der gesamten Schaumstruktur setzt sich im aufgeschäumten Zustand aus diesen drei Anteilen zusammen.

2.1.6 Morphologie der Schaumstruktur

Damit mithilfe von RBS eine gute thermische Schutzwirkung für das beschichtete Stahlbauteil erzielt werden kann, ist die Morphologie der gebildeten Schaumstruktur von hoher Bedeutung. Der Begriff Morphologie stammt aus dem Altgriechischen und bedeutet Lehre der Gestalt und der Form. In dem speziellen Bereich der RBS ist damit insbesondere die innere Struktur des aufgeschäumten Schaums gemeint. Zum Teil wird auch die Struktur und Form der Oberfläche mit diesem Begriff beschrieben. Die thermische Schutzwirkung wird durch eine geringe Wärmeleitfähigkeit der Schaumstruktur erzielt. Dabei sind die in Kapitel 2.1.5 beschriebenen Wärmeübertragungsmechanismen innerhalb des RBS von Bedeutung. Während die Wärmeleitung sowohl in der Pore als auch über die Porenwände und -häutchen nicht signifikant von der Morphologie beeinflusst werden, ist diese bei der Wärmestrahlung wichtig. Eine hohe thermische Schutzwirkung und damit verbunden eine geringe Wärmeleitfähigkeit der Schaumstruktur wird durch eine homogene Verteilung der Bestandteile sowie der ausgebildeten Poren und feinporige Struktur erreicht. In der Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit für die Numerik (siehe Kapitel 4.2) sowie für den objektiven Vergleich von verschiedenen RBS, beispielsweise bei der Analyse der Wirksamkeit verschiedener Additive oder dem Einfluss der Bewitterung, wird die Morphologie über den Parameter der Porengröße bewertet. Bei der Analyse von Untersuchungen aus der Fachliteratur fällt jedoch eine große Diskrepanz zwischen den gemessenen sowie den in der Numerik angesetzten Werten auf. In Abbildung 2.14 ist eine Übersicht von Porendurchmessern für RBS, getrennt nach Messwerten und Werten, die in numerischen Modellen berücksichtigt wurden, dargestellt.

Zunächst ist anzumerken, dass die Messmethoden zur Ermittlung des Porendurchmessers nicht immer eindeutig beschrieben sind. Beispielhaft sind drei verschiedene Messverfahren in Abbildung 2.14 anhand von Bildern dargestellt. *Cirpici (2015)* vermisst oberflächliche Blasen aus einem Foto und setzt diesen Messwert mit der Porengröße gleich (siehe Abbildung 2.14 a)). Die Forschungsarbeiten basieren auf Arbeiten von *Zhang, Y. et al. (2012)* sowie *Yuan (2009)*, sodass bei diesen Untersuchungen von einem ähnlichen Verfahren ausgegangen werden kann. Aus diesem Messverfahren resultiert eine Porengröße von einigen Millimetern. *Wang, L.L. et al. (2013a)* ermitteln in ihren Untersuchungen die Porengröße anhand von Schnittbildern, wie in Abbildung 2.14 b) zu sehen. Da die Porendurchmesser ebenfalls aus den fotografischen Aufnahmen abgelesen werden, resultieren Messwerte vergleichbar zu *Cirpici (2015)* im Millimeterbereich. Es ist anzumerken, dass kleinere Poren anhand von Bildern ohne Vergrößerung nicht zu ermitteln sind. Der Unterschied zwischen den Messwerten nach den beiden Messmethoden in a) und b) zu den restlichen

Messwerten in Abbildung 2.14 ist deutlich zu erkennen. Beispielhaft wird das Messverfahren von *Tabeling (2014)* in Abbildung 2.14 c) dargestellt. *Tabeling (2014)* ermittelt den Porendurchmesser anhand von Untersuchungen unter dem Lichtmikroskop. Dabei unterscheidet er unregelmäßig auftretende Gaseinschlüsse (> 0,3 mm) und Poren (< 0,3 mm). Anhand dieser Definition wird deutlich, dass *Wang, L.L. et al. (2013a)* mit ihrer Messmethode lediglich Gaseinschlüsse erfassen können. Die oberflächliche Messung von *Cirpici (2015)* kann nicht die Porendurchmesser innerhalb der Schaumstruktur abbilden. Im Diagramm in Abbildung 2.14 wird die deutliche Diskrepanz der Messwerte des Porendurchmessers aufgrund der unterschiedlichen Messmethoden aufgezeigt. Der Großteil der Poren liegt bei *Tabeling (2014)* zwischen 20 µm und 50 µm und diese können nur mithilfe von Untersuchungen mit Vergrößerungen unter einem Mikroskop gemessen werden. *Staggs (2010)* verweist in seinen Untersuchungen ebenfalls auf Unterschiede bei der Bestimmung der Porosität, dem Verhältnis von Poren zum Gesamtvolumen, wenn entweder die makro- oder mikroporige Struktur als Grundlage verwendet wird.

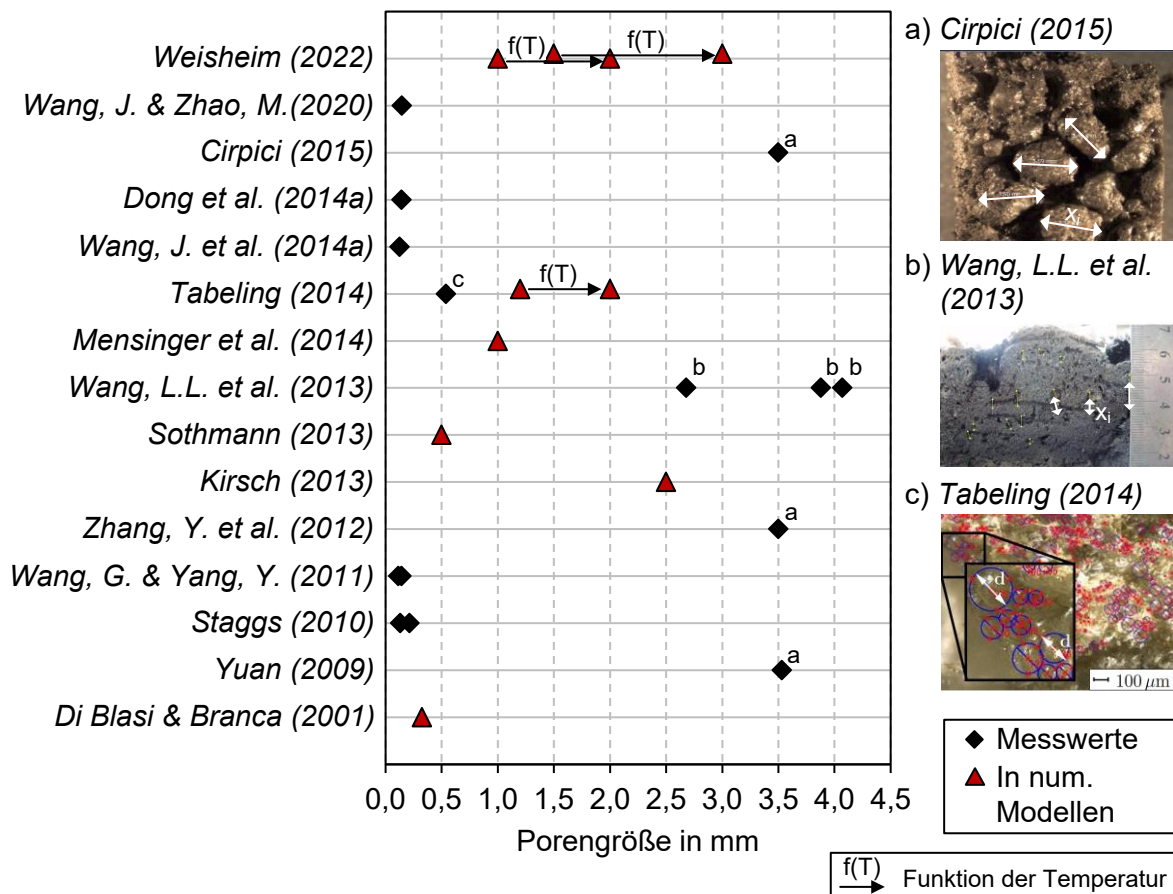


Abbildung 2.14: Übersicht gemessener und in der Numerik angesetzter Porendurchmesser für RBS – Bildhafte Darstellung ausgewählter Messmethoden von *Cirpici (2015)*, *Wang, L.L. et al. (2013a)* und *Tabeling (2014)*

Des Weiteren ist in Abbildung 2.14 zu erkennen, dass auch zwischen den angesetzten Werten in numerischen Untersuchungen Unterschiede bestehen. Lediglich *Di Blasi & Branca (2001)* setzen eine Porengröße von unter 0,5 mm an, welche vergleichbar mit den Messwerten ist. Das entwickelte numerische Modell basiert dabei auf den Zersetzungsprozessen der einzelnen Bestandteile und benötigt die Porengröße als Eingangsparameter. Während *Kirsch (2013)*, *Sothmann (2013)* und *Mensingher et al. (2014)* unterschiedliche konstante Werte für den Porendurchmesser ansetzen, verwendet *Tabeling (2014)* in seinem numerischen Modell einen Ansatz für den Porendurchmesser, welcher temperaturabhängig ist und die beobachtete Vergrößerung der Poren und Gaseinschlüsse infolge Pyrolysereaktionen berücksichtigt. Dieser Ansatz wurde von *Weisheim (2022)* aufgegriffen und weiterentwickelt. Allerdings ist an dieser Stelle auch auf den Unterschied zwischen dem Messwert und dem Wert in den numerischen Modellen bei *Tabeling (2014)* hinzuweisen. Innerhalb von mikroskopischen Untersuchungen ermittelte Porendurchmesser sind für die Bewertung der Morphologie wertvoll. Mithilfe der Morphologie können Veränderungen innerhalb der Schaumstruktur infolge von Bewitterungseinflüssen oder Änderungen der Zusammensetzung festgestellt und damit Rückschlüsse auf die thermische Schutzwirkung gezogen werden. Es ist aber auch darauf hinzuweisen, dass die bisher entwickelten numerischen Modelle nicht auf gemessenen Porengrößen basieren, sondern noch Anpassungen vorgenommen wurden. Der Parameter der Porengröße kann damit mehr als ein Parameter, der die Morphologie beschreibt, gesehen werden.

2.2 Bewertung der Dauerhaftigkeit von RBS in den Zulassungen

2.2.1 Allgemeines

Nachdem in Kapitel 2.1 zunächst der Aufbau und die Bestandteile von RBS, die ablaufenden Reaktionen zur Erzielung der thermischen Schutzwirkung sowie detaillierte Beschreibungen der Wärmeübertragungsmechanismen und der Morphologie von RBS dargestellt wurden, folgen in diesem Kapitel Erläuterungen der normativen Regelungen zur Bewertung der Dauerhaftigkeit von RBS. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, wird die Dauerhaftigkeit bei Produktzulassungen auf nationaler Ebene anhand von Kurz- und Langzeitversuchen sowie auf europäischer Ebene ausschließlich anhand von Kurzzeitversuchen bewertet. Die geltenden Regelungen sowie die historische Entwicklung der Regelungen in Deutschland werden nachfolgend dargestellt. Es ist an dieser Stelle zu betonen, dass bauliche Anlagen, unabhängig von dem Verfahren der Zulassung, regelmäßig zu warten und, wenn erforderlich, Instand zu setzen sind (*Schaumann & Weisheim, 2017*). Nur durch Sichtprüfungen können zum Beispiel Änderungen der Nutzung gegenüber der ursprünglichen Annahme oder ungeplante Einflüsse, wie beispielsweise aus Unfällen, abgedeckt werden (*Hothan & Häßler, 2022*).

2.2.2 Nationale Regelungen

Historie

In Kurzzeitversuchen werden Anforderungen definiert, die das Verhalten eines reaktiven Brandschutzsystems unter Umwelteinflüssen, wie beispielsweise UV-Bestrahlung oder Feuchtigkeit und Temperatur, beschleunigt darstellen sollen. Dabei ist es interessant, auf welchen Untersuchungen die normativen Regelungen sowie vorherige Fassungen basieren. Daher werden in diesem Abschnitt ältere Fassungen sowie ergänzende Untersuchungen zu den Kurzzeitversuchen betrachtet.

Im Jahre 1970 wurde erstmals eine spezielle Richtlinie *Prüfrichtlinie für dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtungen auf überdachten Stahlbauteilen zum Nachweis der Eigenschaft „feuerhemmend (F30)“* veröffentlicht (Fassung in *Geburtig (2018)*). Bereits in dieser Fassung waren Prüfungen von beschichteten Stahlplatten zur Ermittlung der Alterungsbeständigkeit vorgesehen. Die Prüfung erfolgte an Probekörpern der Abmessungen 500 mm x 500 mm x 5 mm und bestand aus Kurz- und Langzeitversuchen. Die Prüfrichtlinie ist ausschließlich auf die Innenanwendung von Beschichtungen bezogen. In Kurzzeitversuchen waren zwei Probekörper hängend nach folgendem Zyklus zu prüfen:

- 4 Stunden bei -20 °C
- 4 Stunden bei 20 °C und einer relativen Feuchte von 80 %
- 16 Stunden bei 40 °C und einer relativen Feuchte von 50 %

Der Zyklus sollte drei Wochen lang, also 21-mal, ohne Unterbrechung wiederholt werden. Damit wird deutlich, dass dies bereits der Zyklus ist, der in den aktuellen Zulassungsgrundsätzen (*DIBt, 1997*) definiert ist. Mit Erfüllen der Anforderungen konnte eine Zulassung für das Produkt für drei Jahre beantragt werden.

Für die Langzeitversuche sollten zwei Probekörper für zwei Jahre geschützt vor unmittelbaren Bewitterungseinflüssen und großen Mengen aggressiver Gase gelagert werden. Der Zeitraum wurde begrenzt, da noch keine Informationen über die Alterungsbeständigkeit der Systeme vorlagen (*Kordina & Neisecke, 1978*).

Im November 1977 wurde dann die Zulassungsrichtlinie *Richtlinien für Prüfung und Zulassung von dämmschichtbildenden Brandschutzbeschichtungen auf Stahlbauteilen zum Nachweis der Feuerwiderstandsklasse F30 nach DIN 4102* (Fassung in *Bub et al. (1981)*) veröffentlicht. Hier wurden im Vergleich zu der Fassung von 1970 auch die Zulassung von Beschichtungen für den Außenbereich geregelt.

Der Zyklus für die Kurzzeitversuche bei einer Anwendung im Innenbereich hat sich nicht geändert. Für dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtungen, die der Witterung im Freien ausgesetzt sind, wird ein Zyklus für die Kurzzeitversuche definiert. Dieser ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Der aufgeführte Zyklus ist vier Wochen lang, also vierfach, durchzuführen. Der Zyklus beinhaltet eine Kombination aus Temperaturen von -25 °C bis 70 °C, relativen Luftfeuchten (RH) von bis zu 100 %, UV-Bestrahlung mithilfe von Xenonlampen sowie Beregnungs-, Salzsprüh- und Begasungsphasen (mit SO₂ bzw. NH₃). Für Beschichtungssysteme, die einen Decklack erhalten, sind zusätzlich Probekörper für eine Kondenswasser-Klimaprüfung nach *DIN 50017 (1982) SWF* (Wechselbeanspruchung) für eine Dauer von einer Woche zu bewittern. Die Bewitterung umfasst eine Lagerung bei acht Stunden Betauung (RH von 100 %) bei 40 °C und eine anschließende Trockenphase bei Raumtemperatur für 16 Stunden.

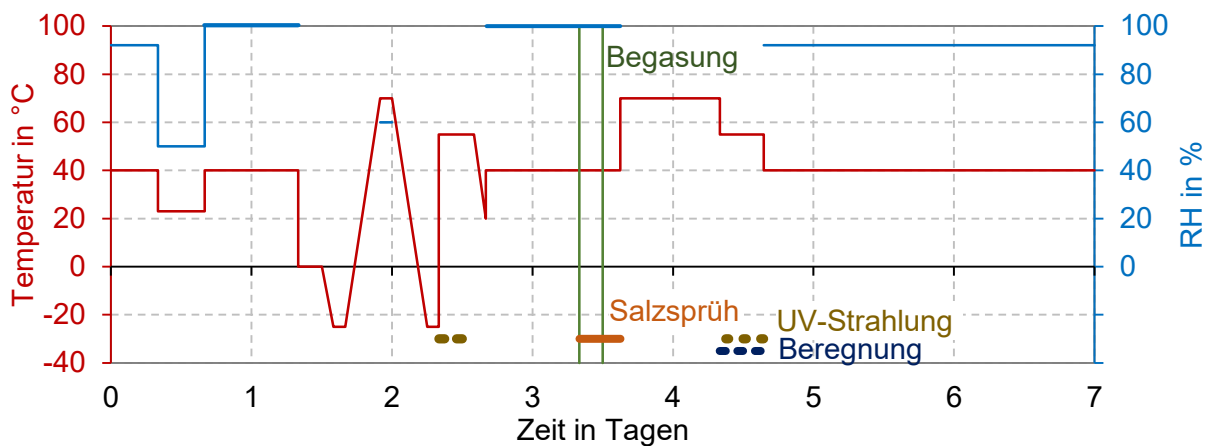


Abbildung 2.15: Bewitterungs-Zyklus der Kurzzeitversuche für die Außenanwendung von reaktiven Brandschutzsystemen nach der Zulassungsrichtlinie von 1977 (Anmerkungen: Zyklus ist vierfach zu wiederholen. Die Angabe der relativen Luftfeuchte ist nicht durchgehend definiert.)

Zusätzlich zu den Kurzzeitversuchen sind Langzeitversuche vorgeschrieben. Im Vergleich zu der Fassung von 1970 sind nun Auslagerungen über einen Zeitraum von zwei sowie fünf Jahren gefordert. Zudem sind die Orte für die Auslagerung vorgegeben. Für die Innenanwendung soll die Beschichtung in einem unbeheizten, überdachten und durchlüfteten Raum vor Sonneneinstrahlung und Regen geschützt gelagert werden. Für die Außenanwendung sollen die Probekörper senkrecht mit der Beschichtung nach Süden angeordnet in Braunschweig oder Berlin sowie in Duisburg (extremes Industrieklima) und auf Sylt (Seeklima) ausgelagert werden. In einer Fußnote ist bereits aufgenommen, dass aufgrund eines Beschlusses des Sachverständigenausschusses (SVA) auch Proben für eine zehnjährige Lagerung vorgesehen werden sollen. Die Zulassung des Produktes erfolgt zunächst für drei Jahre und kann dann in Abhängigkeit von der zwei-Jahres-Prüfung auf insgesamt fünf Jahre verlängert werden. Im Anschluss ist für eine weitere Verlängerung um fünf

Jahre die Auslagerung von Probekörpern für fünf Jahre zu wiederholen. Die Dauer der Zulassung war also bereits in dieser Fassung an die Ergebnisse der Auslagerungsversuche gebunden. Es wurde auf der Basis der Ergebnisse entschieden, ob die Zulassung verlängert wird oder nicht.

Parallel wurde in dieser Zeit an der Technischen Universität Braunschweig ein Forschungsprojekt von *Kordina & Neisecke (1978)* durchgeführt. Anlass für das Projekt war die Überprüfung der Kurzzeitversuche für die Alterungsbeständigkeit. Es wurden Auslagerungsversuche an Stahlplatten durchgeführt und die Temperatur der Platten, die Lufttemperatur, die Luftfeuchte sowie die tägliche Regenmenge gemessen. Die Messung der Lufttemperatur führte zu keinen Erkenntnissen, da diese geringer als die Temperatur der Platten war und keine Auskünfte über eine kurzfristige Veränderung der Sonneneinstrahlung auf Bauteile lieferte. Es wurde eine minimale beziehungsweise maximale Temperatur der Platten von $-25\text{ °C}/58\text{ °C}$ für die Außenanstriche gemessen. Für die Innenanstriche betrug die minimale beziehungsweise maximale Temperatur $-8\text{ °C}/34\text{ °C}$ sowie die niedrigste beziehungsweise höchste Luftfeuchte $33\%/95\%$. Insgesamt führten die Versuchsbeobachtungen der Bewitterungsversuche zu einer modifizierten Form der Kurzzeitbewitterung für den Außenbereich (siehe Abbildung 2.16) im Vergleich zu der Zulassungsrichtlinie von 1977. Die Anzahl der Feuchteperioden vor dem Frost, die Anzahl der Frost-Tau-Wechsel sowie die Anzahl der Temperaturwechsel wurden erhöht. Der Zyklus der Kurzzeitversuche für den Innenbereich wurde in seiner bestehenden Form bestätigt (*Kordina & Neisecke, 1978*).

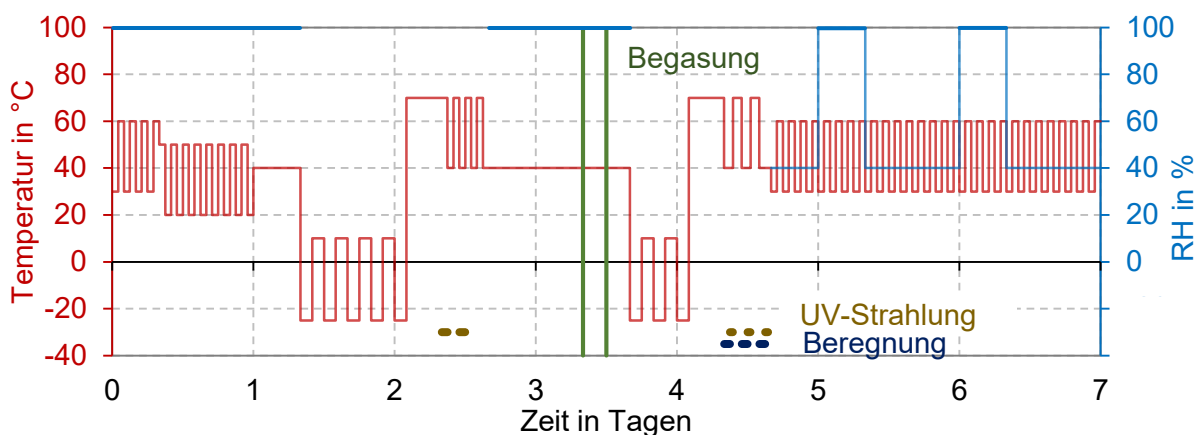


Abbildung 2.16: Modifizierter Bewitterungs-Zyklus der Kurzzeitversuche für die Außenanwendung von reaktiven Brandschutzsystemen nach *Kordina & Neisecke (1978)* (Anmerkungen: Zyklus ist vierfach zu wiederholen. Die Angabe der relativen Luftfeuchte ist nicht durchgehend definiert.)

Die Hypothese von *Kordina & Neisecke (1978)*, dass der Zyklus für den Außenbereich aufgrund der Erkenntnisse der Messungen in dem genannten Forschungsprojekt modifiziert werden muss, sollte in einem weiteren Forschungsvorhaben überprüft werden. Dieses Forschungsvorhaben wurde ebenfalls an der Technischen Universität Braunschweig von *Neisecke (1986)* durchgeführt.

Innerhalb des Projektes wurden zwei kommerzielle Beschichtungen für den Außenbereich der Kurzzeitbewitterung nach dem gültigen Zyklus der Zulassung von 1977 (Abbildung 2.15) und nach dem modifizierten Zyklus nach *Kordina & Neisecke (1978)* unterzogen. Es wurden keine signifikanten Unterschiede bei den Auswirkungen der Zyklen auf die Feuerwiderstandsdauer sowie das Aufschäumverhalten festgestellt. Ausgehend davon, dass die Kurzzeitversuche die Freibewitterung abbilden, bestand kein Anlass das Prüfzenario der Zulassungsgrundsätze von 1977 normativ zu ändern. Eine Korrelation zur Freibewitterung konnte aufgrund der fehlenden langjährigen Versuche nicht bewiesen werden. Im Jahre 1997 wurden dann die aktuell gültigen Zulassungsgrundsätze für dämmschichtbildende Brandschutzsysteme veröffentlicht (*DIBt, 1997*).

Anforderungen der aktuellen Zulassungsgrundsätze des DIBt (1997)

In Tabelle 2.1 sind die Zyklen inklusive der jeweiligen Dauer der Kurzzeitversuche zur Bewertung des Verhaltens von RBS unter Umwelteinflüssen gemäß den Zulassungsgrundsätzen des *DIBt (1997)* aufgelistet. Es wird zwischen einer Innen- sowie Außenanwendung unterschieden. Für den Innenbereich sind gestrahlte Stahlplatten (Sa 2 1/2) der Abmessungen 500 mm x 500 mm x 5 mm über eine Dauer von 21 Tagen künstlich zu bewittern. Der eintägige Zyklus besteht aus drei Phasen, die eine Variation der Temperatur sowie der relativen Luftfeuchte beinhalten, und wird 21-fach ausgeführt. Der Zyklus entspricht dem Zyklus der Fassungen von 1970 und 1977 und wurde anhand von Versuchen in dem Forschungsvorhaben von *Kordina & Neisecke (1978)* bestätigt.

Für den Außenbereich werden gemäß den Zulassungsgrundsätzen des *DIBt (1997)* gestrahlte Stahlplatten (Sa 2 1/2) der Mindestabmessungen 300 mm x 200 mm x 5 mm beschichtet und bewittert. Die Bewitterung setzt sich dabei aus zwei Teilen zusammen. Zunächst wird die Probe vier Wochen im UV-Testgerät (Bauart BAM) einer UV-Beanspruchung ausgesetzt. Dabei wird die Probe einer 28-tägigen Wechselbeanspruchung aus Trocknungs- und Beregnungsphasen unterzogen. Ein Zyklus umfasst insgesamt sechs Stunden und wird 112-mal wiederholt (Tabelle 2.1). Abschließend folgt eine 14-tägige Beanspruchung, die sich aus einer Variation der Temperatur sowie der relativen Luftfeuchte zusammensetzt. Die Beanspruchung ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Ein Zyklus umfasst dabei sieben Tage, sodass der Zyklus zwei Mal durchgeführt wird. Im Vergleich zu der vorherigen Fassung der Zulassungsgrundsätze von 1977 wurde die UV-Beanspruchung sowie die Beregnung in einen vorgeschalteten Zyklus ausgelagert. Eine Begasung mit Stickstoffdioxid ist entfallen.

Im Vergleich zu der Fassung der Zulassungsgrundsätze von 1977 sind in der aktuellen Fassung Langzeitversuche für zwei, fünf und zehn Jahre vorgesehen. Eine zehnjährige Auslagerung wurde bereits in der Fassung von 1977 über eine Fußnote angedeutet. Dabei werden beschichtete

Stahlplatten der Abmessungen 500 mm x 500 mm x 5 mm gemäß ihrer Anwendung der freien Bewitterung ausgesetzt. Dabei muss die Auslagerung an einem Ort mit mitteleuropäischem Klima durchgeführt werden, der eine Frosteinwirkung abbilden kann (*DIBt, 1997*). Eine Vorgabe des Ortes, wie in der vorherigen Fassung, ist nicht mehr definiert. Die Lagerung erfolgt i.d.R. in einer Prüfanstalt beziehungsweise für die Anwendung im Außenbereich auf dem Dach einer Prüfanstalt. Die Probe muss im Freien der Sonneneinstrahlung, dem Regen und allen sonstigen Wettereinflüssen ausgesetzt sein. Dabei ist die Probe mit der beschichteten Seite in einer Position von 45 ° gegen die Horizontale geneigt und nach Süden ausgerichtet zu lagern.

Tabelle 2.1: Kurzzeitversuche zur Bewertung des Verhaltens von RBS gemäß den Zulassungsgrundsätzen des *DIBt* (1997)

Anwendung	Zyklus				Dauer	
Innen	4 h -20 °C	4 h 20 °C 80 % RH	16 h 40 °C 50 % RH		21 Tage	
a)	Beanspruchung der Proben im UV-Testgerät (Bauart BAM) nach DIN 53384, Verfahren B (nun <i>DIN EN ISO 4892-3 (2016)</i>)				28 Tage	
	4 Zyklen = 1 Tag					
	Zeit innerhalb eines Zyklus					
	5 h 55 °C Trockenphase mit UV-Strahlung		1 h 20 °C Beregnung			
b)	1 Zyklus = 7 Tage				14 Tage	
	Zeit innerhalb eines Zyklus					
	Tag	6 h	6 h	6 h		6 h
	1. + 2.	20 °C 95 % RH	70 °C, 20 % RH	30 °C, 95 % RH		70 °C, 20 % RH
3. + 4.	20 °C, 95 % RH	30 °C, 40 % RH	60 °C, 95 % RH	30 °C, 40 % RH		
5. + 6. + 7.	-20 °C	40 °C, 95 % RH	-20 °C	40 °C, 95 % RH		

Die Probekörper sind nach zwei, fünf und zehn Jahren Bewitterung in einer Brandprüfung zu untersuchen. Nach der Brandprüfung darf sich die Zeit, bei der 500 °C auf der Rückseite der Stahlplatte erreicht werden, „nicht wesentlich“ von der Nullprüfung (Prüfung der unbewitterten Stahlplatten) unterscheiden (*DIBt, 1997*).

2.2.3 Europäische Regelungen

Kurzzeitversuche gemäß EAD 350402-00-1106 (2017)

Die Bewertung der Dauerhaftigkeit von reaktiven Brandschutzsystemen auf europäischer Ebene erfolgt gemäß *EAD 350402-00-1106 (2017)* ausschließlich auf der Grundlage von Kurzzeitversuchen. Das Dokument basiert auf dem Vorgängerdokument *ETAG 018-2 (2011)*. Inhaltlich wurden keine Änderungen vorgenommen. In Tabelle 2.2 sind die Zyklen inklusive der jeweiligen Dauer der Kurzzeitversuche zum Nachweis der Dauerhaftigkeit von RBS gemäß *EAD 350402-00-1106 (2017)* aufgelistet. Es wird auf europäischer Ebene zwischen vier Typen, Z₂ und Z₁ für die Innenanwendung, Y für eine halbexponierte Lage und X für die Außenanwendung, unterschieden.

Für alle Typen werden Stahlplatten mit 5 mm Dicke und Abmessungen von mindestens 300 mm x 200 mm als Probekörper verwendet. Es wird eine Plattengröße von 500 mm x 500 mm empfohlen, um die Konsistenz zu einigen Ländern einzuhalten sowie die Abstände der Messpunkte einhalten zu können (vgl. *EAD 350402-00-1106 (2017)*, Note A.1). Für die Probekörper wird eine Grundierung gefordert, um Einflüsse aus Korrosion ausschließen zu können. Es soll eine Trockenschichtdicke von 1000 µm ± 100 µm oder die maximale Schichtdicke, falls diese geringer ist, appliziert werden. Für epoxidharzbasierte Proben soll eine Trockenschichtdicke von 2/3 der maximalen Schichtdicke appliziert werden. Die Probekörper werden in vertikaler Position in der Klimakammer künstlich bewittert.

Die künstliche Bewitterung folgt den in Tabelle 2.2 aufgelisteten Zyklen. Es wird zwischen vier Anwendungsbereichen unterschieden. Typ Z₂ ist für die Anwendung der Beschichtung in trockenen Innenbereichen ausgelegt. Bei dem Zyklus wird die Temperatur zwischen 5 °C und 40 °C und die relative Luftfeuchte zwischen 50 % und 80 % variiert. Ein Zyklus umfasst 24 Stunden und wird 21-mal wiederholt. Im Gegensatz dazu wird bei dem Zyklus für den Typ Z₁, der die Anwendung in Innenräumen mit hoher Luftfeuchte abbilden soll, die relative Luftfeuchte bis 100 % in der künstlichen Bewitterung abgebildet. Der Zyklus entspricht der *ISO 11503 (1995)* und wird ebenfalls 21-mal wiederholt. Neben dem Zyklus Typ X für die Anwendung im Außenbereich ist in *EAD 350402-00-1106 (2017)* zusätzlich ein Typ Y für den halbexponierten Anwendungsbereich definiert. Das heißt die Brandschutzbeschichtung befindet sich im Außenbereich, ist aber nicht direkt oder nur unwesentlich Regen und UV-Strahlung ausgesetzt. Der Zyklus umfasst sieben Tage und wird zweimal wiederholt. Die Temperaturen in dem Zyklus variieren zwischen -20 °C und 70 °C. Die relative Luftfeuchte wird mit maximal 95 % ± 5 % in der Klimakammer als Belastung auf den Probekörper mit der Beschichtung aufgebracht. Damit werden Frost, hohe Temperaturen aus

Sonneneinstrahlung sowie eine hohe Luftfeuchte mit dem Zyklus abgebildet. Derselbe Zyklus wird auch für den Typ X verwendet. Der Unterschied ist, dass zusätzlich noch eine weitere Phase vorgeschaltet wird. Der Zyklus nach *DIN EN ISO 4892-3 (2016)*, Tabelle 4 (Zyklus 3), der sechs Stunden umfasst und aus UV-Bestrahlung sowie Sprühwasser-Belastung besteht, wird insgesamt 112-mal wiederholt, sodass die Belastung insgesamt 28 Tage andauert. Durch diesen Zyklus werden eine direkte Sonneneinstrahlung sowie eine direkte Belastung aus Feuchtigkeit und Regen abgebildet. Anschließend folgt dieselbe Belastung wie für den Typ Y. Nach der künstlichen Bewitterung folgt der Brandversuch im Ofen in vertikaler Position. Der Test endet, wenn auf der Rückseite der Stahlplatte 500 °C erreicht werden. Die Zeit t_{500} , bei der eine Stahlplattentemperatur von 500 °C erreicht wird, wird als Bewertungskriterium verwendet. Anhand dieses Parameters werden die unbewitterten und bewitterten Proben verglichen. Im Mittel darf die Zeit t_{500} der bewitterten Proben 85 % der Zeit t_{500} der unbewitterten Probe (Nullprüfung), nicht unterschreiten. Zusätzlich darf kein Einzelergebnis unterhalb von 80 % liegen. Wenn diese Kriterien nicht erfüllt werden, müssen vier weitere Proben beschichtet und bewittert werden und anschließend das Kriterium erfüllen.

2.2.4 Analyse von Kurz- und Langzeitversuchen nationaler Zulassungsprüfungen

In einem nationalen Forschungsprojekt (*Schaumann et al., 2022*) wurde von dem Autor dieser Arbeit erstmals eine systematische Analyse von Daten aus nationalen Zulassungsprüfungen gemäß *DIBt (1997)* der letzten Jahrzehnte durchgeführt. Dabei handelte es sich um Daten von Langzeitversuchen nach zwei, fünf und zehn Jahren sowie Kurzzeitversuchen. Es wurden Prüfdaten von verschiedenen kommerziellen Produkten gesammelt und ausgewertet. Insbesondere die Zeiten t_{500} als auch die Temperaturzeitkurven der Versuche konnten ausgewertet werden. Eine Aussage zum Expansionsverhalten sowie der Morphologie der Schaumstruktur konnte auf Basis der Daten nicht getroffen werden. Es konnte keine signifikante Degradation der thermischen Schutzwirkung der untersuchten Produkte über die Zeit von 10 Jahren festgestellt werden. Die Kriterien für die Bewertung der Leistungsfähigkeit der Produkte wurden auch nach zehn Jahren Bewitterung erfüllt. Die Streuungen der Ergebnisse liegen im Rahmen der Versuchsdurchführung. Es ist allerdings darauf hinzuweisen, dass es sich bei den Daten ausschließlich um zugelassene Produkte handelt. Die Ergebnisse der Kurz- und Langzeitversuche zeigen im Vergleich eine gute Übereinstimmung. Dennoch konnte keine Korrelation der Kurzzeitversuche mit einer realen Zeit anhand der analysierten Daten abgeleitet werden. Für weitere Informationen und die Ergebnisse der systematischen Analyse der Daten wird auf *Schaumann et al. (2022)* verwiesen.

Tabelle 2.2: Kurzzeitversuche zum Nachweis der Dauerhaftigkeit von RBS gemäß EAD 350402-00-1106 (2017) (RH = relative Luftfeuchte)

Innen Typ Z₂

(Prüfdauer = 21 Tage = 21 Zyklen)

Tag	Zeit innerhalb des Zyklus		
	4 h	16 h	4 h
1. bis 21.	23 ± 3 °C, 80 ± 5 % RH	40 ± 3 °C, 50 ± 5 % RH	5 ± 3 °C, 50 ± 5 % RH

Innen Typ Z₁

(Prüfdauer = 21 Tage = 21 Zyklen nach ISO 11503 (1995))

Tag	Zeit innerhalb des Zyklus	
	16 h	8 h
1. bis 21.	40 °C ± 3 °C, 100 % RH	23 °C ± 5 °C, 50 % ± 20 % RH

Halbexponiert Typ Y

(Prüfdauer = 14 Tage = 2 Zyklen)

Tag	Zeit innerhalb des Zyklus			
	6 h	6 h	6 h	6 h
1. + 2.	20 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH	70 °C ± 3 °C, 20 % ± 5 % RH	20 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH	70 °C ± 3 °C, 20 % ± 5 % RH
3. + 4.	20 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH	30 °C ± 3 °C, 40 % ± 5 % RH	40 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH	30 °C ± 3 °C, 40 % ± 5 % RH
5. + 6. + 7.	-20 °C ± 3 °C	40 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH	-20 °C ± 3 °C	40 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH

Außen Typ X

(Prüfdauer = 28 Tage (112 Zyklen nach DIN EN ISO 4892-3 (2016) Tab. 4 (Zyklus 3)) + 14 Tage (2 Zyklen wie für Beanspruchungsbedingung Typ Y))

Tag	Zeit innerhalb des Zyklus nach DIN EN ISO 4892-3 (2016) Tab. 4 (Zyklus 3) 112 x Zyklus (4 Zyklen = 1 Tag)			
	5 h		1 h	
1. bis 28.	Trocken Schwarztafeltemperatur 50 °C ± 3 °C UV – 282,2 W/m ² / 340 nm		Sprühwasser < 30 °C	
+ 2 x Zyklus wie für Typ Y				
	Zeit innerhalb des Zyklus			
	6 h	6 h	6 h	6 h
1. + 2.	20 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH	70 °C ± 3 °C, 20 % ± 5 % RH	20 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH	70 °C ± 3 °C, 20 % ± 5 % RH
3. + 4.	20 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH	30 °C ± 3 °C, 40 % ± 5 % RH	40 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH	30 °C ± 3 °C, 40 % ± 5 % RH
5. + 6. + 7.	-20 °C ± 3 °C	40 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH	-20 °C ± 3 °C	40 °C ± 3 °C, 95 % ± 5 % RH

2.3 Stand der Forschung zum Einfluss der Bewitterung auf RBS

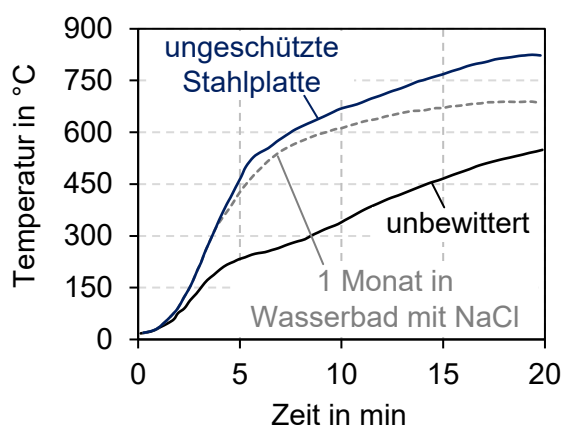
2.3.1 Allgemeines

Nachdem der Aufbau, die Bestandteile sowie ablaufenden Reaktionen im Brandfall von RBS sowie die Regelungen zur Bewertung der Dauerhaftigkeit aus den nationalen und europäischen Regelwerken beschrieben und analysiert wurden, werden in diesem Kapitel bereits durchgeführte Untersuchungen zum Verhalten von bewitterten RBS aus der Literatur vorgestellt. Da sich die Beanspruchung in den zahlreichen Untersuchungen in hohem Maße unterscheidet, werden die Untersuchungen nach den Bewitterungsszenarien gegliedert. Zunächst werden Untersuchungen präsentiert, in denen gezielt der Einfluss einzelner Faktoren, wie beispielsweise Salzwasser, Feuchtigkeit sowie einzelne Kombinationen aus Feuchtigkeit und UV-Belastung analysiert wird. Anschließend folgen Untersuchungen an RBS, die in Freibewitterungen beansprucht wurden. Abschließend werden in Kapitel 2.3.4 Untersuchungen an RBS mit zyklischen Bewitterungsszenarien zusammengefasst, die den nationalen und europäischen Zulassungsprüfungen entsprechen.

2.3.2 Beanspruchung mit einzelnen Einflussfaktoren der realen Bewitterung

Salzwasser

Der Einfluss von Salzwasser auf reaktive Brandschutzsysteme wurde von verschiedenen Forschungsgruppen untersucht. Der Laborversuch bestand in der Regel in einem Eintauchen einer beschichteten Platte in ein Wasserbad mit Zusatz von Natriumchlorid (NaCl) oder Salzsäure (HCl).



Schaumstruktur nach Brandversuch:



Abbildung 2.17: Versuchsergebnisse von *Jimenez et al. (2013)* von einer unbewitterten und einer für einen Monat in ein Wasserbad mit Natriumchloridlösung (5 g/l) getauchten Stahlplatte mit einer epoxidharzbasierten Beschichtung (TSD = 1,5 mm)

Jimenez et al. (2013; 2016) tauchten eine beschichtete Stahlplatte (100 mm x 100 mm; TSD = 1,5 mm) in ein Wasserbad mit Natriumchlorid (5 g/l) ein. Dabei verwendeten sie ein epoxidharzbasiertes Brandschutzsystem auf der Basis von APP, MEL und TiO_2 . Anschließend testete die Forschergruppe die Beschichtung in einem Brandversuch nach UL 1709 (1994).

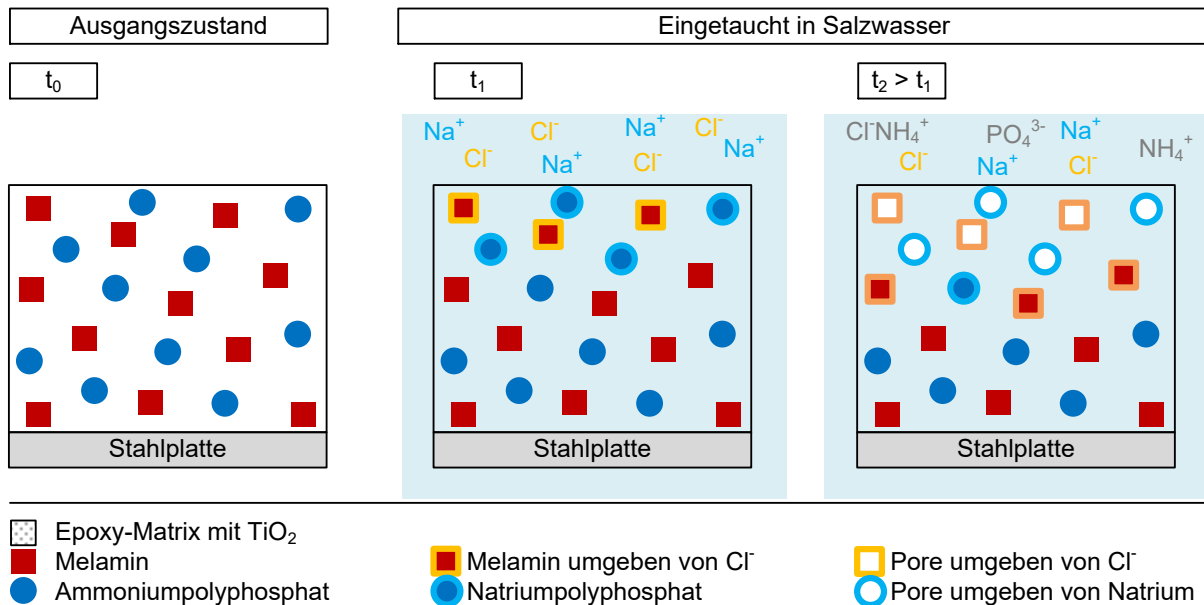


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung des Eindringvorgangs von Natrium- und Chlorid-Ionen bei der Lagerung von beschichteten Stahlplatten in Salzwasser (nach Jimenez et al. (2013))

Nach dem Eintauchen für einen Monat fand kein Aufschäumen der Beschichtung mehr statt und die Temperaturentwicklung der Stahlplatte entsprach nahezu einer ungeschützten Stahlplatte (siehe Abbildung 2.17). Die Forschergruppe fand heraus, dass die Natrium- sowie Chlorid-Ionen in die Polymermatrix eindringen. Die Natrium-Ionen reagieren mit dem APP zu Natriumpolyphosphat (NaPO_3)₄ und verhindern somit die Freisetzung beziehungsweise die Bildung von Ammoniak. Zudem ist Natriumpolyphosphat 28-fach löslicher in Wasser als APP und kann somit leichter ausgewaschen werden. Zudem konnte anhand von Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA, engl. *Electron Probe Micro Analysis*) und Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. *X-Ray Diffraction*) nachgewiesen werden, dass das MEL durch die Chloride angegriffen wird. Auch die freien Ammonium-Ionen (NH_4^+) können mit den Chlorid-Ionen (Cl^-) reagieren und/ oder werden in dem Wasser gelöst (Abbildung 2.18). Zudem wurde in der Schaumstruktur nach dem Brandversuch neben TiO_2 und TiP_2O_7 auch der NASICON-Typ $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ gefunden. Dies deutet auf eine weitere Reaktion des Natriumpolyphosphats mit Titandioxid während der Erwärmung hin. Es lässt sich festhalten, dass die gasbildenden Bestandteile, wie Ammoniak in signifikant geringerer Menge gebildet wurden und somit ein Aufschäumen der Beschichtung nicht stattfinden konnte. In einem weiteren

Forschungsprojekte konnten *Jimenez et al. (2016)* belegen, dass ein Decklack den Eindringvorgang von Natrium- sowie Chlorid-Ionen deutlich verlangsamen kann.

Weitere Forschergruppen führten Untersuchungen an RBS auf Basis von APP, MEL und PER, eingetaucht in Salzsäure (HCl, 3 Gew.-%), durch (*Wang, J. et al., 2014a; Wang, J. & Wang, G., 2014; Wang, J., 2016*). Die Belastung wurde aus der Säurekorrosion durch sauren Regen abgeleitet und es sollte die Korrosionsresistenz nachgewiesen werden. Es wurden Versuche mit wasserbasierten, lösemittelhaltigen sowie epoxidharzbasierten Systemen durchgeführt. Die Belastungsdauer variierte von 48 Stunden (*Wang, J., 2016*) über 72 Stunden (*Wang, J. et al., 2014a*) bis 300 Stunden (*Wang, J. & Wang, G., 2014*) stark. *Wang, J. & Wang, G. (2014)* tauchten die epoxidharzbasierte Beschichtung ebenfalls für 300 Stunden in ein Wasserbad mit Natriumhydroxid (NaOH, 3 Gew.-%). Es ist anzumerken, dass die Forschergruppe um *Wang, J. & Wang, G. (2014)* keine Brandversuche im Anschluss an die Bewitterung durchführte, sondern lediglich den Gewichtsverlust der Beschichtung ausgewertet hat.

Bei dem Eintauchen in Natriumhydroxid (NaOH) können die Hydroxid-Ionen (OH⁻) mit den Ammonium-Ionen (NH₄⁺) reagieren. Das gebildete Ammoniak (NH₃) sowie das Wasser (H₂O) können anschließend leicht an die Oberfläche gelangen.

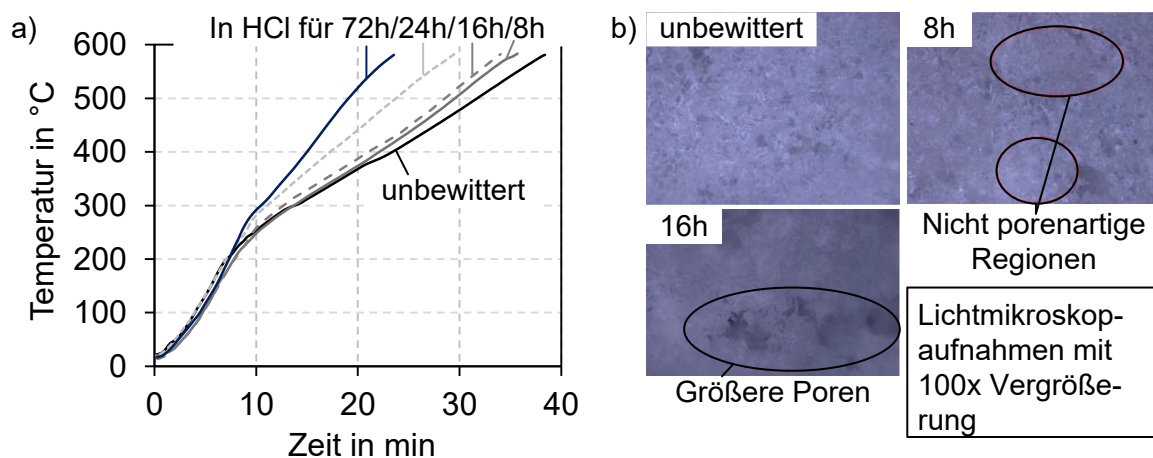


Abbildung 2.19: Versuchsergebnisse von *Wang, J. et al. (2014a)* an in Salzsäure eingetauchten Stahlplatten mit einer lösemittelhaltigen Beschichtung (TSD = 0,7 mm): a) Temperaturzeitkurven der Brandversuche, b) Mikroskopaufnahmen der Schaumstruktur (100x)

Bei dem Eintauchen einer Stahlplatte in Salzsäure (HCl) und anschließendem Brandversuch lässt sich für das wasserbasierte System festhalten, dass sich der Feuerwiderstand bereits nach 48 Stunden halbiert hat (*Wang, J., 2016*). Der Expansionsfaktor ist von 27 auf 4,9 gesunken. Die Gründe liegen darin, dass die intumeszierenden Bestandteile aus der Matrix gelöst werden. PER kann in Wasser gelöst werden (*Wang, J. et al., 2014a*) und APP sowie MEL reagieren mit der

Salzsäure und stehen somit nicht mehr für den Aufschäumvorgang zur Verfügung. Nach *Wang, J. et al. (2014a)* reagiert MEL mit der Salzsäure zu Ammelid, Ammeline sowie Cyanursäure. Alle Produkte sind wasserlöslich und können ausgewaschen werden. Der MEL-Gehalt wird somit reduziert. Zudem bilden APP und Salzsäure Ammoniumchlorid. Mit einem Decklack kann das Eindringen der Salzsäure und das Auswaschen der Bestandteile limitiert werden (*Wang, J., 2016*). Bei dem lösemittelhaltigen Brandschutzsystem wurde ebenfalls eine Abnahme des Feuerwiderstandes beobachtet, siehe Abbildung 2.19 a) (*Wang, J. et al., 2014a; 2014b*). In mikroskopischen Untersuchungen vor dem Brandversuch konnte eine rauere Oberfläche und die Bildung von Löchern sowie Rissen beobachtet werden. Durch diese Stellen kann Wasser eindringen, was zu einem Quellen der Beschichtung führt. Nach der Trocknung können Risse entstehen. Nach dem Brandversuch konnten bei den bewitterten Proben in der Morphologie der Schaumstruktur größere Löcher, Poren und Risse festgestellt werden (siehe Abbildung 2.19 b)). Diese beobachtete Änderung der Morphologie wird durch die Reduktion von MEL beziehungsweise der essenziellen Bestandteile hervorgerufen. Zudem wurden nicht porenartige Regionen, bei denen keine homogen verteilte Porenstruktur erkennbar war, mit vermutlich unreaktiertem Material in dem Schaum entdeckt. Durch die Veränderung der Zusammensetzung wurde die Stöchiometrie geändert.

Wang, Z. et al. (2010) wendeten einen Salzsprühtest für 500 Stunden bei einer lösemittelhaltigen Beschichtung mit den Hauptbestandteilen APP, PER und MEL an. Die zyklische Belastung aus Salzsprühen für 15 Minuten von 45 Minuten mit 3,5-prozentiger Natriumchlorid-Lösung und Trocknung bei einer Temperatur von 40 °C wurde gemäß *ASTM B117 (2019)* durchgeführt. Die Forschergruppe hielt ebenfalls fest, dass APP und MEL kristallisieren können und an die Oberfläche wandern. Die festgelegte Stöchiometrie von APP: PER: MEL wurde verändert und beeinflusste somit das Aufschäumverhalten. In Brandversuchen wurde nur noch ein Expansionskoeffizient von 15,2 statt bei der Initialprobe von 31,2 beobachtet.

Insgesamt ist festzuhalten, dass das Verhalten von RBS beim Eintauchen in Salzsäure, Natriumchlorid sowie Natriumhydroxid untersucht wurde. Der maßgebende Mechanismus ist, dass die intumeszierenden Bestandteile ausgewaschen werden beziehungsweise mit den Salzsäuren reagieren. Es ist jedoch anzumerken, dass das Eintauchen in Wasser für RBS in der Innen- sowie Außenanwendung nicht der realen Situation entspricht. Die Ergebnisse können also nur bedingt auf praktische Anwendungen übertragen werden.

Feuchtigkeit

Um den Einfluss von Wasser auf die Beschichtung zu charakterisieren, werden oftmals Proben in ein Wasserbad eingetaucht. Die wichtigsten Erkenntnisse werden nachfolgend zusammengefasst. Es ist anzumerken, dass die Eintauchdauer von Tagen (siehe *Yew et al., 2015*) hin bis zu Monaten (siehe *Jimenez et al., 2013*) variiert.

Zhan et al. (2020a; 2020b) untersuchten die Variation des Gewichtes einer Beschichtung über die Dauer eines Eintauchvorgangs von 350 Stunden in destilliertem Wasser. Das eindringende Wasser sorgt für einen Gewichtsanstieg, wohingegen eine Auswaschung der hydrophilen Bestandteile für einen Gewichtsverlust sorgt. Beide Vorgänge laufen zur selben Zeit ab und es stellt sich nach einer Zeit ein Gleichgewicht ein (siehe auch *Wang, G. & Yang, J. (2011)*).

Untersuchungen von *Jimenez et al. (2013)* wurden an einer epoxidharzbasierten Beschichtung mit den intumeszierenden Bestandteilen APP, MEL und TiO_2 durchgeführt. Es wurden beschichtete Probekörper bei einer relativen Feuchte von 80 % und einer Temperatur von 70 °C über einen Zeitraum von zwei Monaten sowie in einem destillierten Wasserbad für einen Monat gelagert. Anschließend wurden Brandversuche nach *UL 1709 (1994)* durchgeführt.

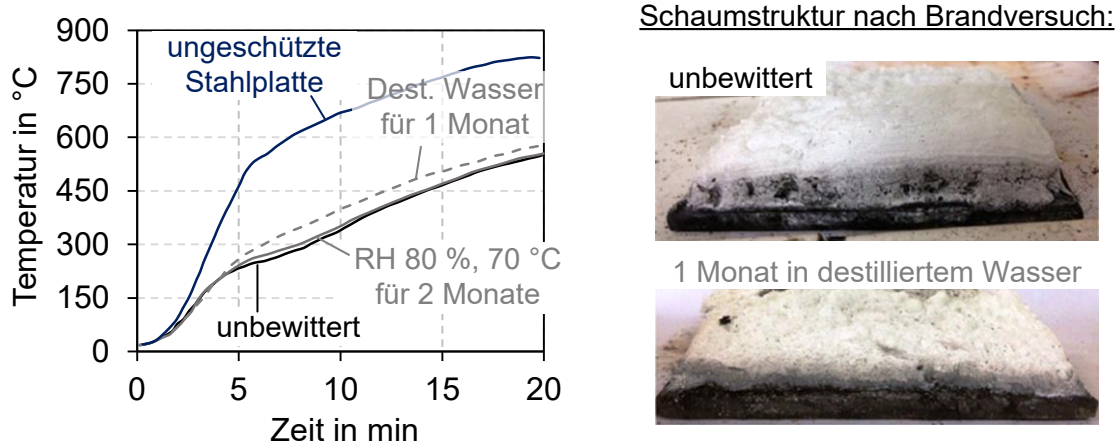


Abbildung 2.20: Versuchsergebnisse von *Jimenez et al. (2013)* von einer unbewitterten, einer für zwei Monate bei hoher Luftfeuchte (80 %) und hoher Temperatur (70 °C) bewitterten und einer für einen Monat in destilliertem Wasser eingetauchten Stahlplatte mit einer epoxidharzbasierten Beschichtung (TSD = 1,5 mm)

Es wurde festgestellt, dass die Proben, die in der warmen, feuchten Atmosphäre gelagert wurden, keinen Unterschied in der Feuerwiderstandsdauer im Vergleich zu den Initialproben aufwiesen. In einer weiteren Analyse der Forschergruppe um Jimenez (*Lesaffre et al., 2016*) wurde ein Polylactide mit APP und MEL versetzt und für zwei Monate bei 50 °C und einer relativen Feuchte von 75 % ausgelagert. Die Degradation des Polymers wurde durch den Hydrolyse-Prozess gesteuert, wobei

dieser bei erhöhter Temperatur beschleunigt wurde. Die Hydrolyse führte zur Depolymerisation, also der Spaltungen der Esterbindungen, und anschließend zur Freisetzung der hydrolysierten Monomere. Dies zeigte, dass die Degradation der Beschichtung auch von dem Bindemittel abhängig ist.

Bei der Lagerung in destilliertem Wasser wurde eine geringe Degradation festgestellt. Die Temperaturen der zu schützenden Stahlplatte waren nach 20 Minuten Beflammung geringfügig höher (siehe Abbildung 2.20) und der Expansionsfaktor hatte von acht auf sechs abgenommen. *Jimenez et al. (2013)* konnten APP auf der Oberfläche nachweisen und somit den Auswaschprozess bestätigen. Zudem konnte ein erhöhter Anteil von Polyphosphorsäure anhand einer Kernspinresonanzspektroskopie in der in destilliertem Wasser eingetauchten Probe nachgewiesen werden. Die Säure ist wasserlöslicher als APP und als Grund für den Verlust von Phosphor zu nennen. Zudem wurde in der Studie festgestellt, dass eine extremere Bewitterung für mehr und auch größere Poren in der Struktur sorgt. Es wurde kein Titan oder Phosphor mehr in den Poren gefunden.

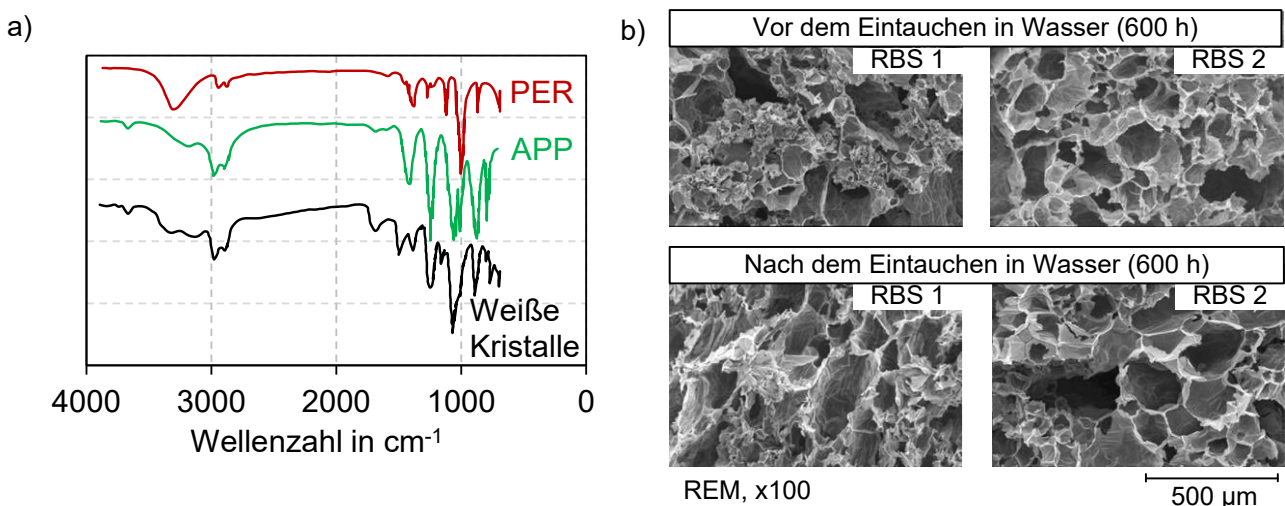


Abbildung 2.21: a) FTIR-Spektroskopie von *Wang, G. & Yang, J. (2011)* von APP, PER und weißen Kristallen, die nach 600-stündigem Eintauchen in Wasser an der Oberfläche der Beschichtung entdeckt wurden, b) REM-Aufnahmen von zwei RBS jeweils vor und nach dem Eintauchen in Wasser für 600 Stunden

Auch *Wang, J. & Wang, G. (2014)* und *Wang, G. & Yang, J. (2011)* haben mit einem epoxidharzbasiertem RBS beschichtete Stahlplatten in ein destilliertes Wasserbad für 500 bzw. 600 Stunden eingetaucht. Bei beiden Untersuchungen wurden nach dem Eintauchen weiße Kristalle an der Oberfläche gefunden. Die Kristalle wurden in einer Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) näher betrachtet. Aufgrund des erhaltenen Spektrums (siehe Abbildung 2.21 a)) wurde darauf geschlossen, dass es sich bei den Kristallen um eine Mischung aus PER und APP handelt. Zudem wurde die Morphologie vor sowie nach dem

Eintauchen in Wasser für 600 Stunden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. In Abbildung 2.21 b) sind Aufnahmen von zwei verschiedenen Beschichtungen zu sehen. Bei der Beschichtung RBS 1 ist die bereits vor dem Eintauchen inhomogene Struktur durch den Einfluss des Wassers noch inhomogener geworden und es sind größere Hohlräume zu erkennen. Die Beschichtung RBS 2 hingegen weist vor und nach dem Eintauchen eine geordnete Wabenstruktur auf. Diese Beobachtung korrelierte mit der thermischen Schutzwirkung, da die inhomogene Schaumstruktur in diesen Untersuchungen zu höheren Temperaturen der zu schützenden Stahlplatte geführt hat.

UV-Strahlung und Feuchtigkeit

Andere Forschergruppen haben Decklacke sowie Beschichtungen mit APP, PER, MEL zyklischen Belastungen aus UV-Strahlung und einer Kondensationsphase unterzogen. Die Gruppen legten jeweils die *DIN EN ISO 4892-3 (2016)* für die künstliche Bestrahlung oder Bewitterung von Kunststoffen, auf welcher Norm auch der Zyklus von Typ X der *EAD 350402-00-1106 (2017)* basiert, sowie die *DIN EN ISO 16474-3 (2014)* für die künstliche Bestrahlung oder Bewitterung von Beschichtungsstoffen zugrunde. Die Untersuchungen sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Dabei ist zunächst auf die von der UV-Strahlung hervorgerufenen Prozesse bei Polymeren einzugehen. Es ist in der Literatur weitreichend bekannt, dass die Beanspruchung durch UV-Strahlung und die Anwesenheit von Sauerstoff zu einer fotooxidativen Degradation des Polymers, verbunden mit Spaltung von Bindungen, führt (*Hare, 1992; Rabek, 1995; Schulz, 2007; Wachtendorf & Geburtig, 2012*). Allgemein führen Fotolyse durch die Einwirkung von UV-Strahlungen, Thermolyse durch Wärmeeinwirkung und mechanischen Spannungen zu einer Spaltung schwacher Bindungen von Polymeren sowie zu einem molekularen Abbau (*Wachtendorf & Geburtig, 2012*). Für eine detaillierte Beschreibung des Autooxidationszyklus sowie der Auswirkungen ist an dieser Stelle auf den Forschungsbericht von *Schaumann et al. (2022)* verwiesen, an dem der Autor beteiligt war.

Die Untersuchungen bestätigen die Vorgänge, die durch die Fotooxidation von Polymeren zu erwarten sind. Es bilden sich Risse, Löcher, Blasen, die Oberfläche vergilbt und die Rauheit wird größer. Die Anwesenheit von Wasser beschleunigt die Fotodegradation (*Yang et al., 2002*). Bestandteile des Bindemittels werden durch die synergetischen Effekte von UV-Strahlen, Wasser und Sauerstoff gelöst oder vergasen und sorgen für eine Degradation der Beschichtung (*Yang et al., 2002; Hu et al., 2009*). Zudem bilden sich Blasen unter der Oberfläche aufgrund von Osmoseprozessen bei Vorhandensein von Wasser (*Hu et al., 2009*). Das wasserbasierte RBS in den Untersuchungen von *Wang, J. (2016)* schäumte nach einer Bewitterung von 20 Tagen nur noch halb so stark auf und die Feuerwiderstandsdauer hat sich um 43 % verringert. Mit einer Applikation

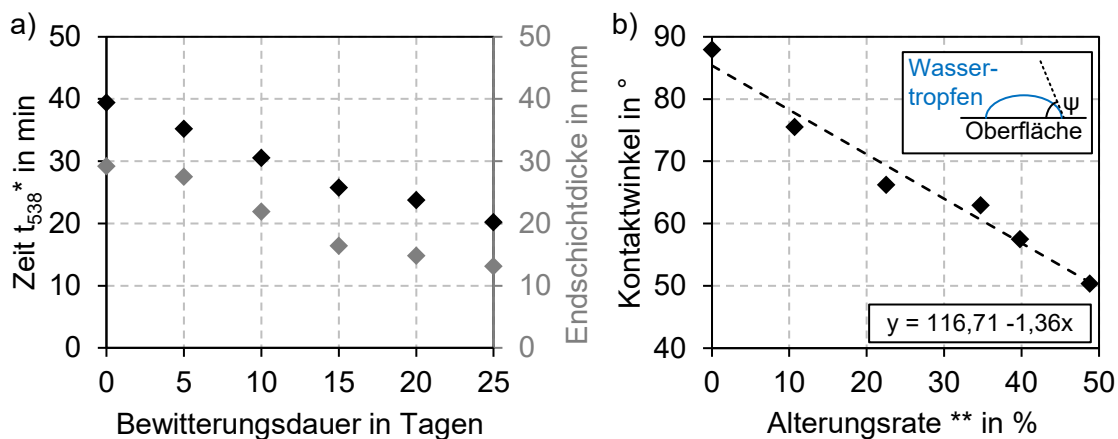
eines Decklacks konnte die Degradation verlangsamt werden. Diese Untersuchung bestätigt, dass der Anwendungsbereich von wasserbasierten RBS eher im Innenbereich liegt und für den Außenbereich i.d.R. ein Decklack benötigt wird.

Tabelle 2.3: Untersuchungen von RBS unter zyklischer Beanspruchung, bestehend aus UV-Strahlung und Kondensation

Untersuchung	<i>Yang et al. (2002)</i>	<i>Hu et al. (2009)</i>	<i>Wang, J. (2016)</i>	<i>Wang, J. & Zhao, M. (2020)</i>
Typ	Polyurethan (PUR)	2K-Epoxidharz	wa mit 2K-Acryl-PU	lö
Norm	<i>DIN EN ISO 16474-3, 2014</i>	<i>DIN EN ISO 4892-3, 2016</i>	<i>DIN EN ISO 4892-3, 2016</i>	<i>DIN EN ISO 4892-3, 2016</i>
Zyklus				
UV-Belastung	4 h 60 °C UVA-340	8 h 60 °C UVA-340	8 h 60 °C, RH: 15 % UVB-313	8 h 60 °C, RH: 15 % UVB-313
Kondensationsphase	4 h 50 °C RH: 100 %	4 h 50 °C RH: 100 %	4 h 50 °C RH: 100 %	4 h 50 °C RH: 100 %
Gesamtdauer	24 Wochen	35 Tage	40 Tage/ 20 Tage (mit/ohne Decklack)	25 Tage

Wang, J. & Zhao, M. (2020) führten Untersuchungen mit einem kommerziellen, lösemittelhaltigen RBS für den Außenbereich durch. Dabei wurden Stahlplatten der Abmessungen 80 x 40 x 1,2 mm mit einer TSD von 0,7 mm beschichtet und nach dem in Tabelle 2.3 aufgelisteten Zyklus für bis zu 25 Tage bewittert. Anhand der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sowohl die thermische Schutzwirkung als auch die Endschichtdicke mit zunehmender Bewitterungsdauer sinkt (siehe Abbildung 2.22 a)). In FTIR-Untersuchungen an der gesamten Beschichtung sowie an den einzelnen Hauptbestandteilen APP, PER, MEL wurde belegt, dass alle Bestandteile durch die Bewitterung Veränderungen erfahren. In Untersuchungen mit dem REM wurde beobachtet, dass die Oberfläche mit zunehmender Bewitterungsdauer rauer wird. Es wurden Pigmente, die als Füllstoffe eingeordnet wurden, an der Oberfläche identifiziert und Risse sowie Löcher an der Oberfläche gefunden. *Wang, J. & Zhao, M. (2020)* folgerten, dass die Feuchtigkeit für eine Migration von APP, PER, MEL an die Oberfläche sowie Risse und Ansammlungen an der Oberfläche sorgt. Es kommt infolge Fotooxidationsprozessen durch die UV-Beanspruchung zu Kettenbrüchen sowie Verlinkungen. Die Temperaturbelastung beschleunigt die Prozesse. Des Weiteren wurden mit zunehmender Bewitterungsdauer Veränderungen der Morphologie sowie der Oberfläche der Schaumstrukturen nach dem Brandversuch festgestellt. Während die Oberflächenstruktur sowie die innere Morphologie

bei den unbewitterten Proben gleich sind, bildet sich an der Oberfläche der Schaumstruktur der bewitterten Proben eine harte, grau-schwarze Schale aus. Mit zunehmender Bewitterungsdauer bilden sich Löcher sowie Risse innerhalb der Schale und das Expansionsverhalten wird inhomogener. Eine Analyse der Schale sowie die Auswirkungen auf die thermische Schutzwirkung wurde nicht vorgenommen. Für eine Prognose der thermischen Schutzwirkung von bewitterten Proben wurde eine Korrelation der Messung des Kontaktwinkels mit der Degradation der thermischen Schutzwirkung vorgenommen (siehe Abbildung 2.22 b)). Die Messung des Kontaktwinkels wurde nicht zerstörungsfrei durchgeführt. Es wurde Material von der Oberfläche abgetragen und anschließend verpresst, um den Effekt von Rissen, die sich während der Bewitterung gebildet haben, auf die Messung zu eliminieren.



* Zeit, bei der auf der Rückseite der Stahlplatte 538 °C erreicht wurden

** Prozentuale Abnahme der Zeit t_{538} bezogen auf die unbewitterte Probe

Abbildung 2.22: Ergebnisse der Untersuchungen von Wang, J. & Zhao, M. (2020) mit einem kommerziellen, lösemittelhaltigen RBS (TSD = 0,7 mm, Stahlplatte 80 x 40 x 1,2 mm): a) Zeit t_{538} sowie Endschichtdicke der Probekörper nach dem Brandversuch gemäß ETK abhängig von der Bewitterungsdauer (siehe Tabelle 2.3), b) Korrelation von Kontaktwinkel und Alterungsrate

In anderen Untersuchungen werden Bewitterungs-Zyklen angewendet, die aus einer Kombination von Xenonbogenlicht und einer Wassersprühbeanspruchung bestehen. Diese sind für Kunststoffe in *DIN EN ISO 4892-2 (2013)* sowie für Beschichtungsstoffe in *DIN EN ISO 16474-2 (2014)* geregelt. Eine Übersicht ist in Tabelle 2.4 dargestellt. Es ist darauf hinzuweisen, dass sich *DIN EN 12224 (2000)* auf den Bereich der Geotextilien und *ASTM D 529 (2004)* auf bituminöse Materialien bezieht. *ASTM D 6695 (2003)* ist *DIN EN ISO 16474-2 (2014)* ähnlich.

Es ist zu erkennen, dass die Zyklen jeweils aus einer 18-minütigen Feuchtebeanspruchung und einer anschließenden 102-minütigen Trocknungsphase bestehen. Es gibt marginale Unterschiede bei der Temperatur sowie der Luftfeuchte. Die Ergebnisse bestätigen die Mechanismen, die der Feuchte sowie der UV-Strahlung zugeschrieben werden. APP wird in Ortho- sowie Pyrophosphate

umgewandelt oder in kürzere Ketten getrennt und sorgt somit für einen Verlust von Ammonium (Almeras et al., 2004). Durch die von den UV-Strahlen initiierte Fotooxidation können Kohlenstoffketten von PER oder Bindungen des Bindemittels gebrochen werden (Wang, Z. et al., 2006). APP sowie die anderen hydrophilen Bestandteile können kristallisieren und an die Oberfläche wandern. Somit wird die Stöchiometrie der Zusammensetzung geändert (Wang, Z. et al., 2006; Dong et al., 2014b). Durch eine Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) konnte sowohl von Dong et al. (2014b) als auch Wang, J. & Zhao, M. (2020) die Migration der Bestandteile innerhalb der Beschichtung belegt werden. Es wurde bei den gealterten Proben ein höherer Anteil von Phosphor, Sauerstoff sowie Stickstoff an der Oberfläche festgestellt. Zudem sank der Gesamtanteil von den Bestandteilen, was auf ein Auswaschen der Komponenten insbesondere von APP und MEL zurückzuführen ist.

Tabelle 2.4: Untersuchungen von RBS unter zyklischer Beanspruchung bestehend aus UV-Strahlung und Sprühwasser

Untersuchung	<i>Almeras et al. (2004)</i>	<i>Wang, Z. et al. (2007a; 2006)</i>	<i>Dong et al. (2014b)</i>	<i>Ullah et al. (2014)</i>	<i>Ghasemi-Kahrizsangi et al. (2015)</i>
Typ	PP/EVA	lö	ep	ep	ep
Norm	<i>DIN EN 12224, 2000</i>	<i>ASTM D 4587, 1991; ASTM D 529, 2004</i>	<i>DIN EN ISO 16474-2, 2014</i>	<i>ASTM D 6695, 2003</i>	<i>ASTM D 6695, 2003</i>
Zyklus					
Wassersprühen	18 min				
UV-Belastung	102 min	102 min	102 min	102 min	102 min
	UV	UV	UV	UV	UV
	65 °C	50 °C	65 °C	63 °C	63 °C
	RH: 50 %	RH: 70 %	RH: 50 %	RH: 50 %	RH: 50 %
Gesamtdauer	200 h	500 h	480 h	2.000 h	2.000 h

Während Wang, J. & Zhao, M. (2020) Untersuchungen mit einem kommerziellen, lösemittelhaltigen RBS durchführt, wurde bei Dong et al. (2014b) ein kurzketziges APP (n = 50) bei der Beschichtung verwendet, welches wasserlöslicher als langketziges APP ist (siehe Kapitel 2.1.3). Anhand der Ergebnisse der Differenz-Thermoanalyse (DTA) von Wang, Z. et al. (2006) in Abbildung 2.23 ist erkennbar, dass besonders der Peak bei 317 °C beziehungsweise 389 °C kleiner wird. Dieser Peak kennzeichnet die Reaktion von APP und PER, sodass der Aufschäumvorgang somit nur noch vermindert stattfindet. Dies ist auch mit dem Expansionsfaktor belegbar. Dieser wird in allen Untersuchungen durch die Bewitterung auf 50 % - 30 % reduziert (Wang, Z. et al., 2006;

Wang, Z. et al., 2007a; Dong et al., 2014b). In dem der DTA zugehörigen Brandversuch reduziert sich der Expansionsfaktor aufgrund der Bewitterung von 32,5 auf 9,7. Der Peak der DTA wird zudem auf geringere Temperaturen verschoben, sodass die Abstimmung der Reaktionen verändert wird. Dies wurde auch in Untersuchungen von Dong et al. (2014b) bestätigt. Anhand von TG-Analysen konnte gezeigt werden, dass die Zersetzung von APP beziehungsweise die Dehydratation von PER früher beginnt. Zu dem Zeitpunkt ist die Viskosität des Bindemittels zu gering, um die Gase einzufangen, sodass diese ausgasen. Gleichzeitig ist durch die Auswaschung der Bestandteile weniger MEL im System (Dong et al., 2014b). Der letzte Peak bei 660 °C beziehungsweise 687 °C hat sich vergrößert (Abbildung 2.23). Es findet eine stärkere Oxidationsreaktion statt, die für einen geringeren Rückstand sorgt (Dong et al., 2014b). Insgesamt nimmt die Feuerwiderstandsdauer ab. Es ist keine geordnete dreidimensionale Phosphor-Kohlenstoffstruktur nach der Bewitterung erkennbar (Wang, Z. et al., 2006). Unverändert bleibt der Peak bei 190 °C, der durch das Schmelzen der Bindemittelmatrix entsteht.

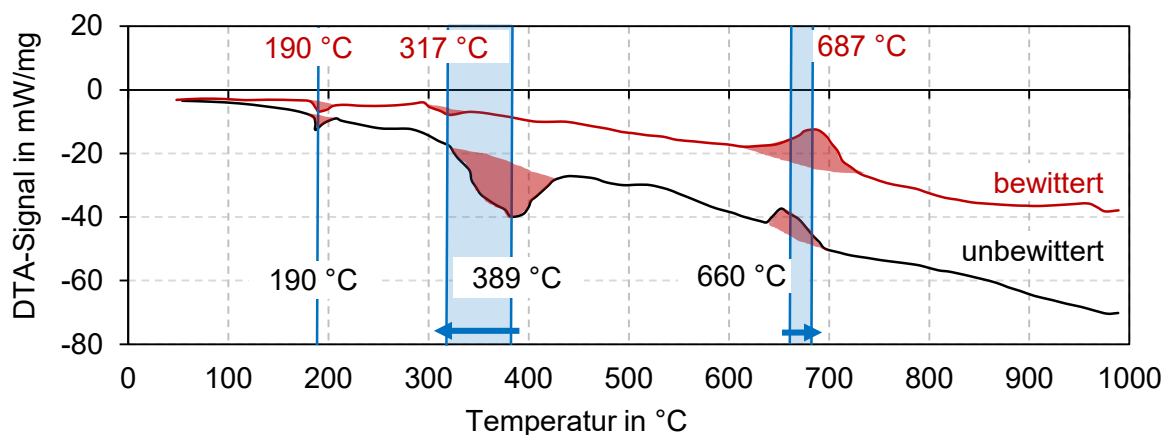


Abbildung 2.23: Vergleich der DTA-Signale der unbewitterten und nach ASTM D 529 (2004) bewitterten lösemittelhaltigen Beschichtung von Wang, Z. et al. (2006) inklusive Darstellung der Veränderungen der Reaktionspeaks

Der Einfluss der Bewitterung auf die Stahltemperatur sowie den Expansionsfaktor ist auch in Abbildung 2.24 erkennbar. Dort sind die Ergebnisse der Untersuchungen von Dong et al. (2014b) aufbereitet. Es ist eine sukzessive Degradation erkennbar. Es ist allerdings auch anzumerken, dass aus der Veröffentlichung nicht deutlich wird, wie der Expansionsfaktor während des Brandversuches gemessen wird. Die Untersuchungen bestätigen zudem, dass die UV-Beanspruchung die chemische Struktur verändert (Dong et al., 2014b). Die UV-Strahlen können die Kohlenstoffketten sowie Gruppen des Bindemittels spalten (Wang, Z. et al., 2006). Die Anwesenheit von Wasser beschleunigt die fotooxidativen Reaktionen durch die erhöhte Anzahl von OH⁻ und H⁺ Ionen sowie durch eine Verbesserung der Mobilität der freien Radikale (Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2015).

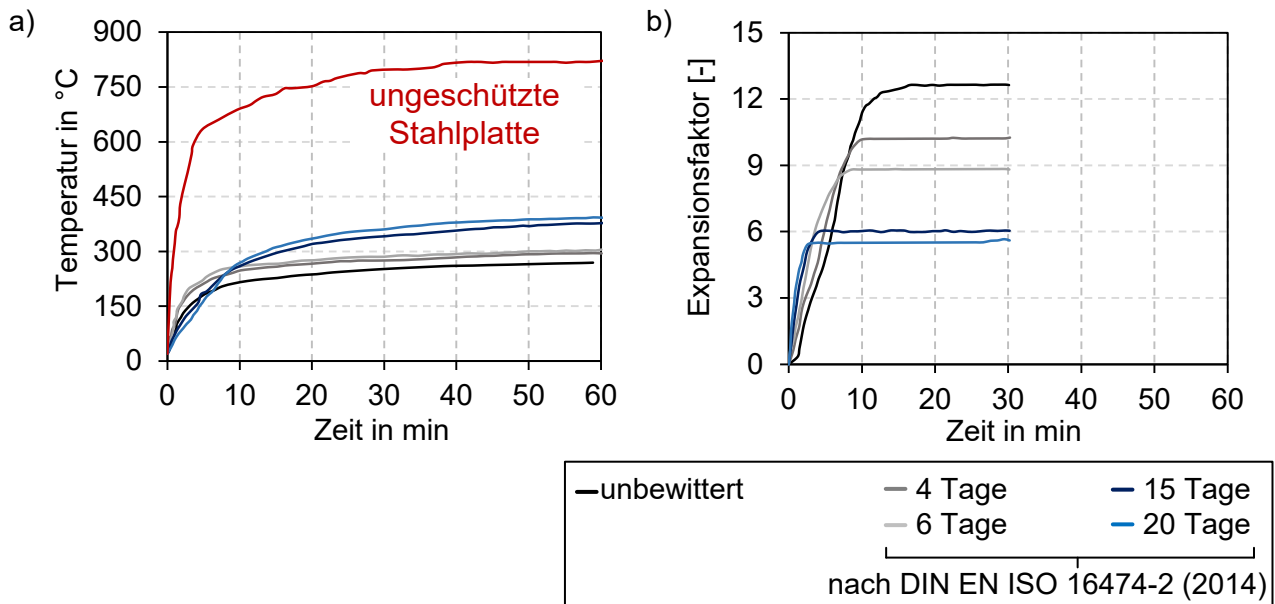


Abbildung 2.24: Ergebnisse der Brandversuche von Dong et al. (2014b) an unbewitterten und für 4, 6, 15 sowie 20 Tage nach DIN EN ISO 16474-2 (2014) beanspruchten Probekörpern mit einer epoxidharzbasierten Beschichtung (TSD = 2 mm): a) Temperaturzeitkurven der Brandversuche, b) Zugehörige Expansionsfaktoren

In allen Untersuchungen aus Tabelle 2.4 wurden zudem Degradationen der Oberfläche sowie der Schaumstruktur beobachtet. Es bilden sich Risse sowie Löcher auf der Oberfläche (Almeras et al., 2004; Dong et al., 2014b; Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2015). Die Schaumstruktur weist zum Teil nach der Bewitterung keine Wabenstruktur mehr auf (Wang, Z. et al., 2006) und es sind größere Poren zu erkennen (Dong et al., 2014b). Die Homogenität sowie eine abgestimmte Porenverteilung gehen verloren, was sich negativ auf die Leistungsfähigkeit des RBS auswirkt (Wang, Z. et al., 2006; Dong et al., 2014b).

Sakumoto et al. (2001) führten ebenfalls Untersuchungen zu verschiedensten beschleunigten Versuchen für RBS durch. Die Forschergruppe testete die Auswirkung der Einflüsse aus verschiedenen einzelnen Teilen von Bewitterungs-Zyklen an zwei kommerziell verfügbaren Beschichtungen mit Decklack (TSD = 2,5 mm) aus Deutschland und Japan. Ein Eintauchen in Wasser für zwei Tage, eine Lagerung bei 40 °C und einer relativen Luftfeuchte von 98 % für sieben Tage, eine Beanspruchung mit UV-Strahlung für 20 Tage und eine Beanspruchung durch Schwefeldioxid (SO₂) für 16 Stunden und ein jeweils anschließender Brandversuch führten zu der Erkenntnis, dass keine signifikanten Auswirkungen auf die Temperatur des Substrats festzustellen waren. Lediglich bei der Probe, die bei hoher Luftfeuchte gelagert wurde, war ein geringer Einfluss auf den Expansionsfaktor zu erkennen. Sakumoto et al. (2001) schlussfolgerten daraus, dass Wasser den Haupteinfluss auf die Beschichtung hat und untersuchten drei Produkte in Bezug auf

den Widerstand gegenüber Wasser, UV-Strahlung, Frost-Tau-Wechsel-Beanspruchung, hohe Feuchtigkeit und Salzsprühnebel für jeweils eine längere Dauer. Bei Proben mit einem Decklack konnte kaum ein Einfluss auf den Feuerwiderstand festgestellt werden. Lediglich kleinere Risse konnten nach der Belastung durch UV-Strahlen sowie durch den Salzsprühnebel mit Schwefeldioxid beobachtet werden. Wurde nur die reaktive Komponente ohne einen Decklack bewittert, konnten ausgewaschene Komponenten an der Oberfläche beobachtet werden. Die Autoren formulierten einen neuen Zyklus für die Bewitterung von reaktiven Brandschutzsystemen für die Anwendung im Außenbereich bezogen auf die hohe Luftfeuchte sowie hohe Temperaturen in Japan (siehe Tabelle 2.5).

Tabelle 2.5: Vorgeschlagene Versuchsdurchführung für die Bewertung der Dauerhaftigkeit von RBS unter Berücksichtigung hoher Temperaturen und hoher Luftfeuchte nach Sakumoto et al. (2001)

Bezeichnung	Zyklus	Dauer
Außenanwendung		
Beschleunigte Bewitterung	I.	21 h: UV-Bestrahlung mit 12 min je 60 min Wasserspray
	II.	3 h: Trocknung
Frost-Tau-Wechsel	I.	15 h: -20 °C an der Luft
	II.	9 h: 20 °C in Wasser
Hohe Luftfeuchte	I.	6 Tage: 40 °C und 95 % RH
	II.	1 Tag: 40 °C und 55 % RH
Schwefeldioxid-Begasung		Begasung mit SO ₂
Salzspray	I.	18 h: 5 % NaCl bei 35 °C
	II.	6 h: Pause
Innenanwendung		
Hohe Luftfeuchte		40 °C und 95 % RH
Frost-Tau-Wechsel	I.	4 h: -20 °C
	II.	4 h: 20 °C an der Luft

Frost-Tau-Wechsel

Bewitterungs-Zyklen, die einen Frost-Tau-Wechsel darstellen, haben *Maciulaitis et al. (2018)* und *Wang, Z. et al. (2005)* angewandt. Eine Bewitterung eines Bauteils im Außenbereich, welches vor direkter Sonneneinstrahlung sowie Regen geschützt ist, wird dargestellt (*Maciulaitis et al., 2018*). In der *EAD 350402-00-1106 (2017)* wird dies mit dem Typ Y abgebildet. Es ist darauf hinzuweisen, dass die angewandten Zyklen nicht mit der Bewitterung nach Typ Y übereinstimmen. Die

aufgebrachten Temperaturen sowie die zugehörige relative Luftfeuchte sind in beiden Untersuchungen geringer als in der *EAD 350402-00-1106 (2017)*.

Tabelle 2.6: Untersuchungen von RBS unter zyklischer Frost-Tau-Wechsel-Beanspruchung

Untersuchung	Typ	1 Zyklus (= 1 Tag)				
<i>Wang, Z. et al. (2005)</i>	lö	Dauer	18 h	3 h	3 h	
		Temperatur	25 °C	-20 °C	50 °C	
<i>Maciulaitis et al. (2018)</i>	wa, lö	Dauer	6 h			18 h
		Temperatur	-20 °C	20 °C (RH: 45 %)		

Wang, Z. et al. (2005) untersuchten ein lösemittelhaltiges RBS basierend auf APP, PER und MEL mit einer TSD von einem Millimeter auf einer 100 mm x 100 mm großen Stahlplatte. Der Bewitterungs-Zyklus ist in Tabelle 2.6 angegeben. In den Untersuchungen wird der Widerstand unterschiedlicher Zusammensetzungen gegenüber einer Bewitterung nach mehrfacher Wiederholung des Zyklus angegeben. Es ist jedoch unklar, welches Bewertungskriterium zugrunde liegt.

a) Probekörper mit lö-RBS nach dem Brandversuch

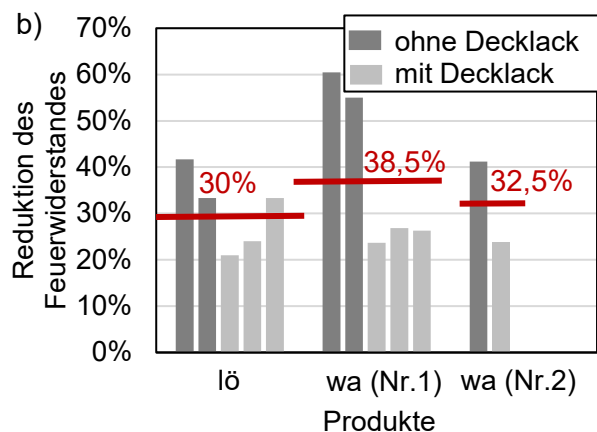


Abbildung 2.25: Ergebnisse der Untersuchungen von *Maciulaitis et al. (2018)* für beschichtete I-Profile, die Frost-Tau-Wechsel ausgesetzt wurden: a) Bild der Probekörper mit dem kommerziellen lösemittelhaltigen Produkt nach dem Brandversuch, b) Reduktion der Feuerwiderstandsdauer im Vergleich zu den unbewitterten Probekörpern der drei Produkte

Der Zyklus, den *Maciulaitis et al. (2018)* in ihren Untersuchungen ansetzten, ist ebenfalls in Tabelle 2.6 angegeben. Dieser unterscheidet sich dahingehend, dass dort kein Abschnitt einer Bewitterung bei einer höheren Temperatur als Raumtemperatur vorgesehen ist. Die Forschergruppe testete drei kommerziell verfügbare Produkte, zwei auf Wasserbasis und eins auf Lösemittelbasis, auf einem IPE120 unter dem 60-fachen Zyklus (siehe Tabelle 2.6). Die Bewitterung führte zu lokalen Rissen und teilweise einem Abfallen der Beschichtung sowie einer Abnahme der

Feuerwiderstandsdauer (vgl. Abbildung 2.25). Die Beschädigungen führten zu einem unregelmäßigen Aufschäumen. Die Reduktion der Feuerwiderstandsdauer, ausgewertet anhand der Zeit t_{500} gegenüber den unbewitterten Proben, ist in Abbildung 2.25 dargestellt. Die Zeit t_{500} der unbewitterten Proben betrug je nach Produkt zwischen 20 Minuten und 25 Minuten. Im Mittel lag bei den bewitterten Proben eine Reduktion von 30 % bis 38,5 % vor. Anzumerken ist, dass bei dem Vergleich der Feuerwiderstandsdauern Schwankungen der TSD zwischen den Initial- und bewitterten Proben sowie auch zwischen den Wiederholungsprüfungen nicht berücksichtigt wurden. Eine mögliche Ableitung der Mechanismen der Degradation durch die Frost-Tau-Wechsel-Beanspruchung wird in beiden Untersuchungen nicht gegeben.

2.3.3 Beanspruchungen bei freier Bewitterung

Neben der Untersuchung von einzelnen Einflüssen in Kurzzeitversuchen, wurden von einigen Forschungsgruppen ebenfalls zeitaufwendige Auslagerungsversuche vorgenommen. Dabei wurden in der Regel meteorologische Daten aufgenommen und dokumentiert. *Wang, J. (2016)* lagerte Proben eines wasserbasierten RBS für zwölf Monate in Langfang City, China, aus. Das warme Kontinentalklima an dem Ort ist durch einen hohen Niederschlag sowie eine hohe UV-Belastung gekennzeichnet. In Abbildung 2.26 sind die Proben vor sowie nach dem Brandversuch nach einer Auslagerung von sechs, neun sowie zwölf Monaten dargestellt. Es ist dabei anzumerken, dass in dem Zeitraum zwischen der sechsmonatigen sowie neunmonatigen Auslagerung der Probe 60 % des gesamten Niederschlages sowie die maximalen Temperaturen erreicht wurden. Eine starke Rissbildung ist bei der Probe nach zwölf Monaten zu erkennen. Es wurde kein Aufschäumen im Brandversuch festgestellt. Mit einem Decklack konnte die Rissbildung limitiert werden und die Feuerwiderstandsdauer war bei den für neun sowie zwölf Monate ausgelagerten Proben lediglich um 20 % reduziert. Die Untersuchungen zeigten, dass ein auf das System abgestimmter Decklack das Aufschäumverhalten nur minimal beeinflusst und die Degradation der Beschichtung limitiert.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen *Maciulaitis et al. (2018)*. *Maciulaitis et al. (2018)* lagerten mit drei verschiedenen kommerziellen Produkten (zwei wasserbasierte und ein lösemittelhaltiges Produkt) beschichtete IPE120-Profile für zwölf Monate im Außenbereich unter einem Dach aus. Die über einen Monat gemittelte relative Luftfeuchte lag zwischen 71,6 % und 90,9 %. Monatliche Durchschnittstemperaturen zwischen 10,5 °C und 20,4 °C wurden gemessen. In Abbildung 2.27 sind Bilder der Probekörper dargestellt. Risse sowie Ablösungen des RBS sind zu beobachten. Die Degradation des Systems wird auch anhand der Reduktion des Feuerwiderstandes deutlich. Die Reduktion liegt im Durchschnitt zwischen 22 % und 25 %, wobei die mit einem Decklack beschichteten Probekörper einer geringeren Degradation unterliegen.



Abbildung 2.26: Probenoberfläche nach der Freibewitterung für 6, 9, 12 Monate sowie Morphologie der Schaumstruktur nach dem Brandversuch für ein wasserbasiertes RBS ohne Decklack (TSD = 1,2 mm) von Wang, J. (2016)

Zu dem Fazit, dass ein Decklack die Degradation der Beschichtung verringern kann, kamen Sakumoto *et al.* (2001) anhand ihrer Auslagerungsversuche mit drei kommerziell verfügbaren Beschichtungen über einen Zeitraum von bis zu 1,5 Jahren ebenfalls. Eine Degradation des Feuerwiderstandes wurde in Brandversuchen nicht festgestellt.

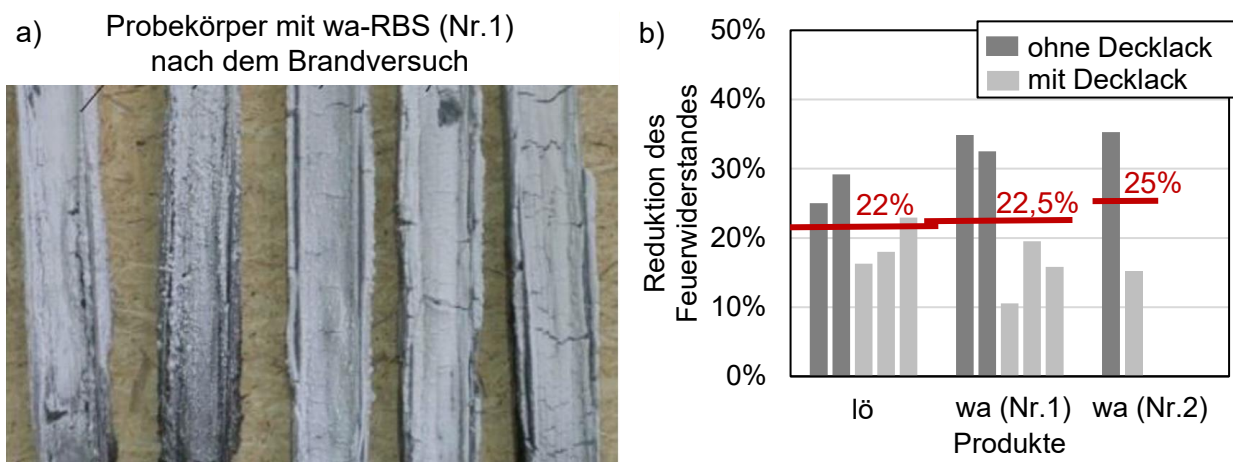


Abbildung 2.27: Ergebnisse der Untersuchungen von Maciulaitis *et al.* (2018) für beschichtete I-Profile, die für 12 Monate der freien Bewitterung ausgesetzt wurden: a) Bild der Probekörper mit dem kommerziellen wasserbasierten Produkt (Nr.1), b) Reduktion der Feuerwiderstandsdauer im Vergleich zu den unbewitterten Probekörpern der drei Produkte

Roberts *et al.* (2010) führten Untersuchungen an ausgelagerten, mit reaktivem Brandschutzsystem beschichteten Stahlplatten durch. In der ersten Phase von 1987 bis 1997 wurden drei kommerziell verfügbare F60-Brandschutzbeschichtungen am Meer in Holyhead, Wales, ausgelagert. Bei zwei Beschichtungen, die beide über einen Decklack verfügten, wurde keine Degradation des Feuerwiderstandes oder Veränderungen des Aussehens festgestellt. Die dritte Beschichtung wurde

ohne Decklack für zehn Jahre ausgelagert und erfuhr eine signifikante Degradation inklusive eines Abtrages der Oberfläche. In 1991 wurde eine zweite Phase des Programmes gestartet. Stahlplatten wurden mit sechs verschiedenen epoxidharzbasierten Brandschutzsystemen beschichtet, bei denen die Trockenschichtdicke jeweils für eine Feuerwiderstandsklasse F120 ausgelegt wurde, und ebenfalls für einen Zeitraum von bis zu zwölf Jahren und vier Monaten am Meer in Holyhead ausgelagert. Die Probekörper wurden anschließend in Brandversuchen unter Beanspruchung mit der Hydrokarbonkurve untersucht. *Roberts et al. (2010)* resümierten, dass die Veränderung des Gewichtes mit der Zeit kein sinnvoller Auswertungsparameter ist, da sich das Gewicht auch aufgrund von Korrosion ändert. In der Regel wurden kaum optische Veränderungen oder eine Reduktion des Feuerwiderstandes beobachtet. Zum Teil wurde eine Erhöhung der Rauheit der Oberfläche beobachtet, ohne diese jedoch zu quantifizieren. Ist das epoxidharzbasierte System ohne Decklack direkt der Bewitterung ausgesetzt, wurden Veränderungen der Oberfläche, wie Risse, Farbveränderungen oder auch eine Delamination beobachtet. Deshalb kam die Forschergruppe zu dem Fazit, dass eine Applikation eines Decklacks empfohlen wird, da mit diesem in Untersuchungen kein negativer Einfluss durch die Bewitterung auf den Feuerwiderstand festgestellt werden konnte.

Eine weitere Untersuchung mit freibewitterten Proben stammt von *Kordina & Neisecke (1978)*. Die Forscher lagerten beschichtete Stahlplatten für einen Zeitraum von bis zu fünf Jahren aus. Klimatische Daten, wie die Lufttemperatur, die Luftfeuchte sowie die tägliche Regenmenge und die Temperatur der Platten, wurden aufgenommen. Anhand dieser Daten wurden die Zyklen der Kurzzeitbewitterung analysiert und ein modifiziertes Verfahren vorgeschlagen (siehe Abbildung 2.16). Es wurden insgesamt sieben zu der Zeit verfügbare Produkte getestet. Lediglich ein reaktives Brandschutzsystem war dabei für den Außenbereich zugelassen. Beschichtungen, die für den Innenbereich zugelassen wurden, versagten bereits nach kürzester Zeit, wenn diese der freien Bewitterung ausgesetzt wurden. Wie anhand von Abbildung 2.28 a) zu erkennen, wurde eine signifikante Degradation der Feuerwiderstandsdauer für die Innenbeschichtungen nach neun Monaten Freibewitterung festgestellt. Die Feuerwiderstandsklasse F30 wurde nicht mehr erreicht und es konnte eine Versprödung sowie Rissbildung an der Oberfläche beobachtet werden. Für die Beschichtung, die für den Außenbereich zugelassen war (Außen 2), konnte auch nach fünf Jahren keine Degradation des Feuerwiderstandes festgestellt werden (siehe Abbildung 2.28 b)). Lediglich ein Eintauchen in Wasser für 24 Stunden führte schnell zum vollständigen Versagen, sodass zu folgern ist, dass anhand dieser Beanspruchung nicht auf die tatsächliche Degradation bei freibewitterten Probekörpern zu schließen ist. Zudem wurden Proben über einen Zeitraum von sechs Jahren im Innenraum gelagert. An diesen konnten keine optischen Veränderungen festgestellt werden.

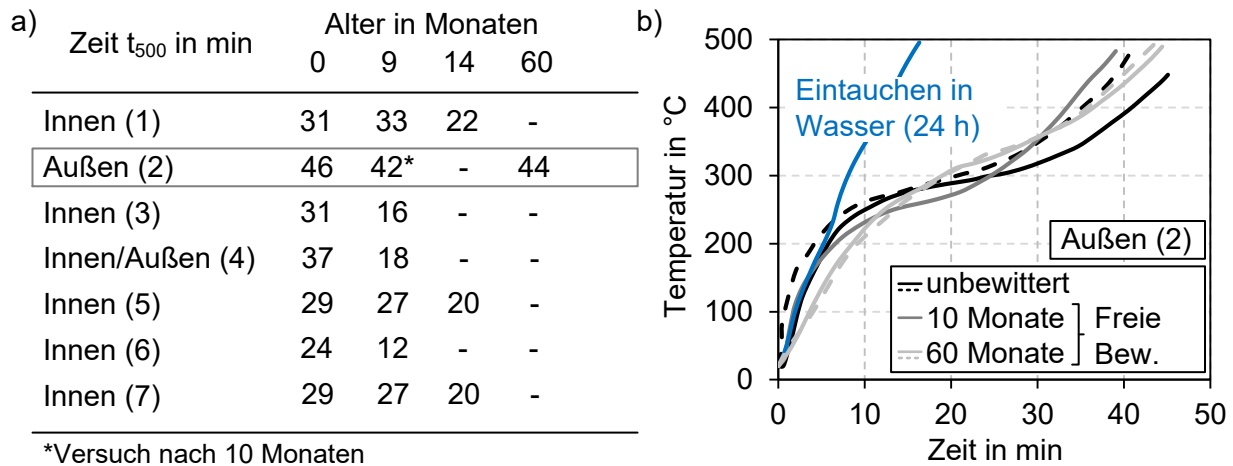


Abbildung 2.28: a) Tabellierte Darstellung der Zeit t_{500} für sieben getestete RBS nach 0, 9, 14 und 60 Monaten freier Bewitterung (TSD = 1 mm), b) Vergleich der Temperaturzeitkurven der Brandversuche von bewitterten und unbewitterten Proben (Außen (2)) nach Kordina & Neisecke (1978) (Anmerkung: Wiederholungsversuche gestrichelt dargestellt.)

Longdon et al. (2005) veröffentlichten Untersuchungen zu im Werk applizierten RBS. Dabei umfasste ein Bereich des Forschungsprojektes die Dauerhaftigkeit der Beschichtung, da diese bei der Lagerung und Montage von im Werk applizierten Systemen ebenfalls von Bedeutung ist. Zwei kommerziell verfügbare Beschichtungen auf Basis von Acrylkautschuk und APP, PER sowie MEL wurden untersucht. Die Freibewitterung erfolgte dabei an verschiedenen Orten und über verschiedene Zeiträume. Maritimes Industrieklima für sechs Monate (in Teesside, England), Bewitterung in Luxemburg für 20 Wochen, in Aviles (Nordspanien) für sechs Monate, in Portugalette (Nordspanien) für zwölf Monate sowie eine 18-monatige Auslagerung in einem Schwimmbad und eine 16-monatige Auslagerung in den Innenräumen einer Verzinkerei wurden in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Viele unterschiedliche Einflüsse sollten analysiert werden. Das Verhalten der beiden Beschichtungen unterschied sich trotz ähnlicher Zusammensetzung signifikant. Eine Beschichtung erfuhr kaum Änderungen, wohingegen die zweite Beschichtung von einer starken Degradation geprägt war. In Abbildung 2.29 ist eine Gegenüberstellung der Spektren aus FTIR-Spektroskopien der unbewitterten und bis zu 16 Monate in einer Verzinkerei ausgelagerten Probekörpern dargestellt. Die Beschichtung entspricht derjenigen, die von einer starken Degradation gekennzeichnet ist. Es ist zu erkennen, dass Peaks bei unterschiedlichen Wellenlängen durch die Bewitterung eine Veränderung erfahren. In der Tendenz werden diese kleiner, was auf ein geringeres Vorkommen der jeweiligen Bindungen und damit auch der Bestandteile zurückgeführt werden kann. Chico et al. (2005) betonen besonders den Rückgang der Peaks, die den Bestandteil MEL repräsentieren sollen (bei Wellenlängen von ca. $3300 - 3550 \text{ cm}^{-1}$, 3132 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1450 cm^{-1}) (siehe Abbildung 2.29). Auch der Peak bei ca. 889 cm^{-1} wird in der Fachliteratur den in MEL vorhandenen Triazin-Ringen zugeschrieben (Wang, L.L. et al., 2013a). Aber auch Peaks, die

den anderen Hauptbestandteilen zugeschrieben werden (z.B. bei einer Wellenlänge von 1017 cm^{-1} (PER) oder 2950 cm^{-1} (PER, Wang, L.L. et al., 2013a), verändern sich mit zunehmender Bewitterungsdauer.

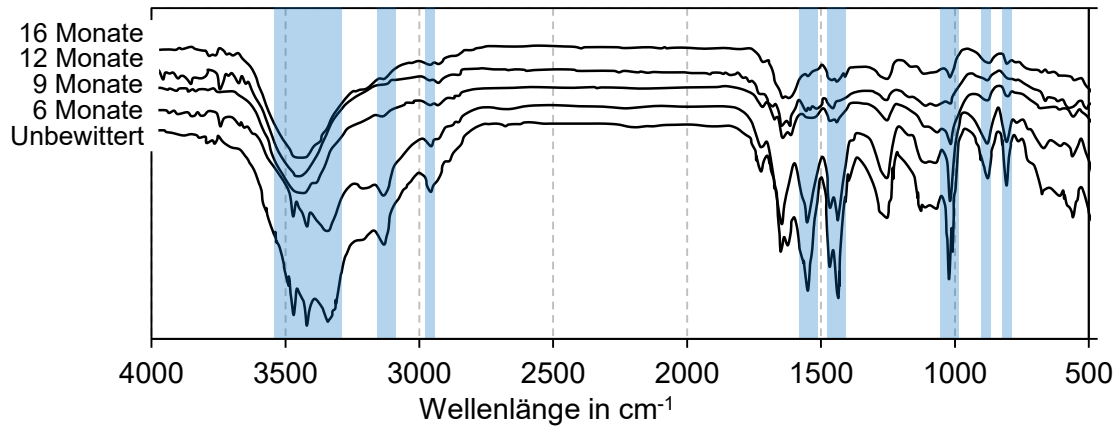
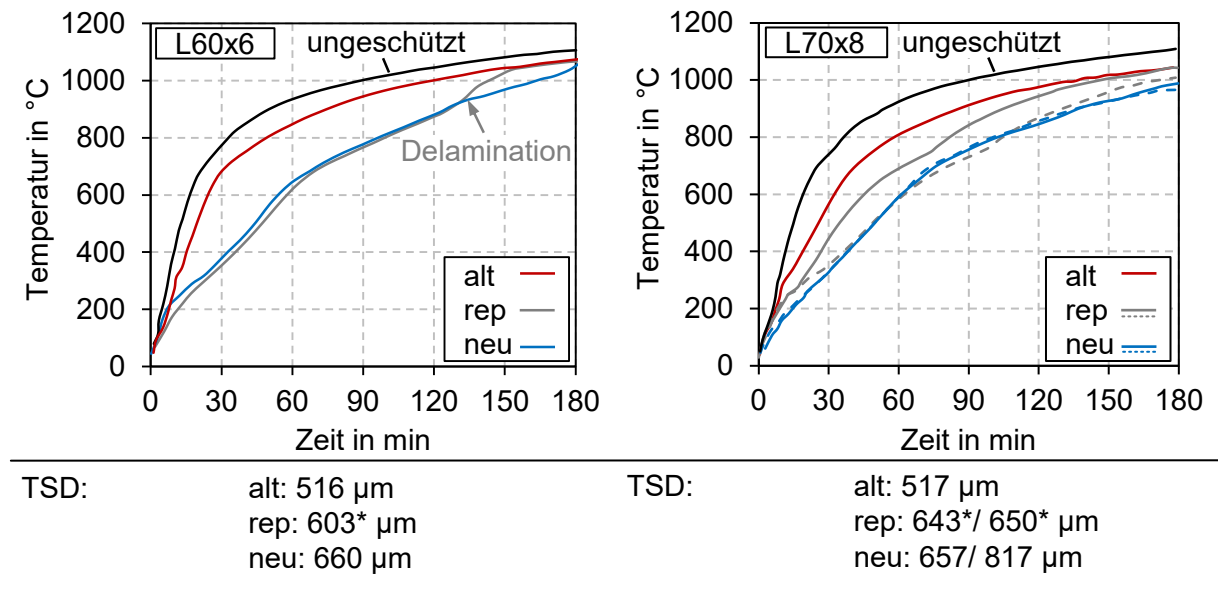


Abbildung 2.29: FTIR-Spektrum einer auf Acrylkautschuk basierenden Beschichtung nach bis zu 16-monatiger Auslagerung innerhalb einer Verzinkerei (Chico et al., 2005)

Da die genaue Zusammensetzung der Beschichtung nicht bekannt war, wurde eine Verwendung von wasserlöslicheren Bestandteilen vermutet. Chico et al. (2005) vermuteten zum Beispiel die Verwendung von Melaminphosphat anstelle von MEL, da Melaminphosphat eine geringere Wasserlöslichkeit aufweist. Zudem wurde festgestellt, dass ein Decklack vermutlich das Lösemittel in der Beschichtung hält, sodass die Stabilität der Schaumstruktur verbessert wird und die Beschichtung nicht versprödet (Longdon et al., 2005; Chico et al., 2005).

Davon abweichende Untersuchungen haben Bilotta et al. (2015; 2016) durchgeführt, als sie beschichtete L-Profile, die einer bestehenden Deckenkonstruktion entnommen wurden, verwendet haben. Die Beschichtung war zum Zeitpunkt der Versuche 30 Jahre alt. Die Bewitterungsverhältnisse sind allerdings unklar. Es wurden verschiedene L-Profile (60 mm x 6 mm sowie 70 mm x 8 mm) gemäß ETK geprüft. Die Profile wurden in Anlehnung an den Einbau der Profile in der Deckenkonstruktion einseitig beflammt. Es wurden die Originalprobekörper sowie mit Neubeschichtung nach Entfernung des alten RBS beziehungsweise einer reparierten Beschichtung mit einer neuen Schicht auf dem bestehenden RBS geprüft. In Abbildung 2.30 ist die über das Profil gemittelte Temperatur angegeben. Es sind zu den Untersuchungen keine Angaben zu der Schaumstruktur, den Aufschäumfaktoren oder Bilder vor und nach den Prüfungen verfügbar. Darüber hinaus erschweren die fehlenden Angaben zur Bewitterung eine qualifizierte Analyse. Der Fokus der Analyse lag auf der Abschätzung, ob eine Reparatur möglich oder eine Neubeschichtung mit vorherigem Entfernen der Beschichtung nötig ist. Wenn die Haftung des existierenden Systems

mit dem Untergrund sichergestellt werden kann, ist eine Beschichtung auf dem existierenden System möglich. Die RBS müssen allerdings kompatibel sein.



*zzgl. der alten Beschichtungsdicke

Abbildung 2.30: Temperaturzeitkurven von Brandversuchen an zwei L-Profilen (60 x 6 mm/ 70 x 8 mm) nach 30-jähriger Freibewitterung (alt) sowie nach dem Auftrag einer neuen Schicht RBS auf der alten Schicht (rep) sowie nach Neubeschichtung (neu) nach Bilotta et al. (2016)

2.3.4 Beanspruchung mit künstlichen, beschleunigten Bewitterungs-Zyklen

Die Untersuchungen von *Kordina & Neisecke (1978)* und *Neisecke (1986)* wurden bereits in Kapitel 2.2.2 thematisiert, da diese dem Ziel der Überprüfung der Kurzzeitversuche der nationalen Zulassungsgrundsätze von 1977 dienten. Versuchsbeobachtungen der Freibewitterung führten zu einer modifizierten Form der Kurzzeitbewitterung für den Außenbereich (siehe Abbildung 2.16) im Vergleich zu der Zulassungsrichtlinie von 1977. Der Zyklus der Kurzzeitversuche für den Innenbereich wurde bestätigt. Die anschließenden Brandversuche in den Untersuchungen von *Neisecke (1986)* zeigten jedoch, dass keine signifikanten Unterschiede bei Proben, die nach dem modifizierten Zyklus und dem Zyklus der Zulassungsgrundsätze bewittert wurden, in Bezug auf die Leistungsfähigkeit vorliegen. Bei der Bewitterung der Proben wurden allerdings Beobachtungen festgehalten, die sich mit den bereits zitierten Veröffentlichungen decken. Bei der Beanspruchung mit Feuchtigkeit wurde beobachtet, dass gelöste Bestandteile abtropften und ein Gewichtsverlust von bis zu 20 % gemessen wurde. Zudem traten lösliche Salze aus kleinen Poren heraus. Auch eine Auswaschung von Bestandteilen an Rissen und Blasen wurde beobachtet.

Auch in Forschungsarbeiten von *Longdon et al. (2005)* wurde die Dauerhaftigkeit von reaktiven Brandschutzsystemen anhand von Kurzzeitversuchen bewertet. Es wurde ein Bewitterungs-Zyklus

aus dem Korrosionsschutz von ArcelorMittal auf RBS übertragen. Der ursprüngliche Bewitterungszyklus (Abbildung 2.31) wurde als zu extrem aufgefasst. Bereits nach einer Woche kam es zur Blasenbildung auf der Oberfläche, sodass der Zyklus innerhalb des Projektes modifiziert wurde, indem sowohl die Dauer als auch die Konzentration der Salzsprühphase und die Temperatur in den Kondensationsphasen mit einer relativen Luftfeuchte von 100 % reduziert wurden (siehe Abbildung 2.32).

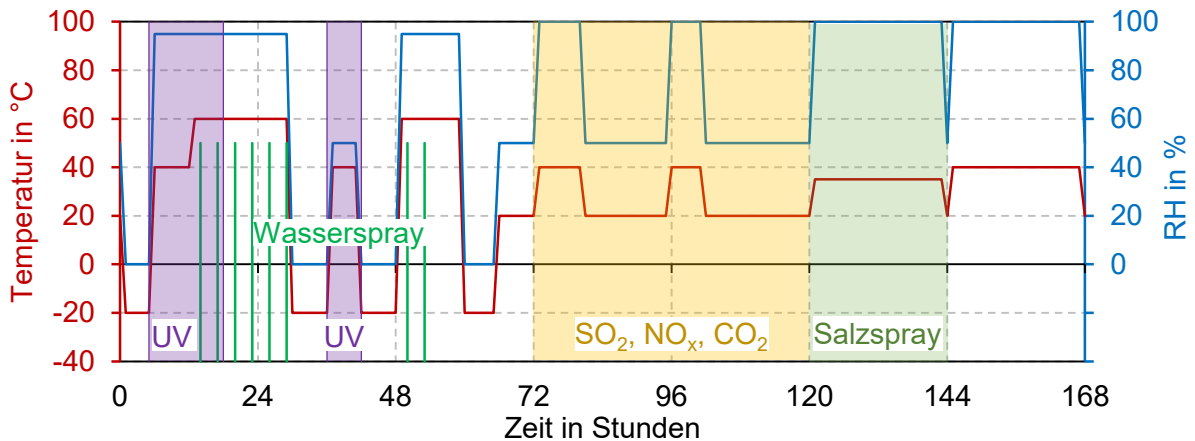


Abbildung 2.31: Zyklischer Standard-Bewitterungstest von ProfilArbed (nun ArcelorMittal) für Korrosionsbeschichtungen (nach Longdon et al. (2005))

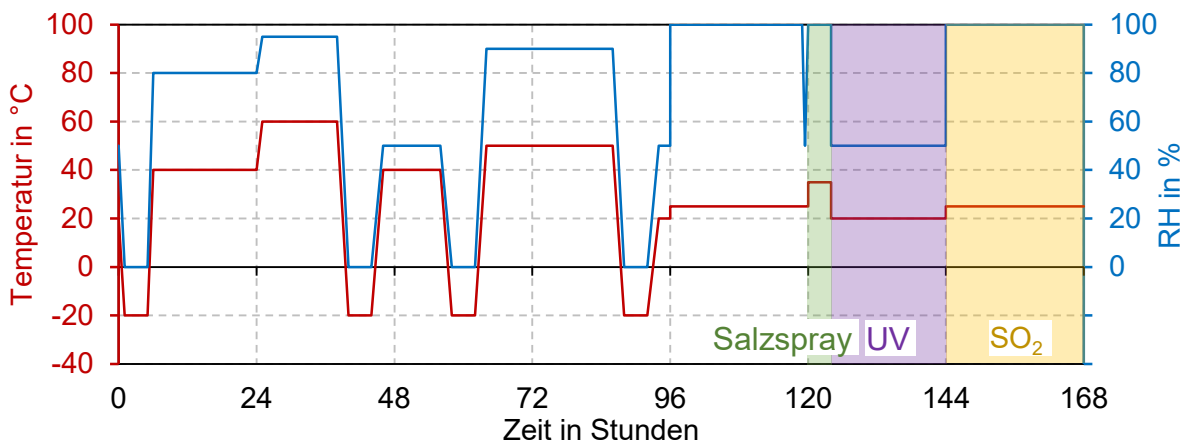


Abbildung 2.32: Modifizierter zyklischer Bewitterungstest (nach Longdon et al. (2005))

Bei den Brandtests der bewitterten Proben wurde eine Erhöhung des Expansionskoeffizienten festgestellt. Da gleichzeitig auch die Temperatur der Stahlplatte stieg, wurde die Erhöhung des Expansionsfaktors als Überexpansion der Schaumstruktur aufgrund einer geringen Dichte interpretiert und ist nicht mit einer verbesserten Schutzwirkung zu verbinden. Zudem wurde beobachtet, dass das reaktive Brandschutzsystem bei Beschädigungen, wie beispielsweise einem ein Millimeter breiten Riss, kein laterales Aufschäumen zeigte. Die Beschädigung führte zu einem

erhöhten Temperatureintrag. Diese Erkenntnis widerspricht den Ergebnissen der Arbeit von *Raveglia (2008)*. Ein zeitlicher Zusammenhang zwischen der beschleunigten Bewitterung nach Abbildung 2.32 und der entsprechenden Nutzungsdauer in realen Anwendungsbereichen konnte nicht hergestellt werden. Im Gegenteil, die Tendenzen bei dem Vergleich von zwei Produkten aus den Kurzzeitversuchen wurden in den durchgeführten Untersuchungen mit freier Bewitterung nicht bestätigt. Mit der Anwendung des Zyklus wurden lediglich Produkte verglichen sowie der Einfluss einer Beschädigung herausgearbeitet.

Thewes (2016) beschäftigte sich mit dem Nachweis einer Nutzungsdauer von mehr als zehn Jahren und wendete u.a. den Zyklus nach Typ Z_2 dreifach an. Über eine anschließende bestandene Brandprüfung konnten für eine kommerzielle wasserbasierte Beschichtung im trockenen Innenbereich eine Nutzungsdauer von 25 Jahren nach *EAD 350402-00-1106 (2017)* bescheinigt werden. Wie in Abbildung 2.33 zu erkennen, konnte auch für die bewitterte Probe eine gleichmäßige Schaumstruktur nach dem Brandversuch beobachtet werden.

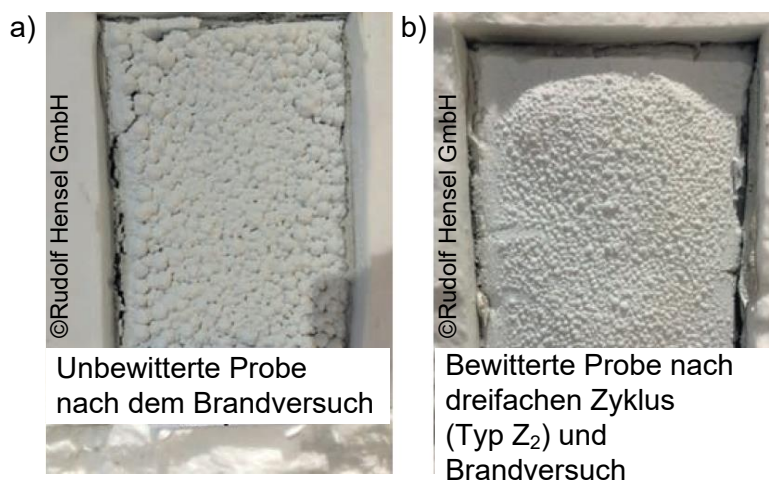


Abbildung 2.33: Draufsicht auf die Schaumstruktur nach dem Brandversuch (nach 60 Minuten ETK-Beanspruchung) für eine unbewitterte (a)) und eine bewitterte Probe (b)) (*Thewes, 2016*)

Die Forschergruppe *Wang, L. L. et al. (2010)* veröffentlichte 2010 erste Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von RBS, die auf einer linearen Extrapolation der Zyklen aus dem *EAD 350402-00-1106 (2017)* (beziehungsweise der Vorgängerversion *ETAG 018-2 (2011)*) beruhen. Zunächst verwendeten sie ein kommerzielles lösemittelhaltiges Produkt, basierend auf APP, DiPER, MEL und Zinkborat, mit einer TSD von 1 mm bzw. 2 mm auf Stahlplatten der Abmessungen 200 x 270 x 16 mm. Die Bewitterung wurde nach dem Zyklus Typ Z_2 für den trockenen Innenraum durchgeführt. Dabei wurde der eintägige Zyklus 2x, 4x, 11x, 21x sowie 42x durchlaufen. Ab dem 21-fachen Tageszyklus, welcher in der *EAD 350402-00-1106 (2017)* mit einer äquivalenten Nutzungsdauer von zehn Jahren genormt ist, wurde in den anschließenden Brandversuchen eine

reduzierte Expansion, eine inhomogenere Schaumstruktur sowie ein erhöhter Temperatureintrag festgestellt. Eine weitere Bewitterung bis zum 42-fachen Zyklus führte zu keiner weiteren Degradation, sodass die Forschergruppe die Annahme eines stabilen Gleichgewichtes nach einer gewissen Zeit aufstellte. Die Degradation des RBS wurde mit dem Auswaschen von Bestandteilen erklärt.

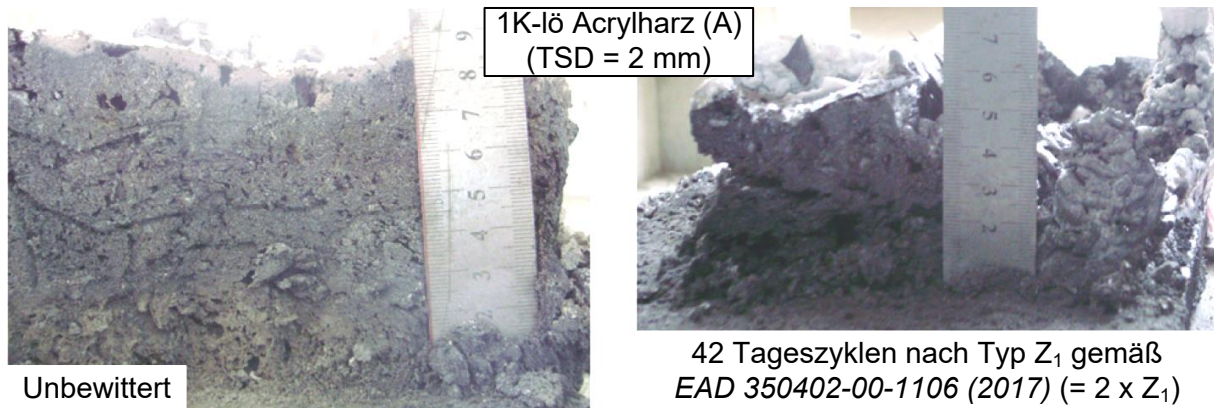


Abbildung 2.34: Vergleich der Morphologie nach dem Brandversuch anhand von Schnitten durch die Schaumstruktur für die unbewitterte (links) sowie die maximal bewitterte Probe (2 x Z₁, rechts) (Wang, L.L. et al., 2013a)

In weiterführenden Arbeiten veröffentlichten Wang, L.L. et al. (2013a) experimentelle Untersuchungen an zwei verschiedenen reaktiven Brandschutzsystemen, die diesmal nach Typ Z₁ für den feuchten Innenraum der EAD 350402-00-1106 (2017) bewittert wurden. Die beschleunigte Bewitterung wurde ebenfalls mit bis zu 42 Zyklen, welche der zweifachen kompletten Bewitterung nach Typ Z₁ entspricht, aufgebracht. Beide reaktiven Brandschutzsysteme basieren auf den Hauptbestandteilen APP, PER bzw. DiPER und MEL und unterscheiden sich in dem lösemittelhaltigen Bindemittel. Als Bindemittel wurde ein 1K-Acrylharz (A) sowie ein Styrol-Acrylharz (U) verwendet. Die TSD betrug 1 mm, beziehungsweise bei der Beschichtung mit dem 1K-Acrylharz (A) auch 2 mm. Die RBS wurden auf 200 x 270 x 16 mm großen Stahlplatten allseitig aufgetragen. Nach der Bewitterung wurden die Probekörper in einem Brandversuch gemäß ETK getestet.

In Abbildung 2.34 ist die Morphologie der Schaumstruktur nach dem Brandversuch anhand von Schnitten durch die Schaumstruktur für eine unbewitterte sowie die maximal bewitterte Probe dargestellt. Es ist rein qualitativ zu erkennen, dass die Höhe der Expansion mit der Bewitterung kleiner ist und dass die Morphologie inhomogener wird. Eine geringere Blasenbildung, die zu der ungleichmäßigen Schaumstruktur geführt hat, wurde beobachtet. Die Abnahme des Expansionsfaktors mit zunehmender Bewitterungsdauer ist auch in Abbildung 2.35 a) zu sehen. In dem Diagramm sind die Verläufe der Expansionsfaktoren beider untersuchter Produkte sowie für

das 1K-lö RBS (A) für beide TSD dargestellt. Der Expansionsfaktor wurde dabei aus dem Quotienten der Schaumhöhe am Ende des Versuchs und der TSD ermittelt. Es ist zu erkennen, dass sich beide Produkte unterschiedlich verhalten. Dennoch nimmt die Expansion jeweils bei der Bewitterung mit dem 42-fachen Zyklus (= $2 \times Z_1$) im Vergleich zu den unbewitterten Probekörpern auf deutlich unter 50 % ab. Ein abweichendes Verhalten für die unterschiedlichen TSD ist nicht zu erkennen. Für beide TSD ist die Degradation infolge der künstlichen Bewitterung in einem ähnlichen Bereich für den Expansionsfaktor. Die Abnahme der Expansion hat direkten Einfluss auf die thermische Schutzwirkung. In Abbildung 2.35 b) sind die gemessenen Stahltemperaturen über die Zeit für die verschiedenlang bewitterten Proben dargestellt. In der Folge werden die Ergebnisse der Untersuchungen anhand des RBS mit dem 1K-Acrylharz als Bindemittel (A) und einer TSD von 1 mm präsentiert. Der Zeitpunkt t_{500} wird bei der unbewitterten Probe nach ca. 40 Minuten und bei der nach der zweifachen gesamten Bewitterung nach Typ Z_1 (= 42 Zyklen) bereits nach 22 Minuten erreicht. Dies entspricht einer Reduktion der thermischen Schutzdauer von ca. 50 %. Auffällig ist zudem, dass die Degradation sowohl des Expansionsfaktors als auch der thermischen Schutzwirkung sukzessiv mit zunehmender Bewitterungsdauer zunimmt.

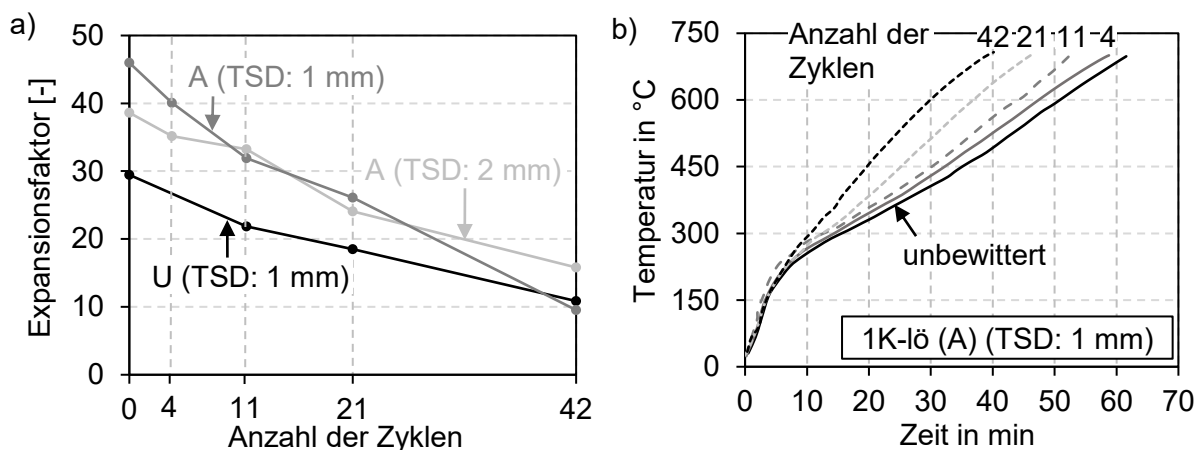


Abbildung 2.35: a) Expansionsfaktoren in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für die zwei verschiedenen RBS sowie der unterschiedlichen TSD (Quotient aus der Endschichtdicke und TSD), b) Stahltemperaturzeitkurven der Brandversuche der Probekörper beschichtet mit dem 1K-lö RBS (A) mit einer TSD von 1 mm (nach Wang, L.L. et al. (2013a))

Diese sukzessiv zunehmende Degradation ist auch anhand der effektiven Wärmeleitfähigkeit, die von Wang, L.L. et al. (2013a) mithilfe der Versuchsdaten nach DIN EN 13381-8 (2013) zurückgerechnet wurde, zu erkennen (siehe Abbildung 2.36). Es ist jedoch anzumerken, dass diese effektive Wärmeleitfähigkeit nicht mit der physikalischen Wärmeleitfähigkeit verwechselt werden darf. Die gesamten Randbedingungen des Versuches inklusive der Veränderung des Expansionsfaktors und damit des Aufschäumverhaltens sowie der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität sind in diesem Kennwert enthalten.

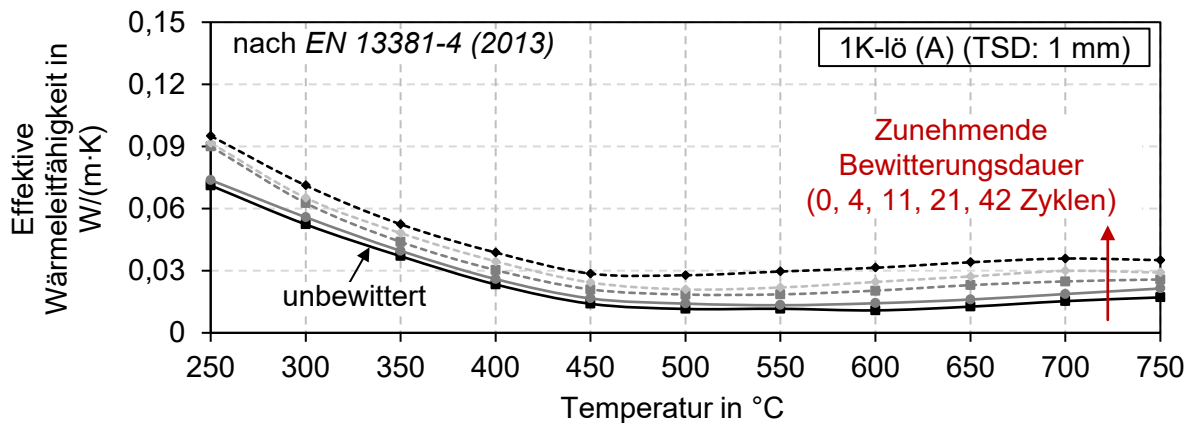


Abbildung 2.36: Effektive Wärmeleitfähigkeit berechnet nach DIN EN 13381-8 (2013) für die verschiedenen Bewitterungsstufen des RBS (A) (TSD = 1 mm) (nach Wang, L.L. et al. (2013a))

Dass die Reduktion der thermischen Schutzwirkung in direktem Zusammenhang mit der Morphologie der Schaumstruktur steht, ist anhand der Aufnahmen mit dem REM in Abbildung 2.37 zu erkennen. Während nach der halben Bewitterung nach Typ Z_1 noch eine feinporige Wabenstruktur erkennbar ist, vergrößern sich die Poren bei zunehmender Bewitterungsdauer (siehe $1 \times Z_1$, Abbildung 2.37). Nach der doppelten Bewitterungsdauer von Typ Z_1 ist eine inhomogene und ungleichmäßige Morphologie der Schaumstruktur zu erkennen. Eine Wabenstruktur ist nicht mehr zu sehen. Es bestätigt sich in den Detailaufnahmen der visuelle Eindruck der Schnitte (siehe Abbildung 2.34).

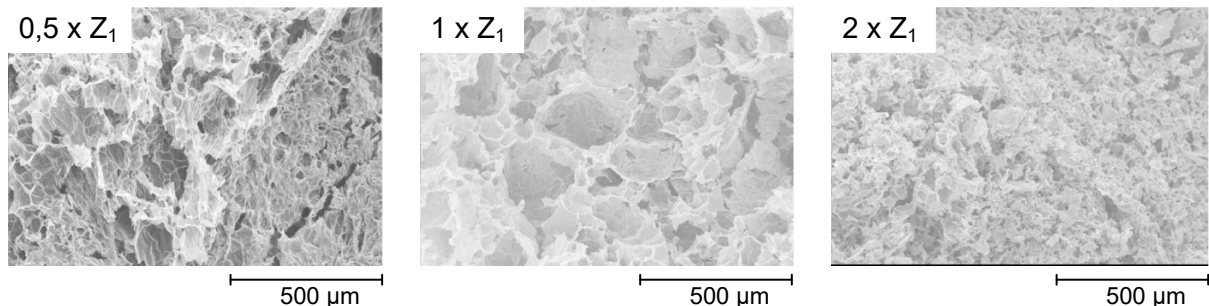
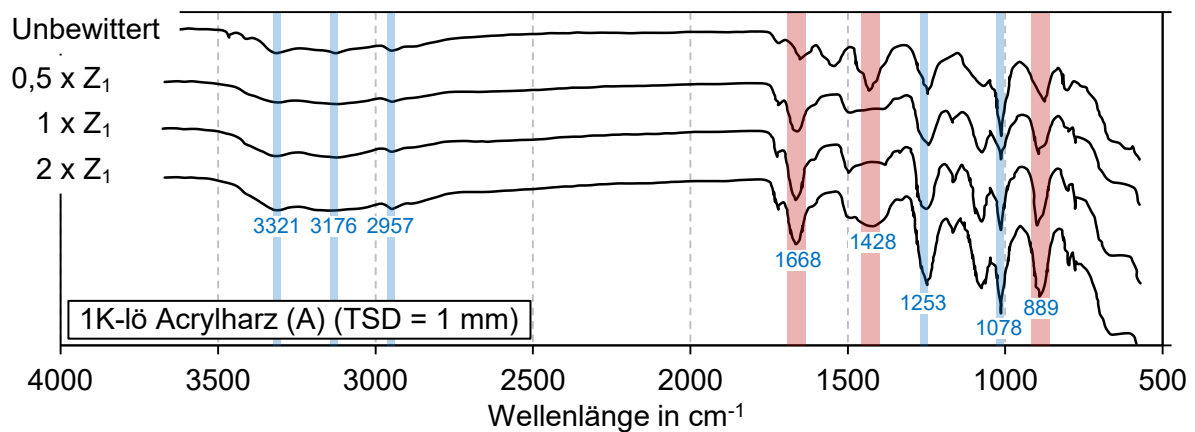


Abbildung 2.37: REM-Aufnahmen der Morphologie der unterschiedlich bewitterten Schaumstrukturen des RBS (A) (Anmerkung: $0,5 \times Z_1 = 11$ Zyklen, $1 \times Z_1 = 21$ Zyklen, $2 \times Z_1 = 42$ Zyklen) (Wang, L.L. et al., 2013a)

Weiterhin hat die Forschergruppe TG-, FTIR- sowie XPS-Analysen durchgeführt, um die Veränderung in der Zusammensetzung der Beschichtung näher untersuchen zu können. In den TG-Analysen konnten nur geringe Unterschiede festgestellt werden. Daher folgerte die Forschergruppe, dass diese Untersuchungen nicht geeignet sind, um die Bewitterungseffekte quantifizieren und einen Rückschluss auf die thermische Schutzwirkung ziehen zu können. Anhand der FTIR-Spektren der unterschiedlichen Bewitterungsstufen im Vergleich zu dem Spektrum der

unbewitterten Beschichtung können quantitative Unterschiede abgeleitet werden (siehe Abbildung 2.38). Verschiedene Wellenlängenbereiche können verschiedenen Bindungen und über die chemische Zusammensetzung auch den jeweiligen Bestandteilen zugeordnet werden. Die Zuordnung der Wellenlängen zu den Bindungen und Bestandteilen ist ebenfalls in Abbildung 2.38 aufgelistet. Die jeweiligen Bereiche sind farblich hinterlegt, wobei die markanten Änderungen der Spektren in Bezug auf die Bewitterung in rot markiert sind. Der Peak, der die C=O Bindung des Acrylharzes repräsentiert (1668 cm^{-1}), nimmt mit zunehmender Bewitterungsdauer zu und der Peak für die CH_2 Bindung (1428 cm^{-1}) ab. Diese beiden Peaks deuten auf eine durch die Bewitterung verstärkte Oxidation des Bindemittels hin. Zudem lässt sich anhand der Zunahme der Peaks 1428 cm^{-1} und vor allem 889 cm^{-1} die Migration der Hauptbestandteile APP, PER und MEL belegen, da die untersuchte Probe der Oberfläche der Beschichtung entnommen wurde. Der Peak bei 1252 cm^{-1} bestätigt die Zunahme der Konzentration von APP an der Oberfläche der bewitterten Proben.



3321: N-H (MEL, APP)	1668: C=O (Acrylharz)
3176: O-H (PER)	1428: CH_2 (Acrylharz, PER + MEL)
2957: C-H (Acrylharz, PER)	1253: P=O (APP)
	1078: C-O-H (PER)
	889: Triazin-Ring (MEL)

Anmerkung: 0,5x /1x /2x Z_1 entsprechen 11/ 21/ 42 Tages-Zyklen des Typs Z_1 nach EAD 350402-00-1106 (2017)

Abbildung 2.38: Vergleich der FTIR-Spektroskopie der unbewitterten und der bewitterten Proben für das RBS (A) (TSD = 1 mm) inklusive Zuordnung der Bindungen und Bestandteile des RBS zu Wellenlängenbereichen (nach Wang, L.L. et al. (2013a))

In der ergänzenden XPS-Analyse, in der Informationen über die Menge der chemischen Elemente der Probe abgeleitet werden, können die qualitativen Ergebnisse aus der FTIR-Analyse quantitativ belegt werden. Wang, L.L. et al. (2013a) konnten die Zunahme von Kohlenstoff und Stickstoff an der Oberfläche der Probe nachweisen. Kohlenstoff ist u.a. in APP und PER beziehungsweise DiPER enthalten und Stickstoff in APP und MEL.

Aus dem Vergleich der Untersuchungen für das 1K-lö (A) RBS mit unterschiedlichen Trockenschichtdicken von 1 mm bzw. 2 mm ist zusehen, dass kein signifikanter Unterschied vorliegt. Die Reduktion des Expansionsfaktors ist ähnlich (siehe Abbildung 2.35 a)). Allerdings ist die erzielte thermische Schutzwirkung mit einer doppelten Schichtdicke nur geringfügig höher. Die Zeit t_{500} ist für die Proben mit einer TSD von 2 mm jeweils nur 1-2 Minuten höher als für die TSD von 1 mm. Eine Erhöhung der TSD, um die Degradation der Beschichtung zu kompensieren, ist auf Basis der Untersuchungen von *Wang, L.L. et al. (2013a)* nicht zielführend.

Die Verwendung von unterschiedlichen Bindemitteln führt zu einem unterschiedlichen Verhalten der Beschichtung bei der Bewitterung. Das Produkt mit einem Styrol-Acrylharz als Bindemittel (U) unterliegt einer deutlich geringeren Degradation bei künstlicher Bewitterung als die vorgestellten Untersuchungen an dem 1K-Acrylharz (A). Es ist anzumerken, dass bereits die Oberflächenbeschaffenheit nach der Bewitterung ebener und mit weniger Rissen und Blasen versehen war. Bei dem RBS mit dem 1K-Acrylharz als Bindemittel (A) konnten bereits nach vier Zyklen gemäß Typ Z₁ Blasen und Risse festgestellt werden. Die Forschergruppe *Wang, L.L. et al. (2013a)* schlussfolgerte, dass die Oberflächenbeschaffenheit in einem Zusammenhang mit der thermischen Schutzwirkung des Systems gesehen werden kann.

Aus den Analysen von *Wang, L.L. et al. (2013a)* lässt sich ableiten, dass das Verhältnis der Bestandteile zueinander durch die zunehmende Dauer der Bewitterungsbeanspruchung verändert wird. Dadurch liegt nicht mehr die optimale Stöchiometrie der Bestandteile vor, was die Morphologie sowie das Expansionsverhalten beeinflusst. Die Veränderung der Komponenten wird durch die Wanderung der Bestandteile, wie APP, PER und MEL an die Oberfläche hervorgerufen. An der Oberfläche können die Komponenten durch die Feuchtigkeit in der Luft gelöst werden. Analysen, wie TG, FTIR oder XPS sind wichtig, um die Degradationsprozesse zu verstehen. Eine direkte Verbindung zu der thermischen Schutzwirkung kann jedoch nicht abgeleitet werden.

Die gleiche Forschergruppe publizierte im Jahr 2020 darauf aufbauende, vergleichbare Untersuchungen an RBS, die allerdings mit einem Decklack versehen wurden (*Wang, L.L. et al., 2020*). Die lösemittelhaltige Beschichtung basierend auf APP, PER, MEL und 1K-Acrylharz wurde mit einer TSD von 1 mm auf Stahlplatten (200 x 270 x 16 mm) appliziert. Dabei wurden Probekörper ohne einen Decklack sowie mit zwei verschiedenen Decklacken hergestellt. Die Deckschichten wurden jeweils mit einer Schichtdicke von 25 µm aufgetragen. Bei dem einen Decklack handelte es sich um einen thermoplastischen Lack basierend auf Epoxid-Polyurethan und bei dem anderen um einen duroplastischen Decklack (aliphatisches Acryl-Polyurethan). Die Bewitterung wurde ebenfalls nach Typ Z₁ der *EAD 350402-00-1106 (2017)* durchgeführt und der Zyklus wurde mehrfach wiederholt, um die Beanspruchung zu erhöhen. Es ist dabei anzumerken,

dass die lineare Extrapolation der Forschergruppe von beispielsweise 2 x Z₁ zu 20 Jahren nicht abgesichert ist. Das Beanspruchungsszenario Typ Z₁ sollte als exponentiell und nicht als linear wirkendes Anforderungsprofil angesehen werden (*Rudolf Hensel GmbH, 2021*). Die anschließenden Brandprüfungen wurden gemäß *EAD 350402-00-1106 (2017)* nach ETK durchgeführt.

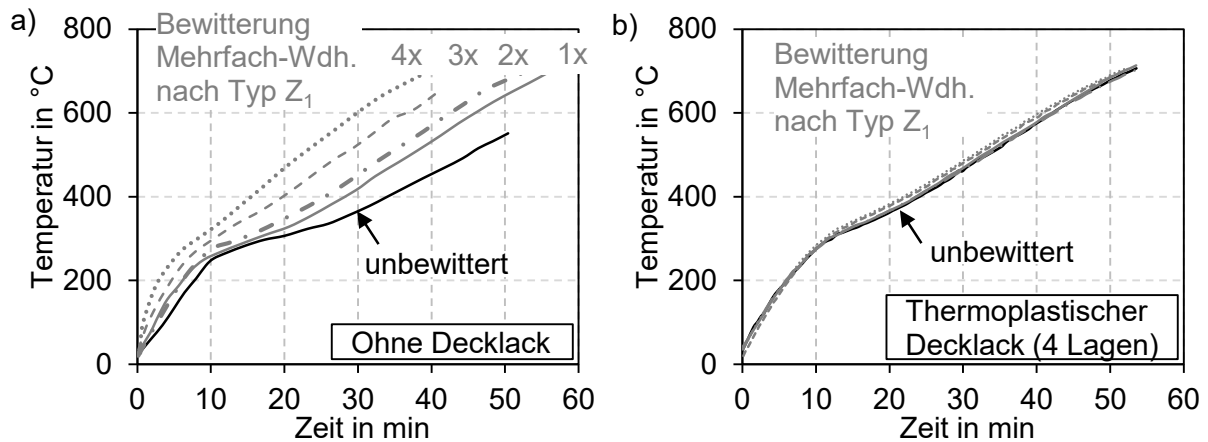
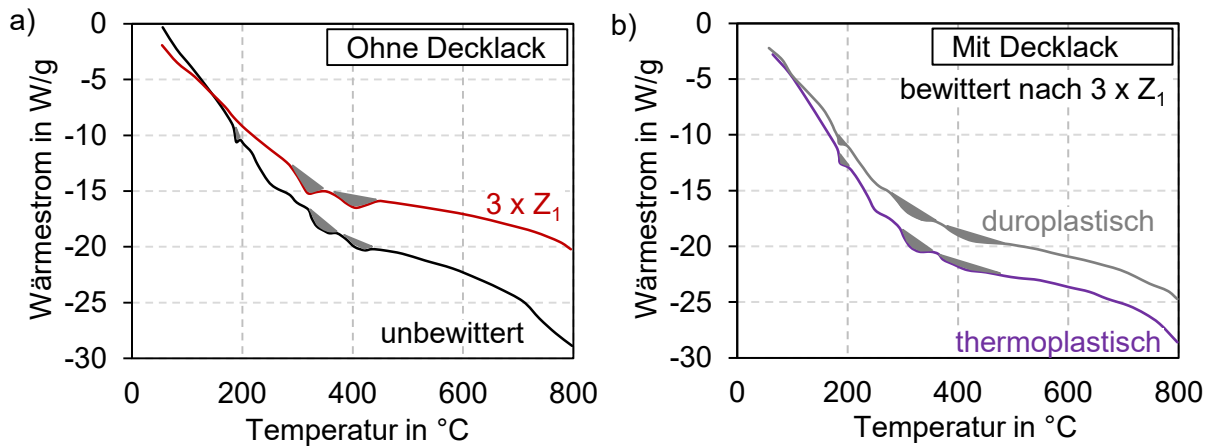


Abbildung 2.39: Stahltemperaturzeitkurven nach Wang, L.L. et al. (2020) für ein lösemittelhaltiges RBS (TSD = 1 mm) ohne Decklack (a) und mit Decklack (b), die mehrfach gemäß Typ Z₁ der EAD 350402-00-1106 (2017) bewittert wurden (Anmerkung zu b): ein Unterschied zwischen den verschiedenen Bewitterungsstufen 1x, 2x, 3x, 4x Z₁ kann nicht gekennzeichnet werden.)

Bereits bei der optischen Betrachtung der Proben nach der Bewitterung konnten Unterschiede zwischen den Proben mit und ohne Decklack festgestellt werden. Während ohne die Verwendung eines Decklacks Blasen und Falten nach 1 x Z₁ aufgetreten sind, trat die Blasenbildung an der Oberfläche je nach Decklack deutlich verzögert auf. Die optischen Eindrücke lassen sich auch in der thermischen Schutzwirkung wiederfinden. In Abbildung 2.39 a) ist der zeitliche Verlauf der Stahlplattentemperatur innerhalb der Brandversuche für die unbewitterte sowie die bewitterten Proben ohne Decklack dargestellt. Es werden mit zunehmender Bewitterung deutlich früher höhere Stahlplattentemperaturen erreicht, sodass eine deutliche Degradation der thermischen Schutzwirkung zu sehen ist. Die Schutzwirkung nimmt sukzessiv mit zunehmender Bewitterungsdauer ab. Dahingegen sind in Abbildung 2.39 b) die Verläufe der Stahlplattentemperatur für die Probekörper mit vier Schichten des thermoplastischen Decklacks zu sehen. Die Verläufe der Stahlplattentemperatur sind nahezu unabhängig von der Bewitterung, die ebenfalls mit bis zu 4 x Z₁ durchgeführt wurde. Dazu passt die Beobachtung, dass während der Expansion im Brandversuch bei den bewitterten Proben ohne Decklack deutlich weniger Blasen gebildet wurden. Ist hingegen ein Decklack appliziert, wird auch bei den bewitterten Proben eine gute Blasenbildung beobachtet, die unverändert zu unbewitterten Proben ist.



	1. Peak		2. Peak		3. Peak	
	T [°C]	Fläche	T [°C]	Fläche	T [°C]	Fläche
Unbewittert ohne Decklack	187	10	342	27	419	47
3 x Z ₁ ohne Decklack	-	-	326	47	413	57
3 x Z ₁ mit duropl. Decklack	188	8	331	33	414	57
3 x Z ₁ mit thermopl. Decklack	188	7	317	37	416	53

Abbildung 2.40: DSC-Signale sowie Tabelle mit kennzeichnenden Werten nach Wang, L.L. et al. (2020): a) lösemittelhaltiges RBS ohne Decklack (unbewittert sowie nach 3 x Z₁ gemäß EAD 350402-00-1106 (2017) bewittert), b) lösemittelhaltiges RBS mit duroplastischem sowie thermoplastischem Decklack (jeweils 2 Lagen)

Um den positiven Einfluss eines Decklacks auf die Degradation der Beschichtung infolge einer künstlichen Bewitterung zu belegen, haben Wang, L.L. et al. (2020) weitere chemische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse von DSC-Analysen (Dynamische Differenzkalorimetrie, engl. *Differential Scanning Calorimetry*) sind in Abbildung 2.40 dargestellt. Ohne die Applikation eines Decklacks sind deutliche Unterschiede zwischen der unbewitterten und der nach 3 x Z₁ bewitterten Probe zu erkennen (siehe Abbildung 2.40 a)). Während das Signal der unbewitterten Probe durch drei Peaks gekennzeichnet ist, sind bei dem Signal des Wärmestroms der bewitterten Probe nur zwei Peaks zu sehen. Der Peak bei ca. 190 °C ist nicht mehr zu erkennen. Zudem ist die Fläche der beiden weiteren Peaks deutlich größer, was nach Wang, L.L. et al. (2020) auf eine Erhöhung der Bestandteile, wie APP, PER und MEL, an der Oberfläche hindeutet. Auffällig ist auch, dass sich der zweite Peak hin zu einer geringeren Temperatur verschiebt und eine Reaktion bei der bewitterten Probe somit früher stattfindet. Wird hingegen zusätzlich ein Decklack verwendet, sind unabhängig von der Art des Decklacks, wie bei der unbewitterten Probe, drei Peaks in ähnlichen Größenregionen zu sehen.

In zusätzlichen FTIR-, REM- und XPS-Analysen konnte die Forschergruppe zeigen, dass die Verwendung des Decklacks zu einer intakten Schaumstruktur ohne signifikante Veränderungen der

chemischen Zusammensetzung führt. Ein Decklack kann die Migration von wasserlöslichen Bestandteilen an die Oberfläche limitieren.

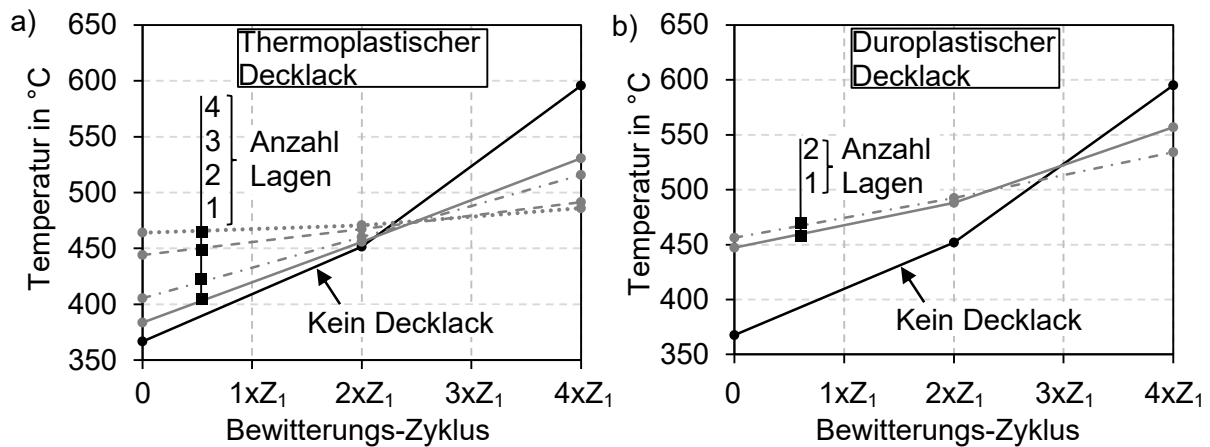


Abbildung 2.41: Einfluss der unterschiedlichen Anzahl an Lagen des Decklacks auf die Stahlplattentemperatur nach 30 Minuten ETK in Abhängigkeit von der Bewitterungsstufe (= unterschiedliche Anzahl an Wiederholungen der Bewitterung des 21-fachen Zyklus nach Typ Z_1 (EAD 350402-00-1106, 2017)): a) mit einem thermoplastischen Decklack, b) mit einem duroplastischen Decklack (nach Wang, L.L. et al. (2020))

Wang, L.L. et al. (2020) quantifizierten darüber hinaus den Einfluss der Anzahl der Lagen des Decklackes auf die Stahlplattentemperatur. In Abbildung 2.41 ist zu sehen, dass unabhängig von der Art des Decklacks mehr Schichten bei einer längeren Bewitterungsdauer zu geringeren Temperaturen führen. Der Einfluss eines Decklackes auf die thermische Schutzwirkung der Beschichtung in Bezug auf die Bewitterung ist deutlich zu erkennen. Des Weiteren ist aus den Diagrammen abzulesen, dass ein Decklack das Aufschäumen im unbewitterten Zustand zunächst hemmt und dadurch höhere Stahlplattentemperaturen erreicht werden. Je höher die Anzahl der Lagen, desto stärker ausgeprägt ist der Effekt. Eine Restriktion der Expansion mit zunehmender Anzahl an Lagen der Deckschicht sowie dem damit verbundenen Einfluss auf die Stahltemperatur wird auch durch die Untersuchungen von Xu et al. (2018) bestätigt.

Alles in allem formulierte die Forschergruppe Wang, L.L. et al. (2020) als ein Teilfazit ihrer Untersuchungen, dass das Aussehen der Probekörper nach der Bewitterung einen Eindruck über die Leistungsfähigkeit der Beschichtung geben könnte. Bei den Probekörpern, bei denen Risse sowie Falten auf der Oberfläche beobachtet wurden, wurde eine geringere thermische Schutzwirkung der Beschichtung ermittelt als bei den Probekörpern, die eine intakte Oberfläche aufwiesen. Eine quantitative Korrelation zwischen der Oberflächenbeschaffenheit sowie der thermischen Schutzwirkung konnte in diesen Untersuchungen jedoch nicht abgeleitet werden.

Die Forschergruppe *Schartel et al. (2019)* der Bundesanstalt für Materialprüfung und –forschung (BAM) in Berlin publizierte im Jahre 2019 Untersuchungen eines Projektes, welches das Ziel verfolgte, die Ursachen der alterungs- und bewitterungsbedingten Funktionsverluste von RBS zu erforschen und die Dauerhaftigkeit der Beschichtungen insbesondere gegenüber der Feuchtigkeit zu verbessern. Darin wurde ein Verfahren zur zerstörungsfreien Funktionskontrolle mittels eines Indikators erprobt. Durch die Implementierung eines Leuchtindikators konnte nicht auf die Funktionstüchtigkeit der Beschichtung geschlossen werden, da dieser maßgeblich auf APP und nicht auf die weiteren Bestandteile, wie beispielsweise der Degradation des Bindemittels oder der Auswaschung von MEL und PER, reagiert hat.

In einer weiteren Veröffentlichung der Forschergruppe *Daus et al. (2018)* wurde auf eine Bewitterung einzelner Bestandteile sowie einer gesamten Beschichtung (APP, PER, MEL, TiO₂, PVAC) eingegangen. Der Zyklus der Bewitterung bestand aus sechs Stunden bei 40 °C und einer relativen Luftfeuchte von 95 % sowie sechs Stunden bei 70 °C und einer relativen Luftfeuchte von 20 %. Zudem wurden die Proben durchgehend UV-Strahlung ausgesetzt. Die Probekörper wurden bis zu 15 Wochen bewittert. Einzelne Bestandteile, wie APP, PER, MEL, TiO₂, PVAC und Kombinationen der Komponenten wurden bis zu 24 Wochen mit und ohne UV-Strahlung bewittert.

Die Bewitterung der Einzelbestandteile zeigte keine signifikanten Veränderungen in TG-Analysen im Vergleich zu den unbewitterten Proben. Als Schlussfolgerung formulierte die Forschergruppe *Daus et al. (2018)*, dass die Alterung auf zwei Phänomene zurückzuführen sei.

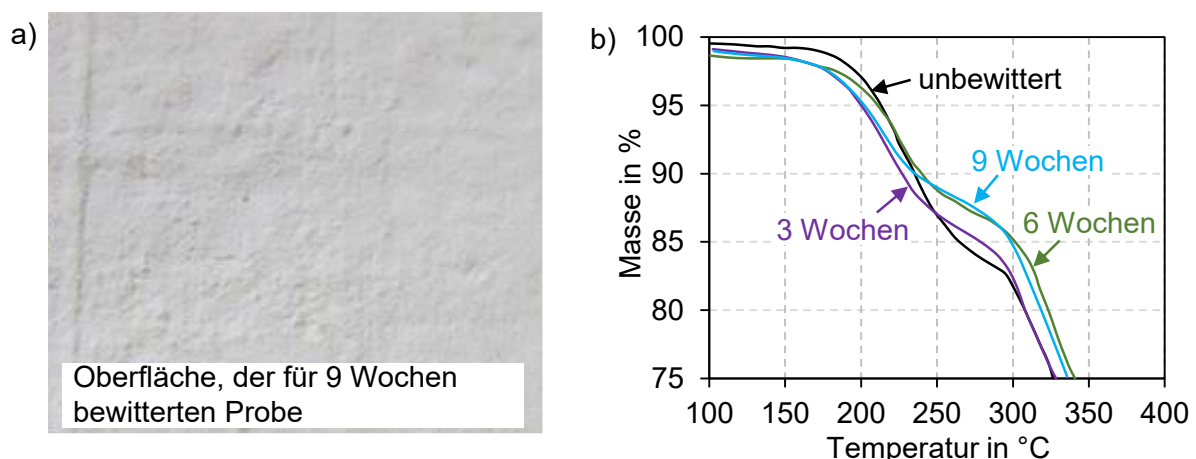


Abbildung 2.42: a) Oberfläche der für neun Wochen bewitterten Probe (APP, PER, MEL, TiO₂, PVAC), b) Masseverlust der unbewitterten und bewitterten Proben in Abhängigkeit der Temperatur und Bewitterungsdauer (nach *Daus et al. (2018)*)

Einzelne Bestandteile wie APP, PER oder MEL wandern an die Oberfläche und werden ausgewaschen. Die chemische Struktur der Einzelbestandteile ändert sich jedoch nicht. In

Abbildung 2.42 a) sind Ablagerungen nach neun Wochen Bewitterung auf der Oberfläche zu erkennen. Die Bestandteile stehen im Brandfall somit nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der TG-Analysen, welche in Abbildung 2.42 b) dargestellt sind. Es entstehen Unterschiede im Temperaturbereich von 200 °C - 300 °C zwischen der unbewitterten Probe und den bewitterten Proben, die mit zunehmender Bewitterungsdauer größer werden. Der Masseverlust in diesem Temperaturbereich nimmt ab. Zwischen 200 °C und 300 °C werden Wasser und Ammoniak durch die thermische Zersetzung von APP und MEL freigesetzt. Die Reduktion des Masseverlustes deutet auf eine Degradation dieser Bestandteile hin. Das zweite Phänomen ist, dass bei der Bewitterung der Kombination einzelner Bestandteile auffällig war, dass nur die Kombination aus APP und MEL eine Veränderung in den Ergebnissen der TG-Analyse sowie ATR-Spektroskopie (Abgeschwächte Totalreflexion, engl. *Attenuated Total Reflection*) gezeigt hat. In *Daus (2022)* sind die Ergebnisse von ATR-Spektroskopien an sechs verschiedenen bewitterten, gekapselten APP dargestellt. Sobald die Kapselung MEL enthält, sind Veränderungen in ähnlichen Wellenlängenbereichen nach der Bewitterung zu sehen. Es wird vermutet, dass die beiden Bestandteile bereits während des Bewitterungsprozesses chemisch miteinander reagieren und somit bei der thermisch induzierten Reaktion einen geringeren Beitrag zum Aufschäumen liefern können. Wenn mit Melamin-Formaldehydharz gekapseltes APP verwendet wird, kann die Reaktion infolge der Umwelteinflüsse vermindert werden. Eine zusätzliche Belastung durch UV-Strahlung beziehungsweise eine Addition von TiO₂ hat keinen Unterschied ergeben. Beide Phänomene werden durch Feuchtigkeit hervorgerufen, sodass diese von der Forschungsgruppe als maßgebende Belastung angesehen wird.

Weiterhin wurden in Untersuchungen von *Schartel et al. (2019)* und *Daus et al. (2021)* beschichtete Stahlplatten der Abmessungen 75 x 75 x 5 mm mit einer TSD von 1 mm nach einer Variation des Typs X für Beschichtungen im Außenbereich der *EAD 350402-00-1106 (2017)* bewittert und anschließend in einem Brandversuch gemäß ETK getestet. Die Variation der Bewitterung bestand darin, dass die Beregnungsphase von vier auf eine Woche und die klimatische Beanspruchung von zwei auf eine Woche, jedoch inklusive UV-Belastung, reduziert wurde. Ausgehend von einer Referenzprobe mit einem wasserbasierten RBS, welches sich aus den Hauptkomponenten APP, PER, MEL, TiO₂ sowie PVAC zusammensetzt, untersuchte die Forschergruppe den Einfluss des Austausches von unterschiedlichen Bestandteilen auf die Bewitterungsbeständigkeit. Die bewitterungsanfälligen Bestandteile der Beschichtung sollten identifiziert werden. Die Oberfläche der Referenzprobe nach der Bewitterung ist in Abbildung 2.43 a) dargestellt und ist von einer flächigen Rissbildung gekennzeichnet. Die Probe schäumte im Brandversuch nicht auf und die Beschichtung wies kaum eine thermische Schutzwirkung auf. Die gemessene

Stahlplattentemperatur liegt nur geringfügig unterhalb der gemessenen Brandraumtemperatur, wie in Abbildung 2.43 b) zu erkennen ist.

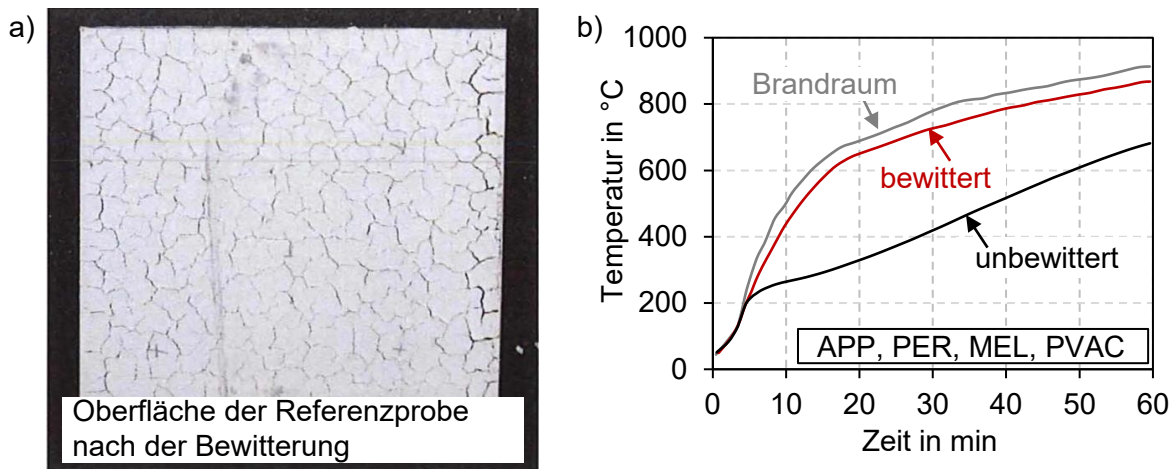


Abbildung 2.43: a) Oberfläche der Referenzprobe (APP, PER, MEL, PVAC) nach der Bewitterung (eine Variante des Typs X nach EAD 350402-00-1106 (2017)), b) Stahltemperaturzeitkurven der unbewitterten und bewitterten Referenzprobe (nach Schartel et al. (2019))

Während der Bewitterung der Proben wurde das Aussehen der Oberfläche beobachtet (Daus et al., 2021). Die Anzahl der Blasen an der Oberfläche wurde kontinuierlich ausgewertet. Dabei konnte festgestellt werden, dass gebildete Blasen während der Bewitterung auch wieder verschwinden. Mit einem Decklack wurden kaum Risse und Blasen bei den jeweiligen Probekörpern entdeckt, sodass die Ergebnisse von Wang, L.L. et al. (2020) und Xu et al. (2018) gestützt werden. Unabhängig von der Rezeptur wurde eine Erhöhung der TSD um ca. 20 % und eine gleichzeitige Abnahme des Gewichtes um ca. 20 % nach der Bewitterung im Vergleich zum unbewitterten Ausgangszustand gemessen (Daus et al., 2021).

Alternativen für APP (beispielsweise mit MEL gekapseltes APP) oder Melaminphosphat statt MEL sowie der Austausch des Bindemittels mit zwei Alternativen führten zu keiner besseren thermischen Schutzwirkung der Beschichtung nach der Bewitterung (Schartel et al., 2019). Verbesserungen wurden bei einer Verwendung einer Polyurethan-Alkyd-Emulsion als Bindemittel (PU-Bindemittel), Di- sowie Tripentaerythrit anstatt dem üblichen PER und bei einem Decklack festgestellt. In Abbildung 2.44 sind die Stahlplattentemperaturen der Probekörper zu sehen, bei denen in der Beschichtung ein PU-Bindemittel statt PVAC (a) sowie DiPER statt PER (b) verwendet worden ist. Es wird deutlich, dass die Bewitterung keinen signifikanten Einfluss auf die thermische Schutzwirkung der Beschichtung hat und somit die Optimierung der Zusammensetzung zu einer erhöhten Beständigkeit gegenüber der gewählten Beanspruchung geführt hat.

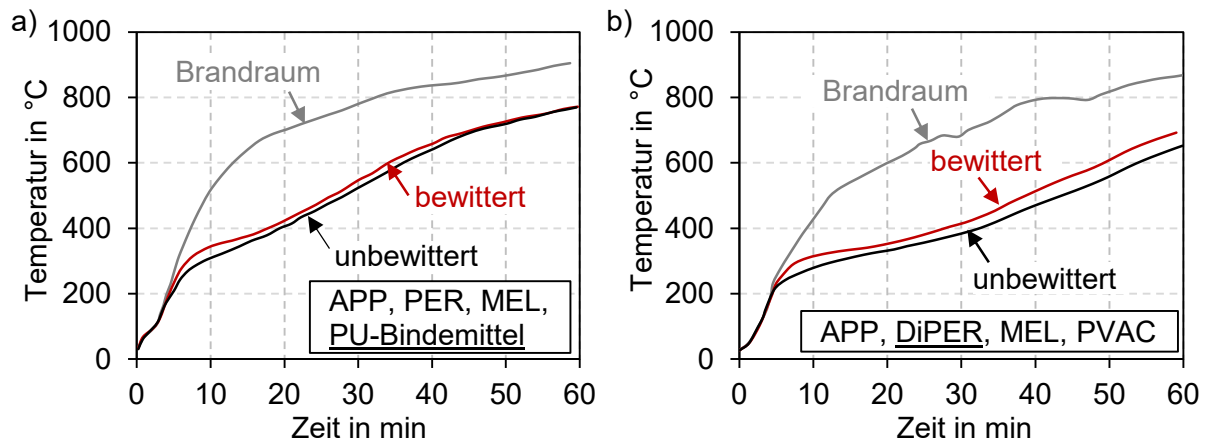


Abbildung 2.44: Stahltemperaturzeitkurven für unbewitterte und bewitterte Probekörper mit alternativen Bestandteilen: a) mit einem PU-Bindemittel, b) mit DiPER (nach Schartel et al. (2019))

Zusätzlich zu den Brandversuchen wurden von *Daus et al. (2021)* gekoppelte TG-FTIR-Analysen durchgeführt, um die Degradationsmechanismen im Detail untersuchen zu können. Den temperaturabhängigen Prozessen können mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie die freiwerdenden Gase in den spezifischen Reaktionen zugeordnet werden. Vergleichbare Untersuchungen bei unbewitterten Systemen wurden von *Kunze et al. (2002)* durchgeführt. In Abbildung 2.45 sind die Ergebnisse der Messungen für das RBS aus den Hauptbestandteilen APP, PER, MEL, PVAC und TiO_2 sowie die Variante mit dem Austausch von PER zu DiPER jeweils für den unbewitterten und bewitterten Zustand dargestellt. Es ist die temperaturabhängige Ableitung des Masseverlustes sowie vier signifikante Wellenlängen der FTIR-Spektroskopie über die Temperatur dargestellt. Aus dem Signal der TG-Analyse können die maßgebenden Reaktionsschritte entnommen werden und die Veränderungen der Bindungen beziehungsweise der Bestandteile aus den FTIR-Spuren zugeordnet werden. Im Vergleich zu *Wang, L.L. et al. (2013a)* (siehe Abbildung 2.38) wird von *Daus et al. (2021)* nicht der gesamte Wellenlängenbereich zu einem Zeitpunkt, sondern Spuren von ausgewählten Wellenlängen über die Messdauer und damit temperaturabhängig betrachtet.

Unabhängig von der Zusammensetzung der Beschichtung, kann bei den bewitterten Proben ein zusätzlicher Reaktionsschritt (0.) bei ca. 85 °C festgestellt werden. Zeitgleich ist ein kleiner Peak in der Spur zu sehen, die C=O Bindungen von Polyester innerhalb des Bindemittels abbildet (*Daus et al., 2021*). Der erste Reaktionsschritt ist der Veresterung von APP und PER zuzuschreiben (l., siehe auch Kapitel 2.1.4). Während dieser Reaktion wird Ammoniak frei, welches mit der FTIR-Spur, welche die N-H Bindungen des Bestandteils repräsentiert, belegt wird. Anhand der Messungen von *Daus et al. (2021)* wird der Einfluss der Bewitterung sowie des Bestandteils PER auf den ersten Reaktionsschritt deutlich. Bei der bewitterten Beschichtung mit PER entfällt dieser Peak. Es wird folglich kein Ammoniak freigesetzt und es findet kein Aufschäumen statt. Bei der

Verwendung von DiPER statt PER wird bereits im unbewitterten Zustand mehr Ammoniak und auch CO₂ freigesetzt. Im bewitterten Zustand schiebt sich der Peak zu geringeren Temperaturen und die Freisetzung von Ammoniak und CO₂ verringert sich. Allerdings findet die Reaktion im Unterschied zu dem RBS mit PER im bewitterten Zustand dennoch statt.

Der zweite Reaktionsschritt (II.) ist mit dem Aufschäumen verbunden. Dies ist in den Spuren des Ammoniaks, der C=O Bindungen sowie den Isocyanaten für beide Zusammensetzungen zu sehen. Bei den bewitterten RBS wird weniger Ammoniak freigesetzt und der Peak, der auf Isocyanate hindeutet, ist besonders bei dem RBS mit PER größer. Zusätzlich entsteht durch die Bewitterung ein neuer Peak bzw. eine Schulter in Peak II bei ca. 400 °C (IIa.). Dieser ist insbesondere bei dem RBS mit PER durch eine weitere Freisetzung von Ammoniak, CO₂ und einen Peak bei einer Wellenlänge von 2250 cm⁻¹ gekennzeichnet. Da APP in allen Zusammensetzungen der Hauptbestandteil ist und während der Zersetzung durch die Freisetzung von Ammoniak gekennzeichnet ist, wird der größte Masseverlust der Zersetzung von APP zugeordnet.

Ein dritter Peak (III.) bei ca. 450 °C ist ebenfalls mit der Freisetzung von Ammoniak verbunden und nicht abhängig von der Zusammensetzung oder der Temperatur.

Aus den Untersuchungen folgerten *Daus et al. (2021)*, dass die Änderungen der thermischen Zersetzung in Bezug auf die Bewitterung vorwiegend Einfluss auf den ersten Reaktionsschritt haben. Aus der Variation der Zusammensetzung mit dem Austausch von PER durch DiPER konnte gezeigt werden, dass der Kohlenstoffspender maßgebend in dem ersten Reaktionsschritt involviert ist. Während das RBS mit PER im bewitterten Zustand kein Aufschäumen mehr sicherstellt, wird die Ausbildung einer Schaumstruktur nach der Bewitterung durch die Verwendung von DiPER erzielt. Dabei kommt es durch die Bewitterung der Beschichtung zu einer Verschiebung des Peaks zu geringeren Temperaturen, der die Freisetzung von unterschiedlichen Gasen signalisiert, sodass die Bewitterung einen Einfluss auf die chemischen Reaktionen hat. Insbesondere die Stöchiometrie der Bestandteile wird durch die künstliche Bewitterung beeinflusst.

Mit den Untersuchungen konnten *Daus et al. (2021)* zeigen, dass zwei generelle Schadensmechanismen durch die Bewitterung auftreten können. Zum einen kann der Verlust der mechanischen Eigenschaften, wie die Adhäsion an der Stahlplatte oder Abplatzungen der Beschichtung, zum Versagen führen. Zum anderen führt der Verlust von Bestandteilen, insbesondere durch Auswaschungsprozesse, zur Degradation der thermischen Schutzwirkung. Eine Korrelation der Veränderungen der Oberfläche, die optisch erkennbar sind, mit der Degradation der thermischen Schutzwirkung konnte aus der Versuchsreihe von *Daus et al. (2021)* nicht abgeleitet werden. Dies bestätigt nicht die Beobachtungen von *Wang, L.L. et al. (2013a; 2020)*, die eine Korrelation zwischen dem optischen Eindruck und der Leistungsfähigkeit vermuteten.

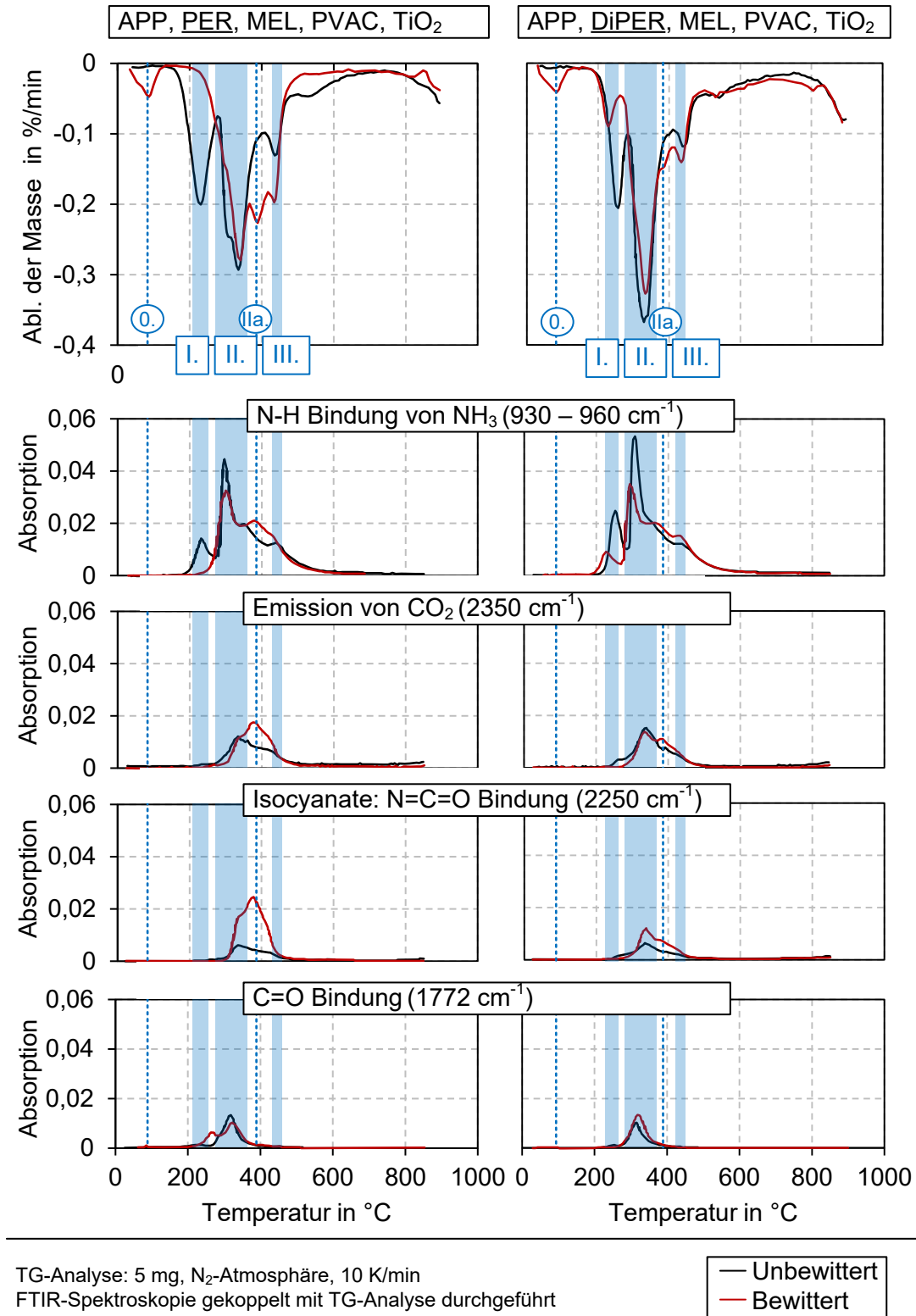


Abbildung 2.45: Vergleich der Ableitung des Masseverlustes sowie der Verläufe von FTIR-Signalen von maßgebenden Wellenlängen von unbewitterten und bewitterten Probekörpern inklusive Kennzeichnung der Temperaturbereiche der entscheidenden Reaktionsprozesse im Aufschäumvorgang (nach Daus et al. (2021)), links: RBS aus den Hauptbestandteilen APP, PER, MEL, PVAC, TiO₂, rechts: mit DiPER statt PER

Eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegenüber der künstlichen Bewitterung ist durch Einsatz von widerstandsfähigerem Bindemittel mit höherer Vernetzung, sodass die Bestandteile besser gebunden werden (hier: PU-Bindemittel), den Austausch von hydrophilen Bestandteilen durch wasserbeständigere Bestandteile (hier: PER durch DiPER) und durch die Verwendung eines Decklackes möglich.

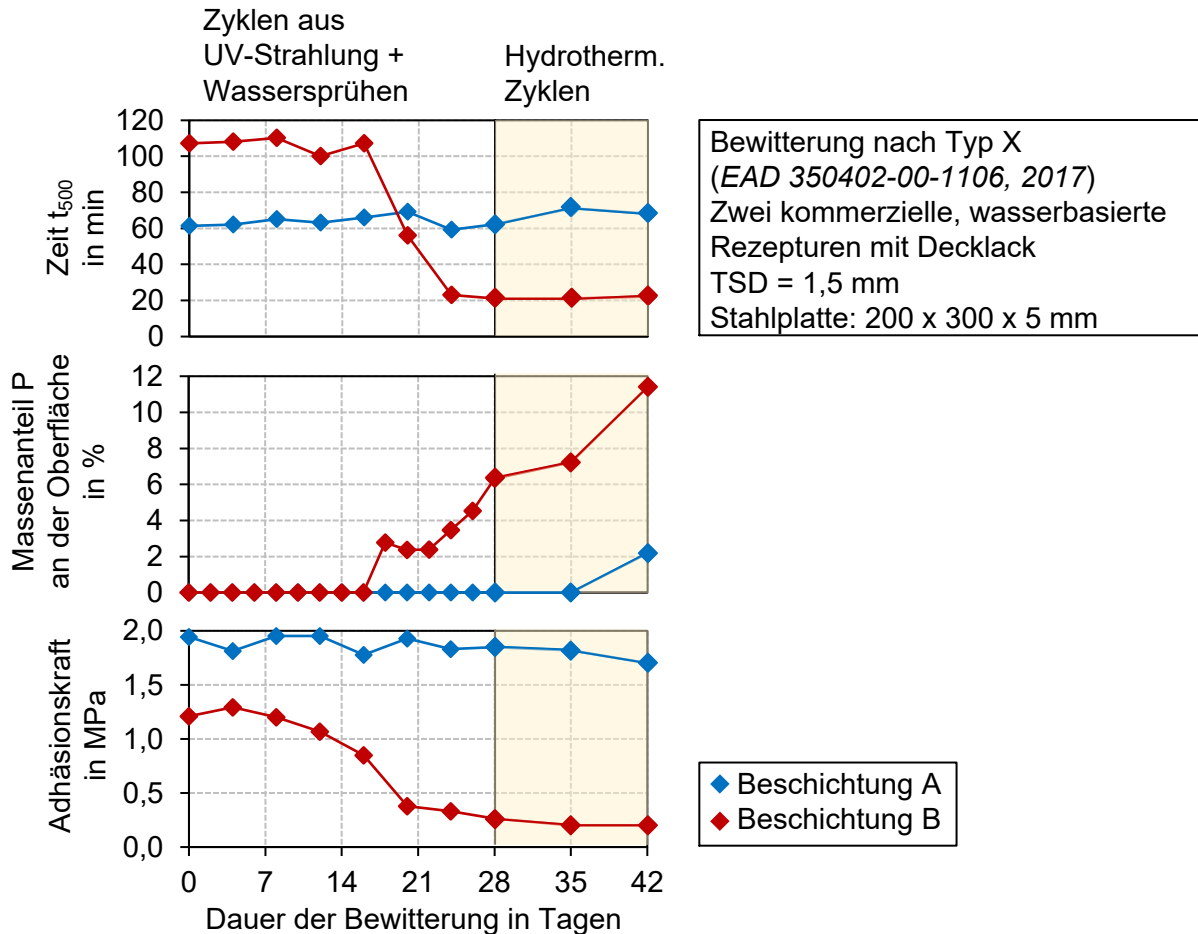


Abbildung 2.46: Ergebnisse der Brandversuche, Röntgenfluoreszenzanalyse sowie der Messung der Adhäsionskraft von Zhang, T. et al. (2021) an zwei kommerziellen, wasserbasierten RBS mit Decklack (bewittert nach Typ X der EAD 350402-00-1106 (2017))

In einer aktuellen Veröffentlichung von Zhang, T. et al. (2021) werden die Ergebnisse von nach Typ X der EAD 350402-00-1106 (2017) bewitterten Probekörpern mit zwei verschiedenen wasserbasierten RBS inklusive Decklack präsentiert. Die beiden kommerziellen Produkte wurden mit einer TSD von 1,5 mm auf Stahlplatten appliziert. Der Verlauf der Bewitterung wurde beobachtet und mit Versuchen begleitet. Der Typ X besteht zunächst aus einer vierwöchigen zyklischen Beanspruchung aus UV-Strahlung und Wassersprühen. Anschließend folgt ein zweiwöchiger hydrothermischer Zyklus (vgl. Tabelle 2.2). Die Forschergruppe führte Brandversuche, Versuche zur Adhäsionskraft, Röntgenfluoreszenzanalysen sowie eine optische Bewertung der Oberfläche durch.

Bei der Beschichtung A konnte weder optisch noch in den Versuchen eine Degradation des RBS durch die Bewitterung festgestellt werden (siehe Abbildung 2.46). Dahingegen konnte für die Beschichtung B in allen Analysen ein Einfluss auf die Leistungsfähigkeit festgestellt werden. Ab dem ca. 18. Tag wird eine um ca. 50 % geringe Zeit t_{500} ermittelt, die ab Tag 22 nur noch ca. 20 % der unbewitterten Probe beträgt. Der Verlust der Leistungsfähigkeit ist durch ein Ausbleiben des Aufschäumens zu begründen. Verbunden damit konnten in den optischen Analysen nach der Bewitterung ab dem 18. Tag eine verstärkte Riss- und Blasenbildung festgestellt werden. Der Ort dieser Blasen und Aufplatzungen korreliert mit Fehlstellenbereichen in den Brandversuchen. Die Forschergruppe hat einen Zusammenhang zwischen der optischen Beschaffenheit der Oberfläche nach der Bewitterung sowie der Leistungsfähigkeit der Beschichtung gefolgert. Darüber hinaus konnte die beobachtete Reduktion der Feuerwiderstandsdauer mit einem Abfall der Adhäsionskraft und einer Zunahme von Phosphorelementen an der Oberfläche korreliert werden (Abbildung 2.46).

Die Vermutung liegt nahe, dass die Blasen- und Rissbildung an der Oberfläche dazu führt, dass Bestandteile der intumeszierenden Schicht durch die anhaltende Bewitterung an die Oberfläche gelangen. Durch diese Veränderungen der Zusammensetzung wird sowohl die Adhäsion als auch die Feuerwiderstandsdauer verringert.

2.4 Zusammenfassung

RBS sind nicht geregelte Bauprodukte. Ihre Anwendung erfolgt in Deutschland auf der Grundlage von abZ und ETA oder über eine vBG. Um die Zulassungsrichtlinien zu erfüllen, wird u.a. ein Nachweis für die Dauerhaftigkeit von RBS gefordert. Auf nationaler Ebene werden Kurz- und Langzeitversuche mit anschließenden Brandversuchen vorgeschrieben (*DIBt, 1997*). Für eine Zulassung auf europäischer Ebene wird das Langzeitverhalten ausschließlich über Kurzzeitversuche bewertet (*EAD 350402-00-1106, 2017*). Appliziert auf einer Stahlplatte wird das RBS in einer Klimakammer einer künstlichen Bewitterung aus definierten Zyklen aus Temperatur, Feuchtigkeit und je nach Anforderungsprofil UV-Strahlung ausgesetzt.

RBS lassen sich abhängig von dem Bindemittel in drei Produkttypen einteilen: wasserbasiert, lösemittelhaltig und epoxidharzbasiert. Während die wasserbasierten und lösemittelhaltigen RBS zu den 1K-Systemen zählen, sind epoxidharzbasierte Produkte 2K-Systeme. Generell basieren RBS in der Regel auf einer Säurequelle, einem Kohlenstoffspender, einem Gasbildner sowie einem Bindemittel. Mithilfe von Additiven können die ablaufenden Reaktionen von RBS zusätzlich gezielt beeinflusst werden. In diesem Kapitel wurde die Verwendung der einzelnen Bestandteile analysiert. Dabei wurde insbesondere herausgearbeitet, welche Fortschritte in jüngerer Zeit zu einer Verbesserung der Bewitterungsbeständigkeit geführt haben. Hierbei sei beispielsweise die

Verwendung von gekapselten APP zu nennen, mit dem die Wasserbeständigkeit von APP signifikant verbessert werden konnte. Zudem wurden einige Untersuchungen zur Verwendung von Additiven durchgeführt, deren Verwendung zu einer Verbesserung der Bewitterungsbeständigkeit führen kann.

Im Brandfall beginnen RBS ab einer Temperatur von 200 – 300 °C aufzuschäumen und sorgen somit für eine thermische Schutzwirkung für das zu schützende Stahlbauteil, indem die Aufheizgeschwindigkeit des Stahlbauteils verlangsamt wird. Bei einer Temperatur von ca. 150 °C beginnt zunächst das Bindemittel zu schmelzen. Die Säurequelle zersetzt sich zu einer anorganischen Säure und verestert in einer Folgereaktion mit dem Kohlenstoffspender. Parallel zersetzt sich der Gasbildner und setzt Gase frei. Die freiwerdenden Gase werden in der Beschichtung eingeschlossen und sorgen für ein Aufschäumen zu einer Schaumstruktur.

Für die Ausbildung einer effektiven thermischen Schutzwirkung durch die sich bildende Schaumstruktur ist eine homogene Morphologie maßgebend. In Untersuchungen wird diese in der Regel durch den Porendurchmesser der Schaumstruktur ausgedrückt. Die Zusammenstellung und Analyse von gemessenen und angenommenen Porendurchmessern für analytische und numerische Verfahren haben gezeigt, dass signifikante Diskrepanzen in den Messverfahren und Annahmen bestehen. Es werden Porendurchmesser im Bereich von wenigen Mikrometern hin zu einigen Millimetern in der Literatur angeführt.

In dem Kapitel 2.3 wurden zudem umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Bewitterungsbeanspruchungen auf RBS dargestellt. Viele Untersuchungen wurden zu einzelnen Faktoren, wie Feuchtigkeit, Frost-Tau-Wechsel oder der Kombination einzelner Bestandteile, wie Feuchtigkeit und UV-Strahlung durchgeführt. Zudem wurden Untersuchungen zu freibewitterten oder zyklisch bewitterten RBS nach definierten Zyklen der *EAD 350402-00-1106 (2017)* vorgestellt. Bei den Untersuchungen, bei denen eine Degradation der thermischen Schutzwirkung in Folge der Bewitterung festgestellt werden konnte, wurden folgende Punkte herausgearbeitet:

- Es wurden Veränderungen in den Messwerten von thermoanalytischen Verfahren, wie beispielsweise TG-Analysen, FTIR-Spektroskopien oder Elementaranalysen festgestellt. *Daus et al. (2021)* konnte via TG-Analysen und FTIR-Spektroskopien zeigen, dass Veränderungen bei bewitterten RBS im Bereich des Aufschäumvorgangs vorliegen und die chemischen Reaktionen sowie die freiwerdenden Gase Veränderungen unterliegen. In Analysen zur Bestimmung der Elemente der Oberfläche (XPS, XRD) wurde in einigen Untersuchungen festgestellt, dass der Anteil von Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff sowie Sauerstoff an der Oberfläche bei bewitterten RBS größer als im unbewitterten Ausgangszustand ist (*Wang, L.L. et al., 2013a; Dong et al., 2014b;*

- Wang, J. & Zhao, M., 2020; Zhang, T. et al., 2021*). Die Veränderungen in den Messwerten wurden in allen Untersuchungen auf den Ausgangswert im unbewitterten Zustand bezogen. Die Veränderung der Elemente an der Oberfläche der bewitterten Beschichtung zeigt, dass eine Migration der intumeszierenden Bestandteile zur Oberfläche vorliegt. Essenzielle Bestandteile für das Aufschäumen im Brandfall können durch den Einfluss der Bewitterung an die Oberfläche gelangen, werden ausgewaschen und liegen dann im Brandfall nicht mehr für die Reaktionen vor. Die Möglichkeit anhand von thermoanalytischen Verfahren auf die thermische Leistungsfähigkeit der RBS im Brandfall zu schließen, wird in den Untersuchungen nicht geprüft. Die Mechanismen, die durch den Einfluss der Bewitterung in der Beschichtung ablaufen, werden mit diesen Verfahren analysiert, aber nicht quantifiziert.
- In einigen Untersuchungen wird eine Korrelation der Oberflächenbeschaffenheit nach der Bewitterung mit der thermischen Schutzwirkung vermutet (*Wang, L.L. et al., 2013a; Wang, L.L. et al., 2020; Zhang, T. et al., 2021*). Diese Korrelation wird jedoch in den Untersuchungen rein subjektiv und nicht durch objektive Messungen bestätigt. Es werden mit zunehmender Bewitterungsdauer mehr Risse und Löcher an der Oberfläche beobachtet. In Untersuchungen von *Daus et al. (2021)* konnte diese Hypothese nicht generell bestätigt werden. In dem experimentellen Programm wurde bei bewitterten Probekörpern auch eine Degradation der thermischen Schutzwirkung beobachtet, obwohl die Oberfläche keine Auffälligkeiten aufwies.
 - Anhand von mikroskopischen Analysen wurde in Untersuchungen gezeigt, dass der Einfluss der Bewitterung Veränderungen in der Schaumstruktur hervorruft. Mit zunehmender Bewitterungsdauer wurden größere Poren und eine höhere Inhomogenität der Schaumstruktur beobachtet (*Wang, L.L. et al., 2013a*).
 - Zudem wurde in den Untersuchungen mit zunehmender Bewitterungsdauer eine Abnahme der Expansionshöhe festgestellt (*Wang, L.L. et al., 2013a; Dong et al., 2014b; Wang, J., 2016*).
 - *Zhang, T. et al. (2021)* haben zudem Untersuchungen zu der Haftfähigkeit von bewitterten RBS auf dem Stahlbauteil durchgeführt. Mit zunehmender Bewitterungsdauer konnte eine Abnahme der Adhäsionskraft gemessen werden.

Die ablaufenden Degradationsprozesse sind komplex und vielschichtig. Als ein Grund wird allerdings in der Literatur oftmals die Migration essenzieller Bestandteile wie APP, PER oder MEL an die Oberfläche infolge der Feuchtigkeit definiert. Während *Wang, G. & Yang, J. (2011)* weiße Kristalle an der Oberfläche beobachteten und mithilfe von FTIR-Spektroskopien diese als eine Kombination aus APP und PER ausmachten, haben Untersuchungen von *Schartel et al. (2019)* gezeigt, dass die Degradation von PER und MEL maßgebend für die Reduktion der thermischen

Schutzwirkung ist. *Daus et al. (2021)* führten ebenfalls Untersuchungen durch, in denen einzelne Bestandteile des RBS gegen bewitterungsbeständigere Varianten ausgetauscht wurden. Die Analysen zeigten, dass bei dem untersuchten RBS das Bindemittel und PER entscheidend für die Leistungsfähigkeit der Beschichtung nach der künstlichen Bewitterung sind.

Die Applikation eines Decklacks verbessert ebenfalls signifikant die thermische Schutzwirkung von bewitterten RBS. Auch nach der Bewitterung bildet sich eine homogene Schaumstruktur. Bei mehreren Schichten des Decklacks kann es allerdings zu einer Restriktion des Aufschäumverhaltens kommen, welche auch die Schutzwirkung im unbewitterten Ausgangszustand betrifft (*Wang, L.L. et al., 2020*).

2.5 Abgrenzung der eigenen Forschungsarbeit

Die Aufbereitung und Analyse des Standes der Technik und Forschung zum Verhalten von bewitterten RBS unterstreicht die Notwendigkeit für weiterführende Forschungsarbeiten zum Einfluss der Bewitterung auf RBS. Insbesondere fehlt es an quantitativen, reproduzierbaren experimentellen Untersuchungen zum Einfluss der Bewitterung auf die Expansion, die Veränderungen an der Oberfläche und der Morphologie. Die vorliegende Forschungsarbeit setzt an diesem Punkt an und hat das Ziel, den Einfluss der Bewitterung auf die thermische Schutzwirkung von RBS auf Stahlbauteilen zu quantifizieren.

- **Experimentelle Untersuchungen – Thermoanalytische Verfahren und Brandversuche**

In dieser Forschungsarbeit wird die künstliche Bewitterung der RBS auf Stahlbauteilen systematisch auf Basis der europäischen Zulassungsrichtlinie *EAD 350402-00-1106 (2017)* durchgeführt. Dabei wird der definierte Zyklus Typ Z_1 für den feuchten Innenraum, der für eine Nutzungsdauer von 10 Jahren gilt, mehrfach wiederholt. Dadurch können die Mechanismen, die durch die Bewitterung in dem RBS ablaufen, analysiert werden. Eine bis zu sechsfache Wiederholung der Zyklen wurde bisher noch nicht durchgeführt. Dabei wird mithilfe einer entwickelten wasserbasierten Richtrezeptur eine möglichst breitgefächerte Aussage für wasserbasierte Produkte angestrebt. Die Ergebnisse werden anhand experimenteller Untersuchungen an einem kommerziellen Produkt überprüft. Zur Beurteilung der thermischen Schutzdauer werden Brandversuche an kleinskaligen, beschichteten Stahlplatten nach der Bewitterung durchgeführt.

Es werden thermoanalytische Verfahren (TG-DSC-Analyse) angewandt, um die ablaufenden chemischen Reaktionen während der Erwärmung und die Veränderungen durch die Bewitterung zu ermitteln. Zudem werden quantitative Messungen des

Expansionsfaktor in separaten Versuchen durchgeführt, in denen der ganze zeitliche Verlauf des Aufschäumens durch eine kontinuierliche, bildbasierte Aufzeichnung des Versuches betrachtet wird.

Die Applikation eines Decklacks wird in dieser Forschungsarbeit explizit nicht betrachtet, da die Degradationsmechanismen infolge der Bewitterung analysiert werden sollen.

- **Experimentelle Untersuchungen – Optische Oberflächenanalyse und Analyse der Morphologie**

Darüber hinaus werden experimentelle Untersuchungen zur Ermittlung der Veränderungen der Morphologie infolge der Bewitterung durchgeführt. Durch die Definition eines reproduzierbaren Messverfahrens werden quantitative Messungen der Morphologie erzielt. Die Einflüsse der Bewitterung werden abgeleitet.

Außerdem werden Veränderungen an der Oberfläche infolge der Bewitterung analysiert. Neben optischen Betrachtungen wird eine Messung der Oberflächenrauheit vorgenommen. Eine Anwendung dieses Messverfahrens wurde bisher noch nicht in Untersuchungen mit bewitterten RBS vorgenommen. Eine mögliche Korrelation der Oberflächenbeschaffenheit mit der thermischen Schutzwirkung des RBS wird überprüft.

- **Numerische Untersuchungen**

Derzeit existiert kein numerisches Modell von RBS, mit dem der Einfluss der Bewitterung auf das Verhalten im Brandfall explizit berücksichtigt werden kann. Auf Grundlage von Modellen von *Tabeling (2014)* und *Weisheim (2022)* wird ein numerisches Modell zur Abbildung des Verhaltens von bewitterten RBS im Brandfall entwickelt. Der Fokus liegt dabei auf der Implementierung der gemessenen Materialkennwerte sowie der Beobachtungen der experimentellen Untersuchungen. Das numerische Modell soll das Verhalten von RBS unter Einfluss der Bewitterung abbilden und somit Erkenntnisse über die ablaufenden Mechanismen bei bewitterten RBS liefern.

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Allgemeines

Nachdem in Kapitel 2 der Stand der Technik und Forschung von RBS aufbereitet und analysiert wurde, folgen in diesem Kapitel experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von wasserbasierten RBS unter dem Einfluss einer Bewitterung. Ein Teil der Untersuchungen wurde von dem Autor im Forschungsprojekt IGF 20470N (*Schaumann et al., 2022*) durchgeführt.

Basierend auf den aus der Analyse des Stands der Technik und Forschung herausgearbeiteten, offenen Fragestellungen und der Zielsetzung, den Einfluss der Bewitterung auf RBS zu analysieren, wurden folgende experimentelle Untersuchungen definiert und durchgeführt:

- **Thermoanalytische Verfahren**

Thermoanalytische Untersuchungen werden durchgeführt, um die möglichen Veränderungen infolge der Bewitterung auf die ablaufenden Reaktionen während der Brandbeanspruchung identifizieren zu können. In der Regel werden die Analysen für die Produkterkennung angewendet (*Dierke, 2009*). In der Literatur wurden bereits Untersuchungen mit thermoanalytischen Verfahren an bewitterten RBS durchgeführt (u.a. *Daus et al., 2021*). Eine Ableitung der Dichte sowie der spezifischen Wärmekapazität als thermische Materialkennwerte wurde für bewitterte Beschichtungen bisher noch nicht vorgenommen. Der Einfluss der Bewitterung auf die Materialkennwerte ist zu untersuchen. Die Parameter werden zudem in den anschließenden numerischen Untersuchungen benötigt. Es wird untersucht, ob anhand von thermoanalytischen Verfahren ein Rückschluss auf die thermische Schutzwirkung gezogen werden kann.

- **Optische Analysen**

In der Literatur wird oftmals eine Korrelation der Veränderungen der Oberfläche mit der Reduktion der thermischen Schutzwirkung beobachtet (u.a. *Wang, L.L. et al., 2020*). Es liegen allerdings auch Untersuchungen vor, bei denen das nicht bestätigt werden konnte (*Daus et al., 2021*). Die Korrelation der Oberflächenbeschaffenheit und der thermischen Schutzwirkung wurde in dieser Arbeit detailliert untersucht. Es wurden optische Analysen der Oberfläche nach der Bewitterung inklusive Anwendung von optischen Messverfahren

zur Bestimmung der Rauheit durchgeführt. Eine objektive Quantifizierung der Oberfläche von bewitterten RBS wurde bisher noch nicht durchgeführt.

- **Digitale Expansionsanalyse**

Aus den Untersuchungen der Literatur wurde abgeleitet, dass sowohl das Expansionsverhalten als auch die innere Struktur maßgeblich für die Degradation der thermischen Schutzwirkung infolge von Bewitterungseinflüssen verantwortlich ist (u.a. *Wang, L.L. et al., 2013a; Wang, J. & Zhao, M., 2020*). Bisher wurde eine reduzierte Expansionshöhe nur in Stahlplattenversuchen festgestellt, aber nicht gemessen. Detaillierte Untersuchungen zum Expansionsverhalten, wie beispielsweise von *Tabeling (2014)* oder *Weisheim (2022)*, die mit jeweils anderen Forschungsschwerpunkten an RBS durchgeführt wurden, wurden für bewitterte RBS bisher noch nicht durchgeführt. In dieser Arbeit wird eine systematische Analyse der Expansion über die Versuchsdauer angestrebt, um Veränderungen des Expansionsverhaltens infolge der Bewitterung bewerten zu können.

- **Erwärmungsversuche an kleinskaligen Stahlplatten**

Um die thermische Schutzwirkung von bewitterten RBS zu analysieren, wurden Brandversuche an kleinskaligen, beschichteten Stahlplatten durchgeführt. Dabei wurde die Beanspruchung der Bewitterung gezielt über den Anwendungsbereich der *EAD 350402-00-1106 (2017)* hinaus verlängert, um ein möglichst ganzheitliches Verhalten infolge der Bewitterungseinflüsse analysieren zu können. Eine Bewertung der Leistungsfähigkeit der RBS wird anhand der Erwärmungsversuche vorgenommen.

- **Analyse der Morphologie**

Die Reduktion der thermischen Schutzwirkung infolge einer Bewitterung wird in Untersuchungen aus der Literatur unter anderem auf eine Degradation der inneren Schaumstruktur zurückgeführt (u.a. *Wang, L.L. et al., 2013a; Wang, J. & Zhao, M., 2020*). Quantitativ belegt wird dies in der Regel mit einer Vergrößerung des Porendurchmessers. In Kapitel 2.1.6 wurden große Diskrepanzen bei der Messung des Porendurchmessers der Schaumstruktur in durchgeführten Untersuchungen aufgezeigt. In dieser Forschungsarbeit wird die Morphologie der Schaumstruktur anhand von systematischen lichtmikroskopischen Untersuchungen analysiert. Es wird ein reproduzierbares und gesamtheitliches Messkonzept angestrebt, um die Mechanismen, der durch die

Bewitterung hervorgerufenen Veränderungen, im Inneren der Schaumstruktur beschreiben zu können.

3.2 Versuchsprogramm

Das Versuchsprogramm ist auf Untersuchungen an wasserbasierten RBS ausgelegt. Innerhalb des Forschungsprojektes IGF 20470N (*Schaumann et al., 2022*) wurde eine wasserbasierte Richtrezeptur entwickelt. Mit der Richtrezeptur wird das Ziel verfolgt, möglichst allgemein die Einflüsse der Bewitterung auf wasserbasierte RBS untersuchen zu können. Die Richtrezeptur wurde in Zusammenarbeit mit Beschichtungsherstellern entwickelt. Dadurch kann durch einen limitierten Versuchsumfang eine verallgemeinerte Aussage zu den Mechanismen bei wasserbasierten RBS abgeleitet werden. Es können generelle Aussagen zu dem Produkttyp getroffen werden und die Schlussfolgerungen sind nicht auf ein spezielles Produkt begrenzt. Die Zusammensetzung der Rezeptur ist in Tabelle 3.1 dokumentiert. Neben den Hauptbestandteilen APP, PER und MEL im Verhältnis 2,8:1:1 enthält die wasserbasierte Richtrezeptur Titandioxid, ein wasserbasiertes Bindemittel (Vinylacetat), einen Füllstoff sowie Additive, die für die Verarbeitbarkeit, die Vernetzung sowie die Viskosität hinzugefügt werden. Es wird davon ausgegangen, dass kommerzielle Produkte in Hinblick auf die thermische Schutzwirkung optimiert werden, indem weitere Füllstoffe und Additive enthalten sind sowie die Stöchiometrie feiner abgestimmt ist. Somit wird die Hypothese aufgestellt, dass kommerzielle Produkte eine mindestens genauso gute Leistungsfähigkeit im Brandfall wie die Richtrezeptur aufweisen. Mit dem Stand der Technik der Bestandteile von RBS in Kapitel 2.1.3 werden die verwendeten Bestandteile in der entwickelten wasserbasierten Richtrezeptur bestätigt.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der wasserbasierten Richtrezeptur

Bestandteil	Menge in %
Ammoniumpolyphosphat (Phase II)	27,25
Pentaerythrit	9,75
Melamin	9,75
Titandioxid	11,65
Bindemittel (Dispersion + Wasser)	36,9 (19,45 + 17,45)
Füllstoff	1,95
Netzmittel, rheologisches Additiv, Filmbildehilfsmittel, Oberflächenadditiv	2,75

Des Weiteren wird ein kommerzielles, wasserbasiertes RBS in das Versuchsprogramm aufgenommen. Ergänzend zu den durchgeführten Versuchen im Forschungsprojekt IGF 20470N

(*Schaumann et al., 2022*) mit der Richtrezeptur werden in dieser Dissertation erstmals systematische Untersuchungen mit einem kommerziellen RBS präsentiert. Die Untersuchungen dienen der Überprüfung der Erkenntnisse, die an der entwickelten Richtrezeptur gesammelt wurden. Die Übertragbarkeit der Erkenntnisse der Versuche mit der wasserbasierten Richtrezeptur auf das bestehende kommerzielle Produkt wird analysiert.

Die Bewitterung der Probekörper mit den beiden RBS erfolgte gemäß Typ Z_1 der *EAD 350402-00-1106 (2017)*. Wasserbasierte Systeme werden in der Regel im Innenbereich angewendet und die Bewitterung nach Typ Z_1 stellt mit der hohen Luftfeuchte die stärkste Beanspruchung dar. Aus den Untersuchungen der Literatur in Kapitel 2.3 wird deutlich, dass die Feuchtigkeit der entscheidende Parameter für die Degradation von wasserbasierten RBS ist. Weiterhin wurde auf die Verwendung eines zusätzlichen Decklacks verzichtet, da die Auswirkungen der Bewitterung sowie die ablaufenden Mechanismen innerhalb des RBS untersucht werden sollten. Unter anderem *Wang, L.L. et al. (2020)* und *Xu et al. (2018)* konnten die schützende Wirkung eines Decklacks in experimentellen Untersuchungen zeigen. Ein Decklack kann den degradierenden Einfluss der Bewitterung auf die Beschichtung signifikant mindern.

Um den Einfluss der Bewitterung und die ablaufenden Mechanismen im Detail zu untersuchen, wurde der in *EAD 350402-00-1106 (2017)* definierte Zyklus für den Typ Z_1 mehrfach wiederholt. Das heißt, dass der Zyklus dreifach (63 Tage) sowie sechsfach (128 Tage) angewendet und somit die Beanspruchung für das wasserbasierte RBS signifikant erhöht wurde. Das Vorgehen wurde ebenfalls in Untersuchungen von beispielsweise *Wang, L.L. et al. (2013a)* und *Thewes (2016)* angewandt. Von Produktherstellern wurde diese Vorgehensweise neben weiteren Maßnahmen in Zulassungsverfahren verwendet, um nach *EAD 350402-00-1106 (2017)* eine Nutzungsdauer von 25 Jahren für RBS bewittert nach Typ Z_2 für den trockenen Innenraum nachzuweisen (*Rudolf Hensel GmbH, 2021*). Dabei beschränken sich die bisherigen Untersuchungen auf eine Anwendung des dreifachen beziehungsweise vierfachen Zyklus (*Wang, L.L. et al., 2013a*).

Die künstliche Bewitterung der Probekörper wurde in einer Klimakammer durchgeführt (Abbildung 3.1). Die Proben, die mit der wasserbasierten Richtrezeptur beschichtet wurden, wurden bei der BAM und das kommerzielle Produkt bei einem Beschichtungshersteller bewittert. Damit keine Feuchtigkeit während der Bewitterung zwischen die Stahlplatte und die Beschichtung eindringt und beispielsweise zum Unterrostn führt, wurden die Kantenflächen der beschichteten Platten vor der Bewitterung mit einem Kantenschutz, d.h. einer Abdichtungsmasse, versiegelt. Die Notwendigkeit der Abdichtung der Kanten wurde von den Beschichtungsherstellern bestätigt und entspricht dem üblichen Vorgehen bei Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit gemäß *EAD 350402-00-1106 (2017)*. Bei realen Bauteilen treten solche Kantenflächen nicht auf. In Vorversuchen wurde der Einfluss des

applizierten Kantenschutzes auf das thermische Verhalten des RBS im Brandfall untersucht. Ein Vergleich der thermischen Schutzwirkung im Brandversuch von Proben mit und ohne Kantenschutz zeigte, dass der Kantenschutz zu keiner negativen Beeinflussung der Leistungsfähigkeit führt.

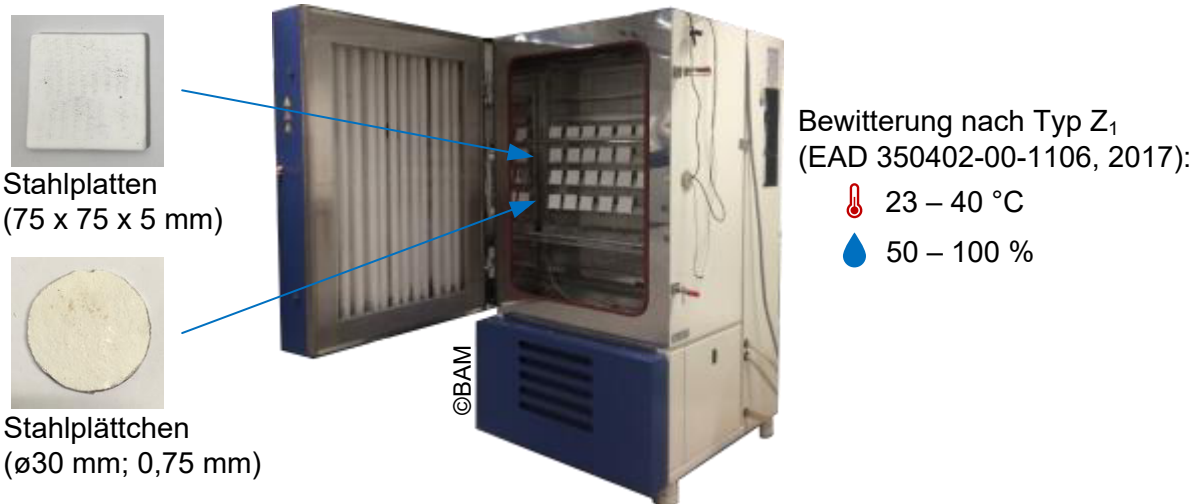


Abbildung 3.1: Übersicht zur Bewitterung der Proben in der Klimakammer

Tabelle 3.2: Übersicht über das experimentelle Versuchsprogramm

Bewitterungsstufe		Erwärmungsversuche (75 x 75 x 5 mm) TSD = 1 mm		Expansionsversuche (Ø 30 mm) TSD = 0,5 mm		TG-DSC-Analyse (10 K/ min) m ≈ 10 mg	
Bezeichnung	Tage	Richtrez.	Kommerz.	Richtrez.	Kommerz.	Richtrez.	Kommerz.
INI	0	2	2	3	4	2	-
1 x Z ₁	21	4	4	3	4	2	-
3 x Z ₁	63	4	4	3	4	2	-
6 x Z ₁	128	4	4	4	4	2	-

Es wurden kleinskalige runde Probekörper (S235, Ø 30 mm, $t_{SP} = 0,75$ mm) mit einer Trockenschichtdicke (TSD) von 0,5 mm beschichtet und bewittert. Mit diesen Probekörpern wurden Brandversuche mit dem Ziel, den Expansionsfaktor in einer digitalen Bildanalyse zu ermitteln, durchgeführt (siehe Kapitel 3.5). Die Probekörpergeometrie wurde dabei durch den Versuchsaufbau vorgegeben. Weiterhin wurden Stahlplatten der Abmessungen 75 x 75 x 5 mm mit einer TSD von 1 mm beschichtet und bewittert. Zusätzlich wurden die Stahlplatten mit einer Grundierung von ca. 60 µm beschichtet, um die Haftung der Beschichtung auf der Stahlplatte sowie den Korrosionsschutz sicherzustellen. Diese Probekörper wurden anschließend in Brandversuchen (Erwärmungsversuche in Kapitel 3.6) getestet, um die thermische Schutzwirkung des RBS zu beurteilen. Die Applikation der Beschichtung sowie der Grundierung wurde von geschultem

Fachpersonal seitens der Beschichtungshersteller durchgeführt. Ein Überblick über das experimentelle Versuchsprogramm ist in Tabelle 3.2 gegeben. Neben den Erwärmungs- und Expansionsversuchen wurden zusätzlich thermoanalytische Verfahren bei Proben der wasserbasierten Richtrezeptur angewandt.

Im Rahmen des Forschungsprojektes IGF 20470 N (*Schaumann et al., 2022*) wurde von dem Autor ein zusätzliches Versuchsprogramm an einer epoxidharzbasierten Richtrezeptur durchgeführt. Dabei hat die wiederholte Bewitterung der Beschichtung gemäß Typ X des *EAD 350402-00-1106 (2017)* zu keiner signifikanten Degradation des RBS geführt. Aus diesem Grund werden die Versuche nicht in diese Arbeit aufgenommen. Für weitere Informationen wird auf den Forschungsbericht (*Schaumann et al., 2022*) verwiesen.

3.3 Optische Oberflächenanalysen

3.3.1 Allgemeines

In diesem Kapitel folgt eine optische Analyse der Probekörper nach der Bewitterung. Die Oberfläche der auf Stahlplatten applizierten Beschichtungen wird bewertet. Es werden optisch mit dem bloßen Auge beobachtete Veränderungen infolge der Bewitterung festgehalten. Darüber hinaus wird die Oberfläche sowohl in lichtmikroskopischen Untersuchungen als auch in optischen Oberflächenuntersuchungen mit einem 3D-Profilometer analysiert. Eine mögliche Korrelation der Oberflächenbeschaffenheit sowie der Veränderungen an der Oberfläche infolge der Bewitterung mit der thermischen Schutzwirkung der RBS wird in Analysen in Kapitel 3.8 überprüft.

3.3.2 Erscheinungsbild nach der Bewitterung



Abbildung 3.2: Aussehen der Oberfläche der Probekörper beschichtet mit der wasserbasierten Richtrezeptur nach der Bewitterung (Anmerkung: Eine repräsentative Probe ist je Bewitterungsstufe dargestellt. Verfärbungen der Probekörper sind auf Verunreinigungen durch die Handhabung zurückzuführen.)

Das Aussehen der Probekörperoberfläche wird durch die Bewitterung verändert. Bei den untersuchten wasserbasierten Systemen kommt es bei der Bewitterung, bestehend aus der

Variation der Temperatur sowie der Luftfeuchte, zu keinen Farbveränderungen. Diese optische Beobachtung wurde in *Schaumann et al. (2022)* mit Messungen des Farbspektrums belegt. Die Oberfläche verändert sich allerdings mit zunehmender Bewitterungsdauer. Es entstehen zunehmend mehr Risse, Poren und Abplatzungen (vgl. Abbildung 3.2). In Abbildung 3.3 ist eine Detailbetrachtung von einem Probekörper mit der Richtrezeptur nach der Bewitterung gemäß $6 \times Z_1$ zu sehen. Die Oberfläche ist von starken Aufplatzungen und Rissen geprägt. Die Aufplatzungen und das Quellen der Beschichtung infolge der Feuchtigkeit sind ebenfalls in der Seitenansicht zu sehen.



Abbildung 3.3: Detailbetrachtung eines ausgewählten Probekörpers beschichtet mit der wasserbasierten Richtrezeptur nach der Bewitterung gemäß $6 \times Z_1$

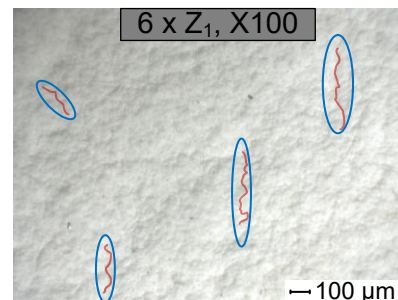


Abbildung 3.4: Mikroskopaufnahme bei 100x Vergrößerung eines Probekörpers beschichtet mit der wasserbasierten Richtrezeptur nach der Bewitterung nach $6 \times Z_1$ (Anmerkung: Feine Risse sind nachgezeichnet.)

In Abbildung 3.4 ist zudem eine Detailbetrachtung der Oberfläche einer nach $6 \times Z_1$ bewitterten Probe bei 100-facher Vergrößerung unter dem Lichtmikroskop zu sehen. Es ist eine raue Oberfläche erkennbar. Des Weiteren sind feine Risse (in Abbildung 3.4 in Rot nachgezeichnet), die mit dem Auge nicht wahrnehmbar sind, sichtbar. Die Ausprägung der feinen Rissbildung konnte bei den Probekörpern, die kürzer bewittert wurden, nicht festgestellt werden. Die Oberfläche ist mit zunehmender Bewitterungsdauer nicht nur von Makrorissen und Aufplatzungen, sondern auch feinen Mikrorissen geprägt. Die Beobachtung wird durch die Abbildung 3.5 gestützt. Es sind Mikroskopaufnahmen einer beschichteten Probe nach der Bewitterung gemäß $6 \times Z_1$ zu sehen. In Abbildung 3.5 b) ist eine Aufnahme der Probe bei fünffacher Vergrößerung dargestellt. In den anderen Aufnahmen (Abbildung 3.5 a) + c) - f)) sind jeweils beispielhafte Details mit unterschiedlichen Charakteristika bei 50-facher Vergrößerung dargestellt. Zunächst sind rotumrahmt in a) und d) runde Löcher und Verfärbungen zu sehen. An die Löcher, bei denen unterliegende Schichten des RBS zu sehen sind, grenzen zudem Risse an. In den orangemarkierten Details in c) sind großflächige Aufplatzungen und große Risse, die bereits optisch mit dem Auge zu erkennen sind, zu sehen. Wie in Abbildung 3.3 erkennbar, sind die großflächigen Aufplatzungen auch in der Seitenansicht sichtbar. In Abbildung 3.5 e) und f) sind zunächst bei der Betrachtung mit dem bloßen Auge unauffällige Stellen gekennzeichnet. Bei detaillierter Betrachtung fällt bei den blauen Markierungen in e) jedoch auf, dass dort ebenfalls feine Risse erkennbar sind. In der grün umrahmten

Aufnahme in Abbildung 3.5 f) ist ein Bereich gezeigt, der keine Auffälligkeiten beinhaltet. Die beschriebenen Beobachtungen wurden durch die Untersuchungen an dem kommerziellen, wasserbasierten RBS bestätigt. Mit zunehmender Bewitterungsdauer haben sich feine Risse an der Oberfläche ausgebildet. Nach *Schulz (2007)* kann die einwirkende Feuchtigkeit durch das Quellen und Schwinden der Beschichtung zur Rissbildung führen. Außerdem kann die Hydrolyse des Polymers zu einem Molekülabbau führen. Die Migration von essenziellen Bestandteilen des RBS an die Oberfläche, die in vielen Untersuchungen, wie beispielsweise *Wang, G. & Yang, J. (2011)* und *Jimenez et al. (2013)* beschrieben wird, kann die Folge einer degradierten Oberflächenstruktur sein.

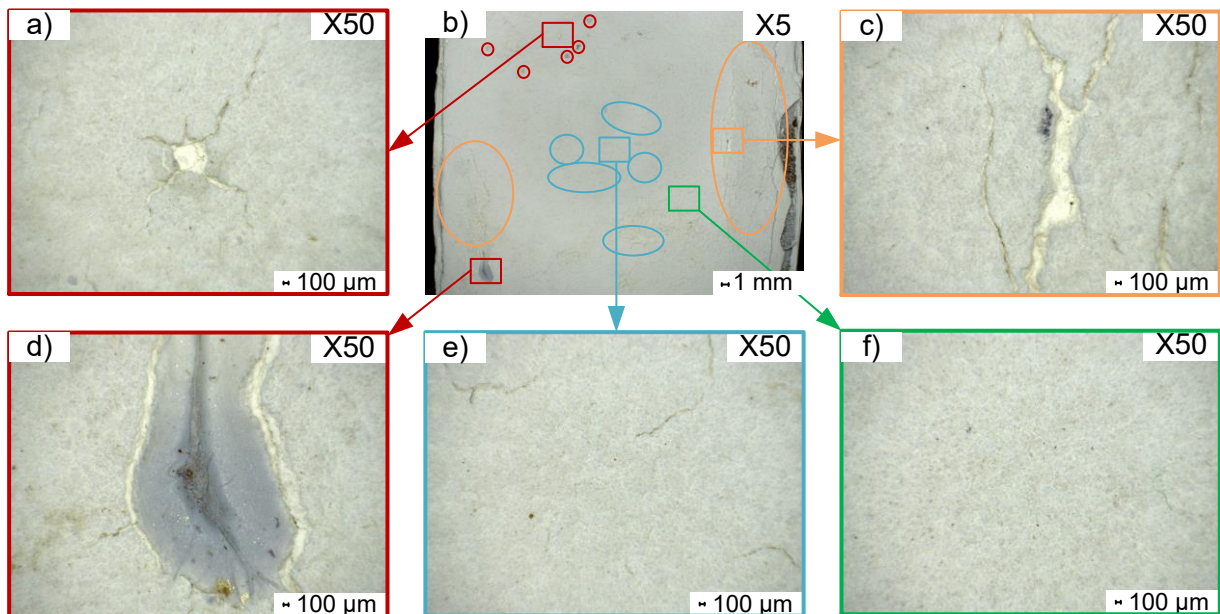


Abbildung 3.5: Mikroskopaufnahmen eines Probekörpers beschichtet mit der wasserbasierten Richtrezeptur nach der Bewitterung gemäß $6 \times Z_1$ – b) Übersichtsbild bei 5-facher Vergrößerung, a) + c) - f) Detailaufnahmen bei 50-facher Vergrößerung (Anmerkungen: a) + d) Runde Poren und Verfärbungen; c) Offensichtliche großflächige Risse und Aufplatzungen; e) Feine Risse; f) keine Auffälligkeiten)

3.3.3 Schliffbilder bewitterter RBS

Dass die Zunahme der Trockenschichtdicke durch das Quellen und Schwinden der Schicht sowie die Bildung von zusätzlichen Hohlräumen auf Mikroebene begründet ist, ist anhand der Schliffbilder in Abbildung 3.6 erkennen. Die Bilder zeigen Schliffe durch die Beschichtung nach der Bewitterung bei 300-facher Vergrößerung unter dem Mikroskop. Mit zunehmender Bewitterungsdauer bilden sich durch das Quellen und Schwinden Hohlräume. Die Zunahme der TSD ist demnach nicht durch eine Delamination der Beschichtung von der Stahlplatte begründet. Bei dem Schliff durch die $6 \times Z_1$ bewitterte Probe fällt ein Hohlraum von ca. $80 \mu\text{m}$ auf (in Abbildung 3.6 mit einem roten Kreis gekennzeichnet). Insgesamt ist durch die Schliffbilder zu erkennen, dass der Einfluss der

Bewitterung nicht nur auf eine oberflächennahe Schicht beschränkt ist. Die Bewitterung beeinflusst die gesamte Schichthöhe.

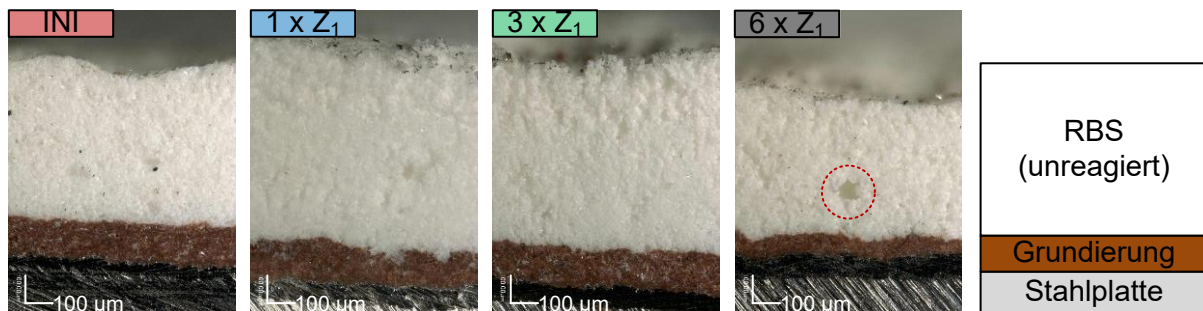


Abbildung 3.6: Schliffbilder durch die bewitterte Schicht des RBS senkrecht zur Stahlplatte für die unterschiedlichen Bewitterungsstufen bei 300-facher Vergrößerung (Anmerkung: Unterschiedliche Schichtdicken sind durch die große Vergrößerung und die kleinen Ausschnitte zu begründen.)

3.3.4 Oberflächenanalyse der bewitterten Proben

Allgemeines

Die optischen Veränderungen der Oberfläche nach der Bewitterung wurden in Kapitel 3.3.2 dargestellt. Da es sich um subjektive Beobachtungen handelt, wird in diesem Kapitel eine Analyse auf Basis von objektiven Messungen durchgeführt. Es soll in später folgenden Analysen untersucht werden, ob eine Korrelation zwischen der bewitterten Oberfläche und der thermischen Schutzwirkung in den Brandversuchen hergestellt werden kann. Mit Hilfe von objektiven Messmethoden bei bewitterten Proben kann eventuell ein Rückschluss auf die Wirksamkeit applizierter Beschichtungen geschlossen werden.

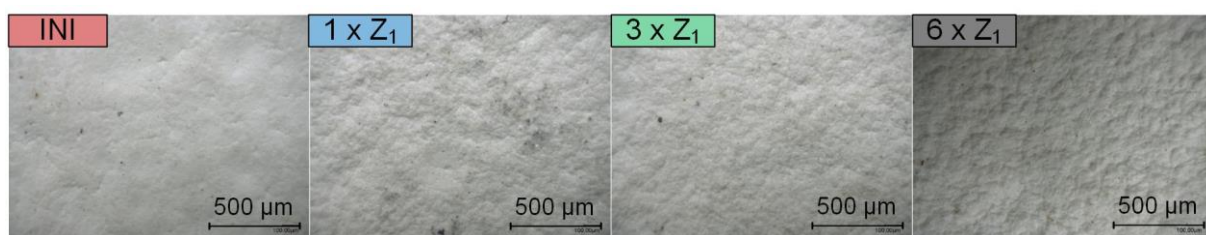


Abbildung 3.7: Mikroskopische Aufnahmen der bewitterten Oberfläche je Bewitterungsstufe vor dem Brandversuch bei einer 100-fachen Vergrößerung

Nach Schulz (2007) kommt es beim vorwiegenden Abbau von Pigmenten eines Polymerwerkstoffes zu einer Rauheitszunahme. Zudem wird die Migration von APP, PER oder MEL sowie das Auswaschen dieser Bestandteile in der Literatur als Hauptmechanismus für die Degradation von RBS infolge Bewitterungseinflüssen verantwortlich gemacht (u.a. Wang, J. & Zhao, M. (2020); Wang, L.L. et al. (2020)). In Abbildung 3.7 sind mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von je

einem repräsentativen Probekörper je Bewitterungsstufe bei 100-facher Vergrößerung dargestellt. Die Oberfläche der Beschichtung wird durch den Einfluss der Bewitterung sukzessiv rauer.

In diesem Kapitel wird anhand von zerstörungsfreien Analysen mithilfe eines 3D-Profilometers die Rauheit der Oberfläche gemessen. Es wird sowohl die Linienrauheit als auch die Oberflächenrauheit ermittelt.

Vorgehensweise bei der Analyse

Für die Untersuchungen werden die beschichteten Stahlplatten (75 x 75 x 5 mm) mit dem kommerziellen, wasserbasierten RBS verwendet, die für die Erwärmungsversuche vorgesehen sind. Für die zerstörungsfreie Messung der Rauheit wird das 3D-Profilometer VR3200 der Firma Keyence verwendet. Dabei wird die Oberfläche bei 25-facher Vergrößerung aufgenommen. Eine Sensitivitätsstudie hat gezeigt, dass eine Erhöhung der Vergrößerung zu keiner Erhöhung der Genauigkeit führt. Das 3D-Profilometer wendet das Lichtschnittverfahren als Messprinzip an. Vom Senderobjektiv wird ein Lichtstreifenmuster ausgegeben und von der Oberfläche des Messobjektes reflektiert. Das reflektierte Licht fällt auf das Empfängerobjektiv, wo die Erhebungen und Vertiefungen zu Verschiebungen der Lichtstreifen führen. Mittels Triangulation kann anhand der Verschiebungen die Höhe des Messobjektes ermittelt werden. In Abbildung 3.8 ist eine schematische Darstellung der durchgeführten Untersuchungen zu sehen. Mit dem 3D-Profilometer wurde sowohl eine Linien- als auch eine Oberflächenrauheit gemessen. Die Linienrauheit R_a ist der arithmetische Mittelwert der Profilordinate nach *DIN EN ISO 4287 (2010)* und der Parameter S_a für die Oberflächenrauheit die mittlere arithmetische Höhe der skalenbegrenzten Oberfläche nach *DIN EN ISO 25178-2 (2012)*. Bei der Ermittlung der Linienrauheit wurden jeweils acht Linien der Länge 60 mm ausgewertet. Der Randbereich, in dem der für die Bewitterung applizierte Kantenschutz vorliegt, wurde nicht in den Messbereich aufgenommen. Die Gleichung zur Ermittlung der Linienrauheit wird ebenfalls in Abbildung 3.8 angegeben. Für die Ermittlung der Oberflächenrauheit muss eine Fläche definiert werden. Auch hierbei wurde ein Bereich von 60 x 60 mm gewählt und der Randbereich aus den Messungen ausgeschlossen (siehe Abbildung 3.8).

Entscheidend bei der Vermessung der Oberfläche ist das in Tabelle 3.3 dargestellte Ordnungssystem für die Gestaltabweichungen nach *DIN 4760 (1982)*. Das Oberflächenprofil wird in sechs Ordnungen unterteilt. Dabei stellt die Rauheit lediglich die Ordnungen drei bis fünf dar. Die Form sowie die Welligkeit der Oberfläche gehören ebenfalls zu dem Primärprofil, welches mit dem 3D-Profilometer aufgenommen wird. Das Ordnungssystem wird nach *DIN EN ISO 4287 (2010)* in Abhängigkeit der Wellenlänge dargestellt. Die veranschaulichte Darstellung der Rauheit, der

Welligkeit sowie der Form ist in Abbildung 3.9 a) zu sehen. Es wird deutlich, dass für die Messung des Rauheitsprofils die Form sowie die Welligkeit herausgefiltert werden müssen. Für die Linienrauheit ist die Rauheit zwischen den Wellenlängen λ_s und λ_c definiert (*DIN EN ISO 4287, 2010*). Analog wird in *DIN EN ISO 25178-2 (2012)* die S-L-Oberfläche, begrenzt durch den S- bzw. L-Filter für die Oberflächenrauheit definiert. In Abbildung 3.9 b) ist das gesamte Primärprofil sowie getrennt die Form und Welligkeit sowie die Rauheit schematisch dargestellt. Grobe Gestaltabweichungen durch die Applikation der Beschichtung werden durch das Filtern der Form und Welligkeiten eliminiert. In der Oberflächenanalyse wird sowohl die Linien- als auch die Oberflächenrauheit ermittelt, um eine Überprüfung der Filterung der Form sowie der Welligkeit vornehmen zu können.

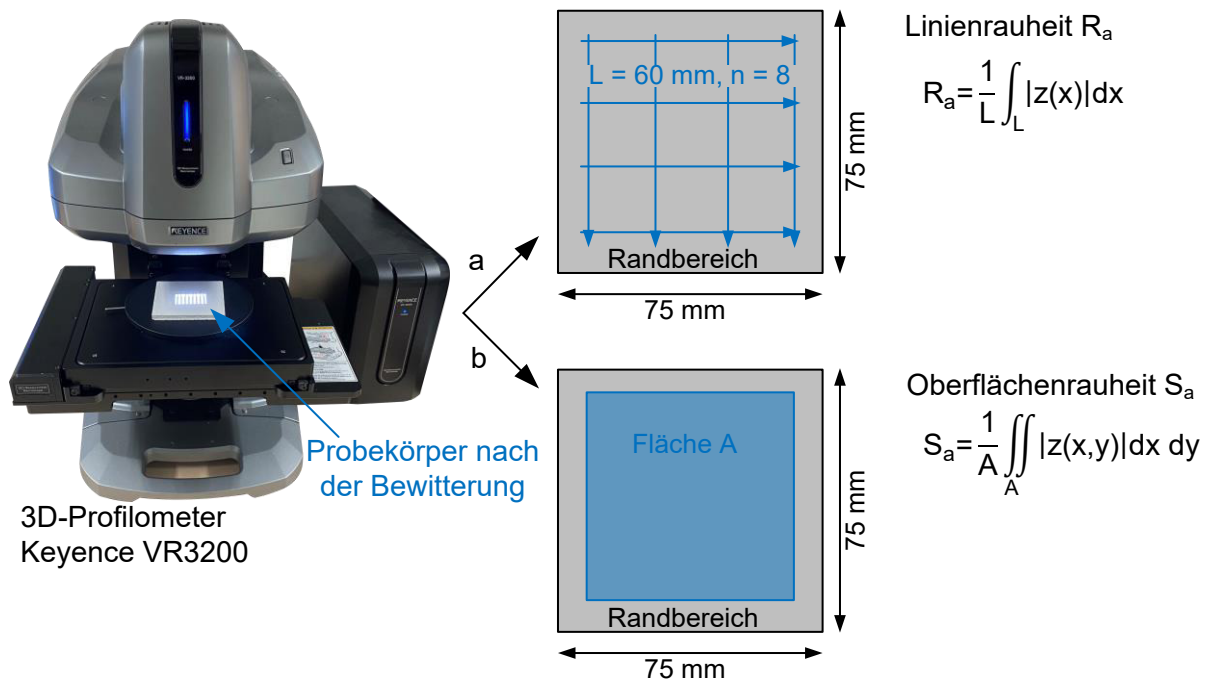


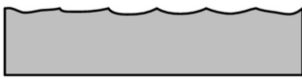

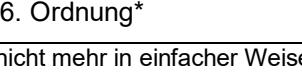


Abbildung 3.8: Schema für die Messung der Linien- sowie Oberflächenrauheit der Probekörper

Für die Ermittlung der Rauheit wurde in den Untersuchungen ein Hochpassfilter zur Filterung der Form und der Welligkeit angewendet. Angelehnt an Abschätzungen nach *DIN EN ISO 25178-3 (2012)* wurde ein L-Filter von 2,5 mm für die Oberflächenrauheit sowie analog bei der Linienrauheit ein Filter für Wellenlängen größer als 2,5 mm (λ_c) definiert. Es wurde kein Tiefpassfilter (λ_c bzw. S-Filter) für eine zusätzliche Filterung der Mikrorauheit angewendet, da nach einer Abschätzung die vorhandenen Filter in der Auswertungssoftware des 3D-Profilometers zu groß sind und somit einen Teil der Rauheit herausfiltern würden. Mit der Filterung der Mikrorauheit wird ein Rauschen der Messwerte eliminiert. Die Anwendung eines Filters für die Eliminierung der Mikrorauheit wird aber nicht immer angewendet, sodass das Vorgehen dieser Analyse bestätigt wird.

Tabelle 3.3: Ordnungssystem für die Gestaltabweichungen nach DIN 4760 (1982)

Gestaltabweichung nach DIN 4760 (1982)		Beispiele
1. Ordnung: 	Form	Geradheits-, Ebenheits-, Rundheitsabweichungen
2. Ordnung: 	Welligkeit	Wellen
3. Ordnung: 	Rauheit	Rillen
4. Ordnung: 		Riefen, Schuppen, Kuppen
5. Ordnung* 		Gefügestruktur
6. Ordnung*		Gitteraufbau des Werkstoffes

*nicht mehr in einfacher Weise bildlich darstellbar

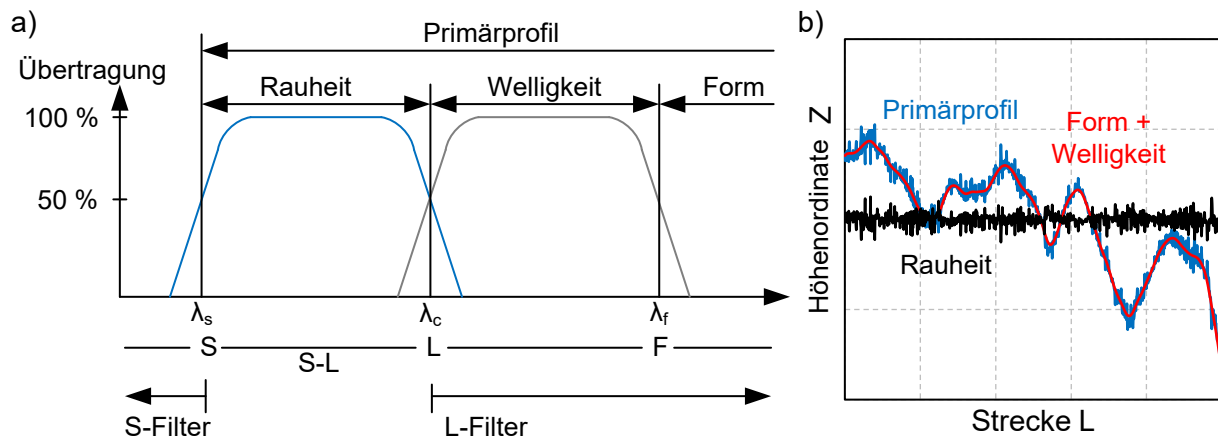


Abbildung 3.9: a) Schematische Darstellung der Wellenlängenbereiche für die Anteile des Primärprofils nach DIN EN ISO 4287 (2010) inklusive der Oberflächen(-filter) nach DIN EN ISO 25178-2 (2012), b) Beispielhafte Darstellung des Primärprofils, der Form und Welligkeit sowie der Rauheit

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Rauheitsmessungen der bewitterten Oberfläche von beschichteten Stahlplatten sind in Abbildung 3.10 dargestellt. In Abbildung 3.10 a) ist die aus acht Linien gemittelte Rauheit je Probekörper und in Abbildung 3.10 b) die gemessene Oberflächenrauheit dargestellt. Eine

Sensitivitätsstudie hat ergeben, dass eine größere Anzahl an Linien für die Linienrauheit keine Erhöhung der Genauigkeit der Rauheit ergibt. Beim Vergleich der Linien- und der Oberflächenrauheit fällt auf, dass sich die Absolutwerte leicht unterscheiden. Der Trend über die verschiedenen Bewitterungsstufen ist jedoch gleich. Für die bewitterten Proben kann anhand der Messungen mit dem 3D-Profilometer eine höhere Rauheit ermittelt werden. Die Riss- und Porenbildung auf der Oberfläche infolge der Bewitterung kann nachgewiesen werden. Zur Einordnung der Werte kann der Vergleich mit der Rauheit einer gestrahlten Oberfläche (Sa 2 1/2) gezogen werden. Diese wird mit $65\ \mu\text{m}$ (Chico et al., 2004; Chico et al., 2005) bis $80\ \mu\text{m}$ (Zhang, T. et al., 2021) angegeben und ist damit deutlich größer als die hier ermittelten Rauheiten. Als wesentliche Erkenntnis ist festzuhalten, dass zwar ein Unterschied zwischen unbewitterten und bewitterten Proben jedoch kein Unterschied der Rauheit zwischen den verschiedenen Bewitterungsstufen gemessen werden konnte. Die optischen Beobachtungen (siehe Kapitel 3.3.2), bei denen mit zunehmender Bewitterungsdauer eine stetige Veränderung der Oberfläche festgestellt werden konnte, können nicht mit Messungen der Rauheit abgebildet werden.

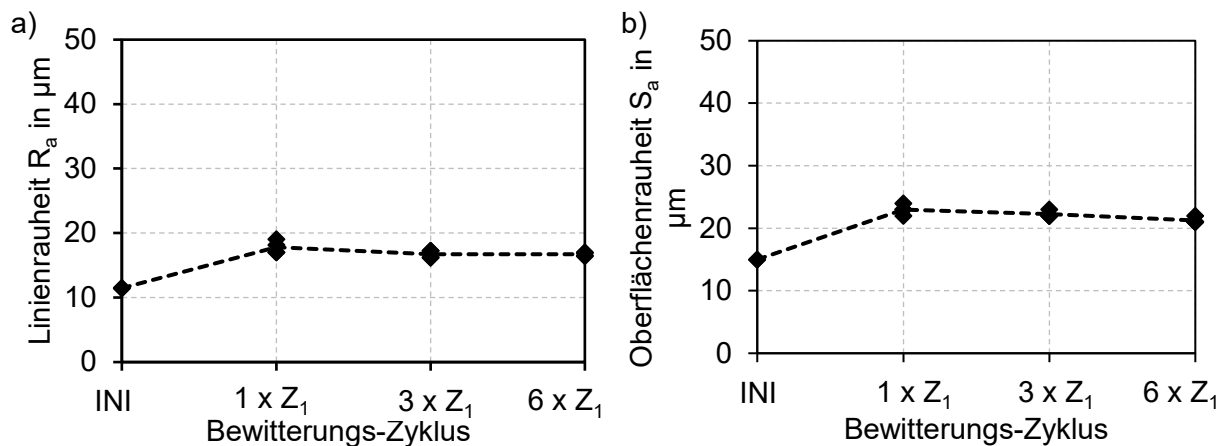


Abbildung 3.10: Messung der Linienrauheit (a) sowie der Oberflächenrauheit (b) anhand der Probekörper der Erwärmungsversuche mit dem kommerziellen, wasserbasierten RBS für die unterschiedlichen Bewitterungsstufen

3.4 Thermoanalytische Verfahren

3.4.1 Allgemeines

Nachdem das Versuchsprogramm sowie optische Beobachtungen an den bewitterten Probekörpern präsentiert wurden, folgen in diesem Unterkapitel Untersuchungen mittels thermoanalytischer Verfahren. Ziel der Untersuchungen ist es, die ablaufenden chemischen Reaktionen des Aufschäumens im Detail zu untersuchen und abzuschätzen, ob eine Bewertung des Einflusses der Bewitterung anhand von thermoanalytischen Verfahren möglich ist.

Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TG-Analyse) wird zur Ermittlung des temperaturabhängigen Massenverlustes verwendet (*DIN 51005, 2019*). Aus den Ergebnissen der Analyse kann die temperaturabhängige Rohdichte ermittelt werden. Das Verfahren ist nach *DIN 51006 (2005)* sowie nach *DIN EN ISO 11358-1 (2014)* normativ geregelt. Zudem ist in Anhang E des *EAD 350402-00-1106 (2017)* ein Verweis auf die Methode im Sinne der technischen Charakterisierung von Brandschutzbeschichtungen hinterlegt.

Die Thermogravimetrie beruht auf dem Prinzip, dass eine Probe kontinuierlich erwärmt und dabei dauerhaft einer Wägung unterzogen wird. Durch die zeitabhängige Wägung und konstante Temperaturbeanspruchung der Probe kann eine Korrelation zwischen den Messwerten hergestellt werden. Der temperaturabhängige Masseverlust wird ermittelt.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *Differential Scanning Calorimetry*) wird zur Analyse der Änderung der Wärmestromdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenzprobe verwendet, während diese einer Temperaturänderung unterworfen werden (*DIN 51005, 2019*). Anhand der Ergebnisse der DSC-Analyse kann die spezifische Wärmekapazität ermittelt werden. Das Verfahren ist nach *DIN 51007 (2019)* sowie nach *DIN EN ISO 11357-1 (2017)* normativ geregelt.

Die Materialprobe sowie die Referenzprobe werden der gleichen Temperaturbeanspruchung ausgesetzt. Durch die Messung der Wärmestromdifferenz können Rückschlüsse auf die Reaktions- und Verdampfungsenthalpie gezogen werden. Dabei sind thermische Materialveränderungen, die sich in endo- sowie exothermen Prozessen als Enthalpieänderung äußern, von entscheidender Bedeutung.

3.4.2 Versuchsaufbau und Probekörper

Für diese Arbeit wurden gekoppelte DSC-TG-Analysen mit dem Analysegerät NETZSCH STA 409 PC/PG vom Institut für anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. An dieser Stelle sei dem Institut für die kooperative Zusammenarbeit gedankt. Es wurden geschlossene Tiegel aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Probenmassen von ca. 8 mg in Pulverform verwendet (siehe Tabelle 3.4). Die geringen Massen sind dadurch begründet, dass ein Aufschäumen innerhalb des Tiegels sichergestellt werden muss. Der Referenztiegel bleibt ohne Inhalt. Für die Temperaturbeanspruchung wurde eine Heizrate von 10 K/min gewählt. Es wurden zwei Versuche je Bewitterungsstufe durchgeführt. Auf weiterführende Darstellungen inklusive Variation der Heizrate wird auf *Schaumann et al. (2022)* verwiesen. Die Versuche wurden im

Temperaturbereich von 20 °C bis 1000 °C (DIN 51006, 2005; DIN 51007, 2019) durchgeführt. Als Atmosphäre wurde synthetische Luft (80 % Ar & 20 % O₂) verwendet, da davon ausgegangen wird, dass die durch die Bewitterung hervorgerufenen Prozesse zunächst an der Oberfläche stattfinden und somit auch Sauerstoff aus der Atmosphäre für etwaige Reaktionen zur Verfügung steht. In Schaumann et al. (2022) wurden darüber hinaus Messungen bei einer inerten Atmosphäre aus Stickstoff mit der wasserbasierten Richtrezeptur und ihren unterschiedlichen Bewitterungsstufen durchgeführt.

3.4.3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die wasserbasierte Richtrezeptur dargestellt und analysiert. In Abbildung 3.11 a) ist das Ergebnis der TG-Analyse für eine Heizrate von 10 K/min dargestellt. Aus Übersichtlichkeitsgründen wird in der gesamten Abbildung 3.11 lediglich eine Messung je Bewitterungsstufe dargestellt. Die Ergebnisse der Wiederholungsmessung sind in Abbildung A.1 im Anhang A.1 dargestellt und reproduzieren die Ergebnisse der Erstmessungen in hohem Maße.

In Abbildung 3.11 a) ist der temperaturabhängige Masseverlust für die unterschiedlichen Bewitterungsstufen zu erkennen. Anhand dieses Diagramms sind die verschiedenen Reaktionsschritte erkennbar. Generell können zwei Abbaustufen definiert werden. Ab einer Temperatur von 250 °C bis 300 °C beginnt der Aufschäumprozess. Damit verbunden ist eine Reduktion der Masse bei einer Temperatur von 400 °C, bezogen auf den Ausgangszustand, auf ca. 60 % zu erkennen. In diese Abbaustufe ist die Hauptreaktion zwischen APP und PER sowie die Zersetzung von MEL einzuordnen. Es ist zudem zu erkennen, dass bei den bewitterten Proben bereits ab 100 °C ein Masseverlust zu verzeichnen ist. Dies ist mit der Verdampfung des während der Bewitterung aufgenommenen Wassers zu erklären. Das Wasser wird abgegeben und dies führt zu einem Masseverlust. Eine zweite Abbaustufe mit mehreren kleineren Masseverlusten ist zwischen 600 °C und 800 °C zu erkennen. In diesem Temperaturbereich findet zunächst die Zersetzung des Phosphates und anschließend die Oxidation des Kohlenstoffes statt. In dieser zweiten Abbaustufe liegt bereits eine vollständig aufgeschäumte Schaumstruktur vor.

Noch deutlicher werden die einzelnen Reaktionsschritte, die mit einem Masseverlust verbunden sind, wenn die Ableitung der Messdaten nach der Zeit betrachtet wird. Die Ableitungen der Kurven des Masseverlustes, auch DTG (engl. *Derivative Thermogravimetry*) genannt, sind in Abbildung 3.11 b) dargestellt. In Tabelle 3.4 werden die Temperaturen, bei denen Peaks in dem DTG-Signal auftreten, für alle Bewitterungsstufen zusätzlich systematisch zusammengefasst und in die folgende Analyse aufgenommen. In den DTG-Signalen und auch schon in dem Masseverlust in Abbildung 3.11 a) ist zu erkennen, dass bis 200 °C bei der initialen Probe keine signifikanten

Änderungen der Masse vorliegen. Bei den gealterten Proben ist jeweils ein Peak zwischen ca. 100 °C bis 120 °C zu erkennen, der auf eine Verdampfung von Wasser hindeutet (siehe auch Tabelle 3.4). Ein Unterschied zwischen den Bewitterungsstufen liegt nicht vor.

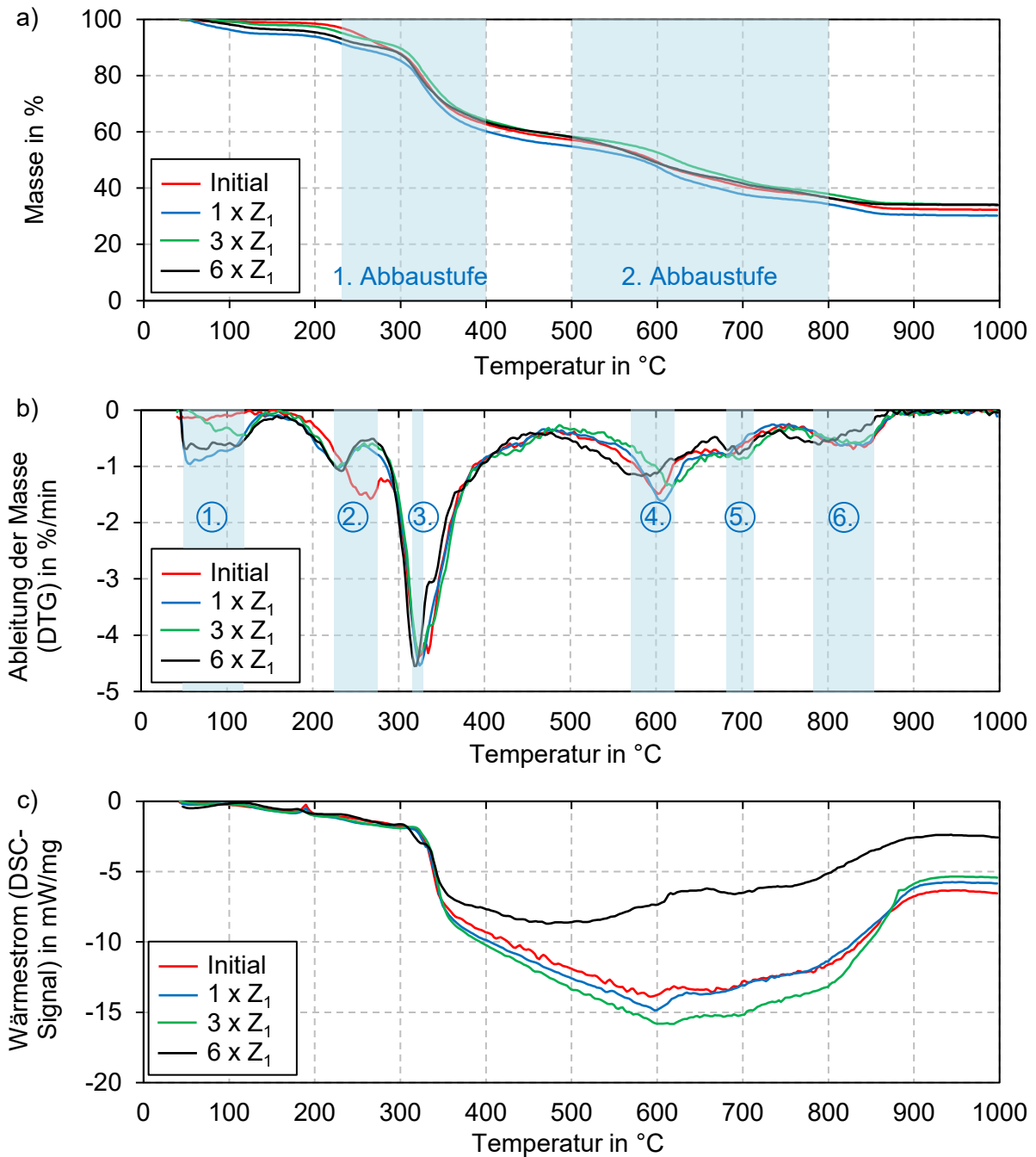


Abbildung 3.11: Darstellung der Ergebnisse der TG-DSC-Analysen für die wasserbasierte Richtrezeptur bei einer Heizrate von 10 K/min: a) Temperaturabhängige Masse, b) Ableitung der Masse über die Zeit, c) Gemessener Wärmestrom/ DSC-Signal (Anmerkung: Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird lediglich eine Messung je Bewitterungsstufe dargestellt.)

Ein nächster zweiter Peak ist bei den initialen Proben bei 250 °C bis 280 °C zu erkennen. Dieser ist bei den gealterten Proben in der Intensität geringer und liegt bereits bei Temperaturen von 220 °C bis 230 °C vor. Diese Veränderung deutet auf, durch die Bewitterung beeinflusste, Reaktionen hin und betrifft das Schmelzen der Bindemittelmatrix sowie Umwandlungen von APP, PER und MEL. Nach *Wang, J. et al. (2014b)* können diese Unterschiede auf einen Verlust von APP, PER und MEL in der Beschichtung hindeuten. Es kann festgehalten werden, dass die aufeinander abgestimmten Reaktionen der einzelnen Komponenten in diesem Temperaturbereich aufgrund der Verschiebung des Peaks zu geringeren Temperaturen durch Bewitterungsvorgänge voneinander abweichen können. Zu ähnlichen Erkenntnissen kamen *Daus et al. (2021)* in ihren gekoppelten TG-FTIR-Untersuchungen (siehe Abbildung 2.45).

Im Temperaturbereich von 310 °C bis 350 °C ist der größte, dritte Peak in dem DTG-Signal zu sehen. Dieser repräsentiert den Masseverlust durch das Aufschäumen des reaktiven Brandschutzsystems. Es sind keine Einflüsse der Bewitterung erkennbar. Weder in der Höhe des Peaks noch im Temperaturbereich liegen signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Bewitterungsstufen vor. Das Verhalten in dem Temperaturbereich ist in hohem Maß reproduzierbar.

In dem Temperaturbereich von 580 °C bis 840 °C sind bis zu drei Peaks unabhängig von dem Bewitterungszustand in dem DTG-Signal zu sehen. Diese Peaks bilden die Oxidations- und Dekompositionsprozesse bei erhöhten Temperaturen ab. Die Phosphatketten werden weiter zersetzt und Kohlenstoff wird ebenfalls zersetzt, was sich in dem Farbwechsel der Schaumstruktur von schwarz zu weiß widerspiegelt. Die Oxidationsprozesse können ablaufen, da synthetische Luft mit einem Sauerstoffanteil von 20 % als Atmosphäre in den Versuchen verwendet wurde. In den Untersuchungen an Proben mit der gleichen Richtrezeptur in *Schaumann et al. (2022)* bei einer Atmosphäre aus Stickstoff waren die Peaks nicht klar ausgebildet, da dort kein Sauerstoff aus der Atmosphäre zur Verfügung stand. Oberhalb von einer Temperatur von ca. 840 °C sind keine Veränderungen zu erkennen. Die Reaktionen sind bis zu dieser Temperatur abgeschlossen.

Die Ergebnisse der DSC-Analyse sind in Abbildung 3.11 c) dargestellt. Das Signal beschreibt die Wärmemenge, die von einem Milligramm der untersuchten Probe aufgenommen beziehungsweise abgegeben wird und misst somit das Wärmespeichervermögen der Probe. Der Schmelzvorgang ist unabhängig von der Bewitterungsstufe bei ca. 200 °C anhand des endothermen Peaks zu erkennen. Auch bis zum Beginn des Aufschäumvorgangs bei 310 °C bis 350 °C sind keine signifikanten Unterschiede in den Kurven zu sehen. Erst in den anschließenden Kurvenverläufen sind zwischen den einzelnen Bewitterungsstufen Unterschiede zu erkennen. Die Bewitterungsstufen 1 x Z₁ und 3 x Z₁ liegen nah an den Werten der Initialprobe, wohingegen das Signal der Bewitterungsstufe 6 x Z₁ davon signifikant abweicht. Die zwei Peaks liegen deutlich weiter auseinander und die

absoluten Werte des Signals sind deutlich geringer. Zudem wird der Maximalwert von -8,7 mW/mg bereits bei einer Temperatur von 475 °C erreicht und nicht erst bei 564 °C (-13,6 mW/mg) wie bei der initialen Probe. Möglicherweise wird bei dieser starken Bewitterung weniger Energie für die ablaufenden Reaktionen benötigt, da durch eine mögliche Reduktion der Bestandteile infolge der Bewitterung weniger Reaktionen ablaufen. Es ist darauf hinzuweisen, dass diese Auffälligkeit ebenfalls in den Wiederholungsmessungen (Abbildung A.1) zu beobachten ist.

Tabelle 3.4: Auswertung der Temperaturen der Zersetzungsstufen der wasserbasierten Richtrezeptur aus dem DTG-Signal je Bewitterungsstufe

Heizrate	Bewitterungsstufe	Probenmasse [mg]	Temperaturen der Zersetzungsstufen aus dem DTG-Signal [°C]					
			1.	2.	3.	4.	5.	6. Peak
10 K/min	Initial	8,2	-	267	325	602	685	829
		7,6	-	264	326	567	(668)	797
	1 x Z ₁	7,9	57	229	325	607	(685)	820
		8,5	105	(247)	323	567	(665)	799
	3 x Z ₁	7,7	115	229	322	619	704	832
		8,2	109	(243)	324	572	(663)	797
	6 x Z ₁	7,8	78	235	318	583	698	790
		8,1	108	(261)	317	607	(692)	791

Anmerkung: Temperaturen in Klammern (000) bedeuten, dass der Peak nicht klar ausgebildet, aber eine Veränderung im Signal festzustellen ist.

Die thermoanalytischen Untersuchungen sind wertvoll für die Wiedererkennung von Produkten. Sie können Hinweise auf die ablaufenden Reaktionen durch den Einfluss der Bewitterung liefern. Darüber hinaus ist es allerdings nicht möglich, direkte Rückschlüsse auf den Zustand einer bewitterten Probe aus den thermoanalytischen Untersuchungen zu schließen. Eine klare Auswirkung der zunehmend stärkeren Bewitterung kann anhand der thermischen Analysen nicht festgestellt werden. Welchen Einfluss die festgestellten Unterschiede auf die thermische Leistungsfähigkeit haben, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit analysiert.

3.5 Digitale Expansionsanalyse

3.5.1 Allgemeines

Die thermische Schutzwirkung von reaktiven Brandschutzsystemen wird durch das Aufschäumen sichergestellt. Das Expansionsverhalten ist mitentscheidend für die Leistungsfähigkeit des Systems im Brandfall. Für die Analyse des zeitlichen Verlaufs der Expansion hat sich in der Fachwelt inzwischen die digitale Expansionsanalyse etabliert (u.a. *Mesquita et al., 2009*;

Zhang, Y. et al., 2012; Tabeling, 2014; de Silva, 2017; Weisheim, 2022). Dabei wird die Probe während eines Brandversuches senkrecht zur Aufschäumrichtung mit einer Digitalkamera gefilmt. Nach dem Versuch kann der Expansionsvorgang über eine Bildanalyse (z.B. in MATLAB) ausgewertet werden. Dabei wird die Entwicklung der Höhe der Schaumschicht über den zeitlichen Verlauf betrachtet. Daraus kann der Expansionsfaktor in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt werden. In dieser Form werden die Ergebnisse z.B. in den Veröffentlichungen von Mesquita et al. (2009) und Zhang, Y. et al. (2012) dargestellt. Wird während der Versuche zusätzlich noch die Temperatur innerhalb der Schaumstruktur gemessen, also eine Materialtemperatur ermittelt, kann der Expansionsfaktor auch in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt werden. Der Vorteil ist hierbei, dass der temperaturabhängige Expansionsfaktor in dieser Form für weiterführende numerische Simulationen verwendet werden kann. Basierend auf dem von Tabeling (2014) entwickelten und von Weisheim (2022) weiterentwickelten Expansionsanalyseverfahren werden die Untersuchungen dieser Forschungsarbeit durchgeführt. Das Ziel ist die Ermittlung des temperaturabhängigen Expansionsfaktors. Der Einfluss der Bewitterung auf diesen Parameter soll analysiert werden.

3.5.2 Versuchsaufbau und Probekörper

Für die Versuche zur Expansionsanalyse werden runde, kleinmaßstäbliche Stahlplatten mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Dicke von 0,75 mm verwendet. Die Dicke der Stahlplatte wurde auf ein Minimum reduziert, sodass der Einfluss der thermischen Trägheit der Stahlplatte reduziert und das Expansionsverhalten einer homogenen Schicht der Brandschutzbeschichtung abgebildet wird. Dies ist wichtig, damit der Expansionsfaktor als Eingangswert für die numerischen Simulation in Kapitel 4 verwendet werden kann. Die TSD betrug vor der Bewitterung sowohl bei der wasserbasierten Richtrezeptur als auch der kommerziellen Beschichtung 500 µm. Die Begrenzung der TSD auf 500 µm war erforderlich, um den kompletten Aufschäumvorgang in der digitalen Expansionsanalyse zu erfassen. Zudem ist ein großer Temperaturgradient in dem Schaum nicht für die Ermittlung des temperaturabhängigen Expansionsfaktors geeignet.

Die Erwärmung der Probekörper erfolgt mittels eines Elektroofens LE 1/11 der Firma Nabertherm. Die Ofenkammer hat ein Fassungsvermögen von 1000 cm³ (1 Liter). Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Die standardmäßige Ofentür wurde dabei durch eine Vermiculiteplatte ersetzt. Dadurch ist es möglich, das Beobachtungsloch in der Tür flexibel zu gestalten und den gesamten Aufschäumvorgang mithilfe einer Kamera aufzunehmen. Die verwendete Endoskopkamera wird außerhalb des Ofens platziert, da diese nicht temperaturbeständig ist. Um eine Beschädigung der Kamera zu vermeiden, wird zusätzlich eine Druckluftkühlung in den Versuchsaufbau integriert. Der Luftstrom wurde so ausgerichtet, dass ausschließlich die Kamera gekühlt wurde und keine Beeinflussung der Temperaturentwicklung innerhalb der Ofenkammer

vorlag. Alternativ dazu kann auch eine hochtemperaturbeständige Kamera in den Versuchsaufbau integriert werden, wie beispielsweise in Untersuchungen von *Morys et al. (2017)*. Die Temperatureinwirkung innerhalb des Elektroofens wurde über eine multilineare Annäherung der ETK (*DIN 4102-2, 1977*) vorgegeben.

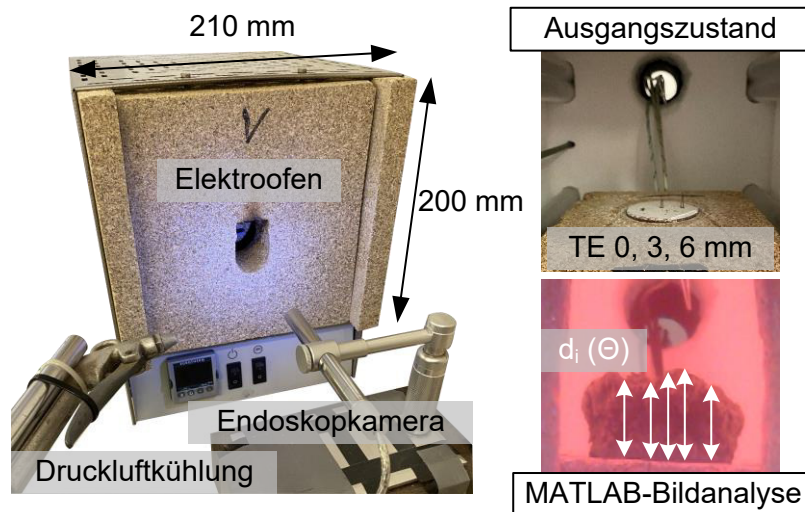


Abbildung 3.12: Versuchsaufbau zur Ermittlung des temperaturabhängigen Expansionsfaktors

Für die Ermittlung des Expansionsfaktors über die Temperatur ist es notwendig, die RBS-Temperatur zu messen. Dies geschieht über Thermoelemente in verschiedenen Höhen der zu erwartenden Schaumschicht. Es wurden nach der Bewitterung Löcher in die Stahlplatte gebohrt (\varnothing 2 mm) und hochtemperaturbeständige Mantelthermoelemente des Typs K (Drahtdurchmesser: 0,51 mm) von hinten durchgeführt. Die Thermoelemente wurden direkt auf der Oberfläche (0 mm) und in der Höhe von 3 mm bzw. 6 mm positioniert. Dass keine signifikante Beeinflussung aus der Anordnung der Bohrungen beziehungsweise der Thermoelemente vorliegt, wurde in einer Sensitivitätsstudie von *Weisheim (2022)* nachgewiesen. Der Probeeinbau ist in Abbildung 3.12 auf der rechten Seite oben zu sehen. Zur Messung der Brandraumtemperatur wurde zusätzlich ein Thermoelement durch die hintere Öffnung im Ofen oberhalb der Probe platziert.

Während des Versuchs wurde ein Video (avi-Format) mithilfe der Endoskopkamera mit einer Bildrate von fünf Bildern pro Sekunde aufgenommen. Nach dem Versuch wurden die Bilder aus dem Video extrahiert und mittels eines MATLAB-Tools, entwickelt von *Neggars (2022)*, analysiert. Mit Hilfe des Messtools können unter anderem Abstände gemessen werden. Die Aufschäumhöhe wurde zunächst in Abhängigkeit der Versuchszeit an fünf verschiedenen Stellen gemessen, das heißt, jeweils an der Position der Thermoelemente sowie am Minimal- und Maximalwert. Durch die gleichzeitige Messung der RBS-Temperatur kann die Korrelation zwischen der Zeit und der Temperatur innerhalb des reaktiven Brandschutzsystems hergestellt werden. Die RBS-Temperatur

entspricht dabei der mittleren Temperatur der Thermoelemente, die von der Schaumstruktur zum jeweiligen Zeitpunkt umgeben sind. Dadurch ist es möglich, den Expansionsfaktor auch über die Temperatur darzustellen und im späteren Verlauf als Eingabewert für numerische Simulationen zu verwenden.

Es wurden je Bewitterungsstufe und RBS vier Probekörper hergestellt, wobei aus unterschiedlichen technischen Gründen (Ausfall von Thermoelementen oder Kamera während des Versuchs) bei den Probekörpern mit der wasserbasierten Richtrezeptur nur Ergebnisse für drei Probekörper erzielt werden konnten (siehe Tabelle 3.2). Anhand der Tabelle 3.5 ist zu erkennen, dass die TSD infolge der Bewitterung zunimmt. Die TSD wurde vor dem Versuch an 13 Stellen der Probe mithilfe des Schichtdickengeräts QNix® 8500, welches auf dem Messprinzip der magnetischen Induktion bei Eisen- und Stahlsubstraten basiert, aufgenommen. Die Zunahme der TSD ist auf die Aufnahme von Wasser und eine damit verbundene Quellwirkung zurückzuführen.

3.5.3 Ergebnisse

In Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14 sind repräsentative Proben für jede Bewitterungsstufe sowohl für die wasserbasierte Richtrezeptur als auch für das kommerzielle, wasserbasierte RBS dargestellt. Zunächst ist festzuhalten, dass alle Proben aufgeschäumt sind und eine Schaumschicht ausgebildet haben. Die Schaumschicht ist bei allen Probekörpern nach einer Einwirkung von 30 Minuten gemäß ETK weiß. Das deutet auf eine abgeschlossene Pyrolyse hin. Das heißt, alle organischen Bestandteile sind zersetzt. Bei der Betrachtung der Proben, die dem dreifachen sowie sechsfachen Bewitterungs-Zyklus ausgesetzt waren, fällt auf, dass sich die Oberflächenstruktur von der unbewitterten bzw. der einfach bewitterten Probe unterscheiden. Die Oberfläche ist mit zunehmender Bewitterungsdauer nicht von vielen Blasen geprägt, sondern glatter ausgebildet. Zudem ist auffällig, dass die Proben mit der Richtrezeptur der Bewitterungsstufen $3 \times Z_1$ und $6 \times Z_1$ in lateraler Richtung geschrumpft sind. Die Ausbildung einer glatten, harten Oberfläche ist insbesondere bei der kommerziellen Beschichtung stark ausgeprägt. Dabei wurde während der Versuche die Beobachtung gemacht, dass das Aufschäumen von den seitlichen Rändern ausgegangen ist. Die Seitenflächen der Beschichtung werden während der Bewitterung in der Klimakammer vor der direkten Bewitterung geschützt, damit keine Feuchtigkeit zwischen die Stahlplatte und die Beschichtung kommt. Die Bewitterung soll nur auf die Oberfläche der Probe aufgebracht werden. Dies scheint bei dem kommerziellen RBS dafür verantwortlich gewesen zu sein, dass das Aufschäumen von den Rändern ausgegangen ist. Der Effekt ist durch die kleinskaligen Proben besonders ausgeprägt. Zudem ist auffällig, dass bei dem kommerziellen RBS nicht immer alle Thermoelemente zugeschäumt sind. Für die Ermittlung des Expansionsfaktors in der Bildanalyse werden ausschließlich die zugeschäumten Thermoelemente verwendet, da die

Materialtemperatur des RBS ermittelt werden soll. Die Beobachtungen der Expansionsversuche werden vor dem Hintergrund der Ergebnisse der Erwärmungsversuche an beschichteten Stahlplatten mit den Abmessungen 75 x 75 x 5 mm erneut in Kapitel 3.8 aufgenommen und diskutiert.

Der Expansionsfaktor wird mittels der digitalen Bildanalyse ermittelt. Die Versuche wurden für eine 30-minütige Beanspruchung gemäß ETK durchgeführt. Das heißt, dass am Ende der Versuche eine RBS-Temperatur von zirka 840 °C gemessen wurde. Aus den Daten der TG-DSC-Analyse für die Richtrezeptur lässt sich schlussfolgern, dass oberhalb dieser Temperatur keine weiteren Umwandlungsprozesse mehr stattfinden (siehe Abbildung 3.11). Daher wurde der letzte gemessene Expansionsfaktor bis zu einer Temperatur von 1000 °C als konstant angenommen. In Abbildung 3.16 sind die je Bewitterungsstufe gemittelten Expansionsfaktoren für die wasserbasierte Richtrezeptur (a) und das kommerzielle, wasserbasierte RBS (b) dargestellt. Die Verläufe der Expansionsfaktoren der einzelnen Versuche sind im Anhang (Abbildung A.2 und Abbildung A.3) beigefügt. Die Kurven der jeweiligen Bewitterungsstufen zeigen eine gute Reproduzierbarkeit.



Abbildung 3.13: Übersicht über repräsentative Probekörper der Expansionsversuche mit der wasserbasierten Richtrezeptur (RR) nach dem Brandversuch

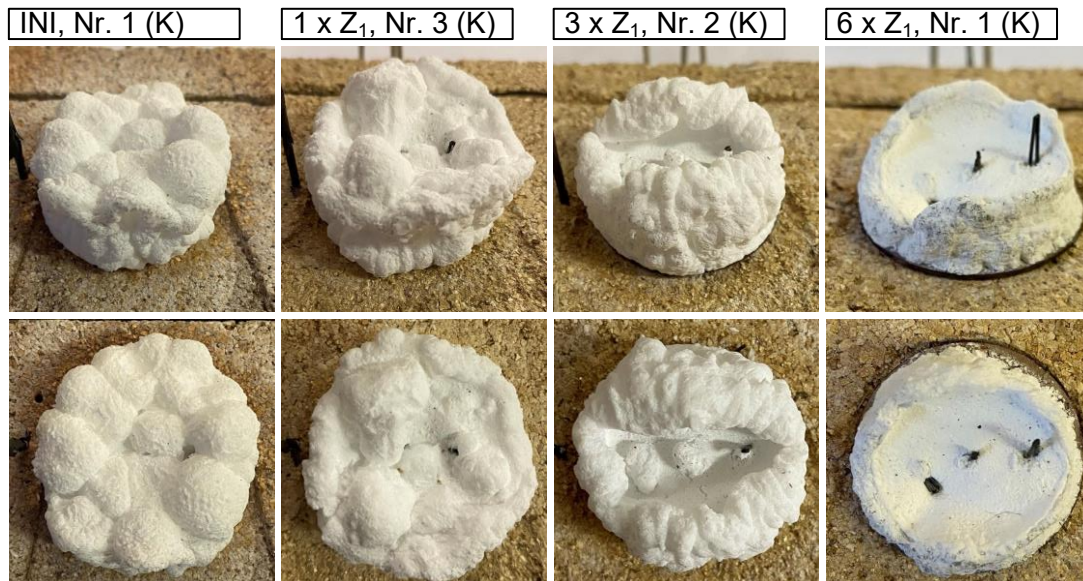


Abbildung 3.14: Übersicht über repräsentative Probekörper der Expansionsversuche mit dem kommerziellen, wasserbasierten RBS (K) nach dem Brandversuch

Ein wichtiger Punkt bei der Auswertung der Expansionsfaktoren ist die Definition der TSD, die als Referenzwert d_0 verwendet wird. Die Formel für den Expansionsfaktor ist in Gleichung (3.1) dargestellt.

$$\alpha(\theta) = \frac{d(\theta)}{d_0} \quad (3.1)$$

Infolge der Bewitterung wurde eine Zunahme der Trockenschichtdicke mit der Bewitterung festgestellt (siehe Tabelle 3.5). Bezogen auf den Expansionsfaktor bedeutet eine größere Trockenschichtdicke einen geringeren Expansionsfaktor. Wie bereits erwähnt, ist die Zunahme der Trockenschichtdicke bei den bewitterten Proben auf die Aufnahme von Wasser zurückzuführen.

Das aufgenommene Wasser wird bei der Erwärmung bei zirka 100 °C abgegeben, wie aus den TG-DSC-Analysen (siehe Abbildung 3.11) abzuleiten ist. Eine Zunahme der Trockenschichtdicke bedeutet allerdings nicht eine Zunahme der Masse des reaktiven Materials der Beschichtung. Somit wird deutlich, dass der Expansionsfaktor auf den unbewitterten Ausgangszustand, also auf die applizierte TSD von 500 μm , bezogen werden muss. Nur so kann eine Vergleichbarkeit der Expansionsfaktoren gewährleistet und eine Analyse zum Einfluss der Bewitterung auf den Expansionsfaktor durchgeführt werden.

Für die wasserbasierte Richtrezeptur ist eine Reduktion der maximalen Expansionsfaktoren der dreifach und sechsfach bewitterten Probekörper im Vergleich zu den einfach bzw. nicht bewitterten Proben zu erkennen. Dabei liegt der maximale Aufschäumfaktor für die einfach bewitterte Probe

minimal über dem der unbewitterten Probe. Dies gilt auch für das kommerzielle, wasserbasierte RBS. In Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14 sind die Probekörper nach dem Brandversuch dargestellt. Dabei ist auffällig, dass sich besonders nach der Bewitterung gemäß $1 \times Z_1$ größere Blasen ausbilden, die ungleichmäßig verteilt sind. Bei einigen Probekörpern hat das dazu geführt, dass die zweidimensionale Ansicht in der Bildanalyse senkrecht zur Schaumstruktur durch vereinzelte große Blasen beeinflusst wurde. Der Mittelwert wird durch diese Proben angehoben. Schematisch ist dies in Abbildung 3.15 dargestellt. Die dreidimensionale Schaumstruktur wird von außerhalb des Ofens gefilmt und somit auf eine zweidimensionale Fläche projiziert. Dabei kann es vorkommen, dass, wie beispielsweise in Abbildung 3.15 zu sehen, die zur Kamera gerichtete Fläche höher aufschäumt als die abgewandte Seite. Durch die Projektion auf eine 2D-Fläche wird dann ein hoher Expansionsfaktor ermittelt und die nicht so stark aufgeschäumte Seite hat keinen Einfluss. Dieses unregelmäßige Aufschäumen wurde verstärkt bei den einfach bewitterten Proben unabhängig von der Beschichtung beobachtet. Der Einfluss der Bewitterung sorgt dafür, dass sich zunächst vermehrt einzelne, größere Blasen bilden. Mit zunehmender Bewitterung ist eine glattere Oberfläche zu erkennen (siehe Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14), und dadurch wird vermutlich die Bildung einzelner Blasen, die einen großen Einfluss auf den gemessenen Expansionsfaktor haben, unterdrückt.

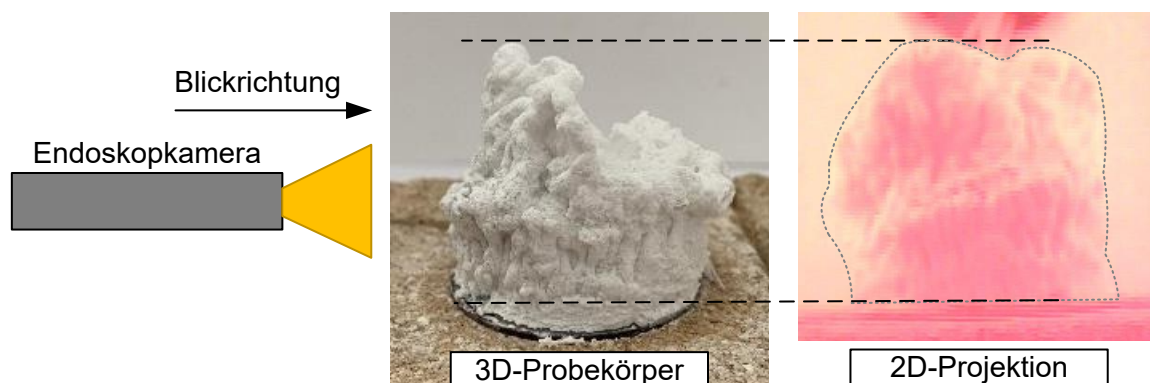


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Aufnahme der Expansionsversuche – 3D-Probekörper wird auf eine 2D-Fläche projiziert

Insgesamt ist für die wasserbasierte Richtrezeptur (siehe Abbildung 3.16 a)) festzustellen, dass auch die dreifach bzw. sechsfach bewitterten Proben am Ende des Versuches noch einen Expansionsfaktor von über 40 sowie von ca. 30 aufweisen. Dies bestätigt die Funktionstüchtigkeit des bewitterten Systems, ohne die erzielte thermische Schutzwirkung zu bewerten. Die maximalen Expansionsfaktoren inklusive der zugehörigen Temperatur, die Expansionsfaktoren am Ende des Versuchs sowie das Schrumpfungsmaß, das sich aus der Differenz des maximalen Faktors sowie des Endwerts ergibt, sind für die einzelnen Versuche in Tabelle 3.5 dargestellt. Sowohl in Abbildung 3.16 als auch anhand der Werte für θ_{Start} in Tabelle 3.5 ist erkennbar, dass der

Aufschäumbeginn nicht von der Bewitterung beeinflusst wird. Alle Probekörper beginnen bei einer RBS-Temperatur zwischen 240 °C und 290 °C aufzuschäumen. Der maximale Wert wird ebenfalls bewitterungsunabhängig bei allen Proben im Bereich von 340 °C bis 430 °C erreicht. Auffällig ist, dass die Schrumpfung nach Erreichen des maximalen Expansionsfaktors tendenziell größer wird, je länger die Probekörper bewittert wurden. Während der Unterschied zwischen dem maximalen Expansionsfaktor und dem Expansionsfaktor am Ende bei den unbewitterten Proben zwischen 5,7 und 7,8 liegt, liegt das Schrumpfungsmaß bei den sechsfach bewitterten Proben zwischen 12,4 und 19,3 (siehe Tabelle 3.5).

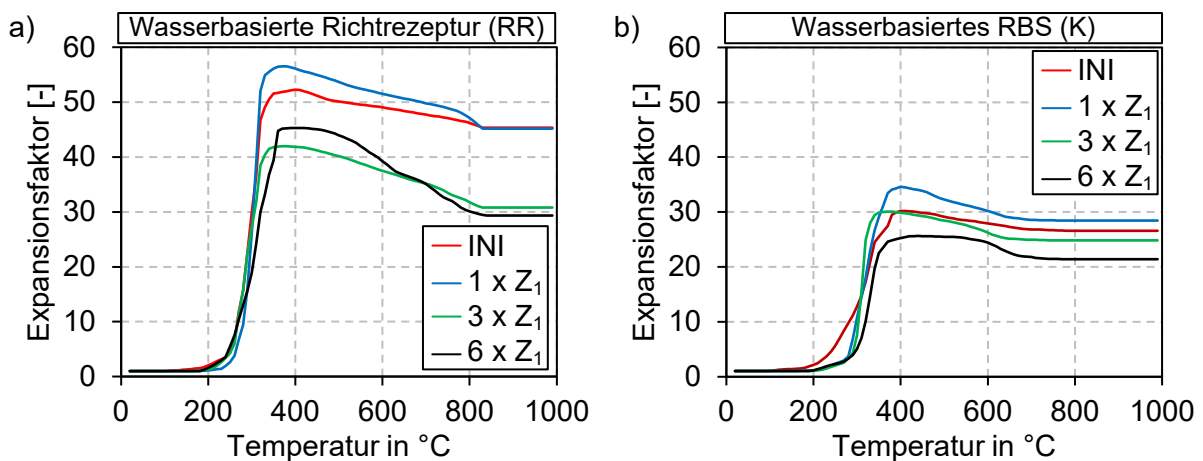


Abbildung 3.16: Darstellung der gemittelten Verläufe der Expansionsfaktoren für die vier Bewitterungsstufen: a) wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) kommerzielles, wasserbasiertes RBS (K)

Geringe Abweichungen von den Ergebnissen mit der Richtrezeptur werden für das kommerzielle Produkt erzielt. Eine Degradation des maximalen Expansionsfaktor kann lediglich für die Bewitterungsstufe 6 x Z₁ festgestellt werden. Allerdings sind die Probekörper tendenziell ungleichmäßig aufgeschäumt (siehe Abbildung 3.14). Es wird insgesamt ein geringerer maximaler Expansionsfaktor von ca. 30 mit einem längeren Plateau des Maximalwertes für das kommerzielle Produkt ermittelt. Durch die geringere Expansion ist auch das Schrumpfungsverhalten nach Erreichen des Maximums geringer (siehe Tabelle 3.5). Das Maximum des Expansionsfaktors wird im selben Temperaturbereich um 400 °C wie für die wasserbasierte Richtrezeptur erreicht.

Tabelle 3.5: Übersicht über die Expansionsversuche inklusive der Temperatur θ_{start} , des maximalen Expansionsfaktors α_{max} mit der zugehörigen Temperatur $\theta_{\alpha_{\text{max}}}$, des Expansionsfaktors am Ende des Versuchs α_{end} sowie dem Schrumpfungsmaß $\Delta\alpha$

Bewitterungsstufe	Proben-Nr.	TSD* [μm]	θ_{start} ** [$^{\circ}\text{C}$]	α_{max} [-]	$\theta_{\alpha_{\text{max}}}$ [$^{\circ}\text{C}$]	α_{end} [-]	$\Delta\alpha$ *** [-]
Wasserbasierte Richtrezeptur (RR)							
INI	1	579	260	47,8	370	42,1	5,7
	2	544	260	55,7	380	47,9	7,8
	3	568	260	53,5	410	46,1	7,4
1 x Z ₁	1	666	290	53,3	340	41,6	11,9
	2	663	260	64,8	360	51,5	13,3
	3	660	270	52,2	390	42,5	9,7
3 x Z ₁	1	695	270	41,7	350	31,6	10,1
	2	732	240	34,8	360	23,7	11,1
	3	760	270	49,5	390	37,2	12,3
6 x Z ₁	1	742	260	34,6	370	24,2	12,4
	2	780	250	49,9	380	32,7	17,2
	3	797	240	50,8	430	31,5	19,3
	4	821	260	46,2	400	29,1	17,1
Kommerzielles, wasserbasiertes RBS (K)							
INI	1	578	260	32,2	350	28,4	3,8
	2	549	250	30,8	410	26,8	4,0
	3	632	260	27,2	420	24,3	2,9
	4	587	230	31,1	410	26,8	4,3
1 x Z ₁	1	731	300	33,0	400	28,4	4,6
	2	680	290	35,0	390	28,6	6,4
	3	788	290	35,2	380	28,9	6,3
	4	705	290	35,4	390	28,1	7,3
3 x Z ₁	1	735	300	29,4	360	23,6	5,8
	2	785	300	32,5	380	27,1	5,4
	3	730	310	26,7	390	22,1	4,6
	4	769	280	31,8	370	26,5	5,3
6 x Z ₁	1	714	300	25,2	440	21,0	4,2
	2	711	310	30,7	390	24,6	6,1
	3	690	290	24,7	390	20,6	4,1
	4	704	310	22,2	430	19,4	2,8

*Messung nach der Bewitterung

** θ_{start} wurde über das Kriterium $\alpha > 5$ definiert

*** $\Delta\alpha = \alpha_{\text{max}} - \alpha_{\text{end}}$ als Schrumpfungsmaß

Auffällig bei der kommerziellen Beschichtung ist, dass es, im Gegensatz zu der wasserbasierten Richtrezeptur, durch die Bewitterung zu einer Verschiebung der Temperatur kommt, bei der das Aufschäumen beginnt. Unabhängig von der Bewitterungsdauer schäumen alle bewitterten Proben mit einem Versatz von 30 K bis 40 K im Vergleich zu den unbewitterten Proben erst bei einer Temperatur von ca. 300 °C auf (siehe Abbildung 3.16 b) und Tabelle 3.5). In den Erwärmungsversuchen wird der Einfluss dieses verspäteten Aufschäumens auf die thermische Schutzwirkung analysiert. Da beide wasserbasierten RBS auf den gleichen Hauptbestandteilen basieren und Details der Zusammensetzung der kommerziellen Beschichtung unbekannt sind, kann an dieser Stelle keine Begründung für diesen Temperaturversatz genannt werden. Die geringe Expansion der kommerziellen Beschichtung wird auf eine stärkere Veränderung der Oberfläche mit möglicherweise größerer Restriktion des Aufschäumverhaltens durch die Bildung einer harten Schale hervorgerufen (siehe Abbildung 3.14). Ob dieses Verhalten auch bei den Stahlplatten mit größeren Abmessungen auftritt, wird in den Erwärmungsversuchen ermittelt. In Verbindung mit den Erwärmungsversuchen werden die Ergebnisse der Expansionsversuche noch einmal in Kapitel 3.8 diskutiert.

Insgesamt ist festzuhalten, dass mit der digitalen Expansionsanalyse für jede Bewitterungsstufe der beiden Beschichtungen ein temperaturabhängiger Expansionsfaktor ermittelt wurde. Mit diesem wird das Aufschäumen in die numerischen Simulationen in Kapitel 4 implementiert. Zudem wurde in diesem Kapitel der Einfluss der Bewitterung auf das Expansionsverhalten anhand von kleinskaligen Probekörpern analysiert. Mit zunehmender Bewitterungsdauer kann eine Veränderung der Oberfläche der Schaumstruktur für beide untersuchten Beschichtungen festgestellt werden. Außerdem nimmt der Expansionsfaktor tendenziell mit zunehmender Bewitterungsdauer ab. Der Beginn der Expansion ist bei der wasserbasierten Richtrezeptur von der Bewitterung nicht beeinflusst. Bei dem kommerziellen, wasserbasierten RBS verschiebt sich hingegen die Temperatur, bei der das Aufschäumen beginnt, zu höheren Temperaturen. Der Einfluss auf die thermische Schutzwirkung dieser Beobachtungen wird in dem folgenden Kapitel analysiert. Unklar ist bisher der Unterschied der maximalen Expansionsfaktoren beider Beschichtungen. Weiterführende Analysen folgen in Kapitel 3.8, in dem die Ergebnisse aus allen experimentellen Untersuchungen zusammen bewertet werden.

3.6 Erwärmungsversuche

3.6.1 Allgemeines

Um die Leistungsfähigkeit reaktiver Brandschutzsysteme im Brandfall zu untersuchen und zu bewerten, haben sich Erwärmungsversuche an beschichteten Stahlplatten bewährt. Während in den nationalen Zulassungsgrundsätzen (*DIBt, 1997*) Probekörper mit den Abmessungen von 500 mm x 500 mm x 5 mm beziehungsweise auf europäischer Ebene 300 mm x 200 mm x 5 mm (*EAD 350402-00-1106, 2017*) vorgeschrieben werden, kommen in wissenschaftlichen Untersuchungen zumeist kleinere Probekörper zum Einsatz. Durch die Verwendung kleinerer Probekörper ist in der Regel eine Untersuchung von mehr Parametern in einer größeren Parameterstudie möglich. Zumeist betragen die Abmessungen der Stahlplatten in den Forschungsarbeiten 100 mm x 100 mm x 5 mm (vergleiche Kapitel 2.3). Ungeachtet der teils unterschiedlichen Abmessungen haben alle Ansätze der Erwärmungsversuche gemeinsam, dass für die Bewertung der Leistungsfähigkeit des RBS ausschließlich die Stahltemperatur auf der brandabgewandten Seite der Proben herangezogen wird (*Weisheim, 2022*). In diesen Untersuchungen werden Stahlplatten der Abmessungen 75 mm x 75 mm x 5 mm verwendet. Die Abmessungen wurden in dem Forschungsprojekt *Schaumann et al. (2022)* basierend auf einem vorausgegangenen Forschungsprojekt der BAM festgelegt (*Schartel et al., 2019*). Eine Gegenüberstellung der erzielten Stahltemperaturen des entwickelten Versuchsaufbaus und des Zulassungsversuches nach *DIBt (1997)* an Probekörpern der Abmessungen 500 mm x 500 mm x 5 mm hat gezeigt, dass der Versuchsaufbau mit kleinskaligen Probekörpern die Ergebnisse an den größeren Proben abbilden kann (*Schartel et al., 2019*).

Für eine detaillierte Analyse der Leistungsfähigkeit des RBS ist auch die Entwicklung des Temperaturprofils innerhalb der Schaumstruktur von Bedeutung. Aus diesem Grund wurden in den Erwärmungsversuchen zusätzlich Thermoelemente innerhalb der sich entwickelnden Schaumstruktur vorgesehen. Die Versuchsdurchführung ist angelehnt an Untersuchungen von *Tabeling (2014)* und *Weisheim (2022)*. Ähnliche Ansätze haben unter anderem auch *Krüger et al. (2016)* und *Nørgaard et al. (2016)* in ihren Untersuchungen verfolgt. Untersuchungen zu dem Einfluss der Thermoelemente auf die Ausbildung der Schaumstruktur sowie der gemessenen Temperaturen wurden von *Weisheim (2022)* mit der Schlussfolgerung durchgeführt, dass die Anordnung der Thermoelemente keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hat.

3.6.2 Versuchsaufbau und Probekörper

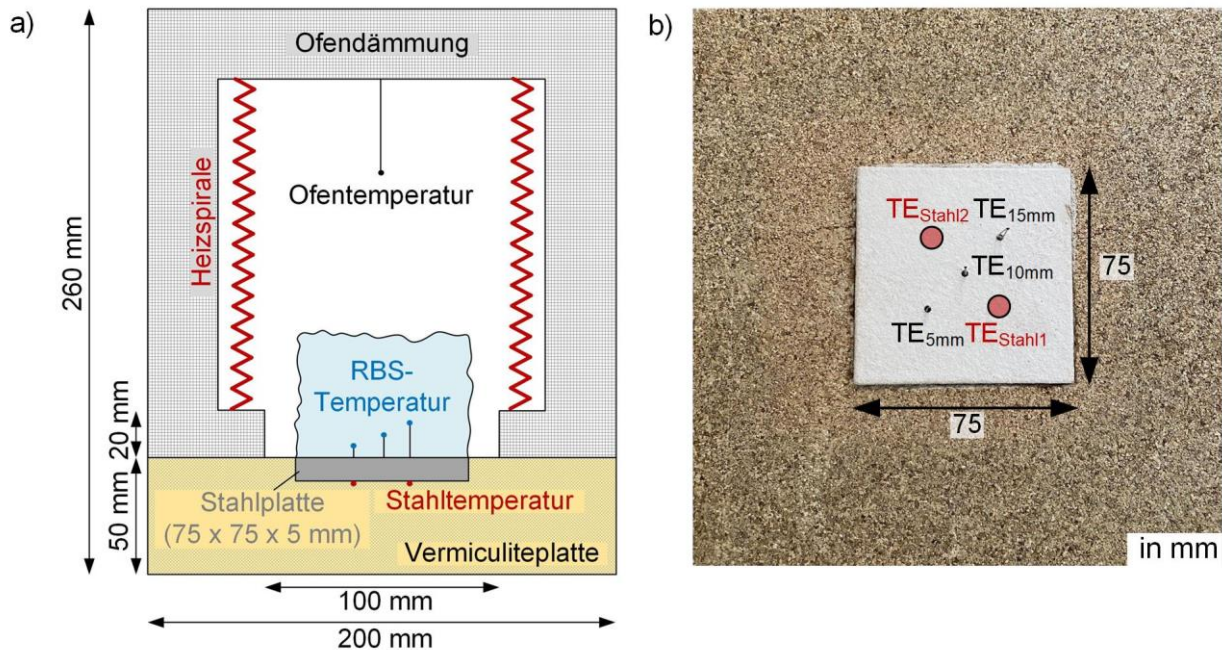


Abbildung 3.17: Versuchsaufbau der Erwärmungsversuche im Elektroofen: a) Schematische Darstellung, b) Beschichtete Stahlplatte (75 x 75 x 5 mm) in der Vermiculiteplatte inklusive der Thermoelemente (TE) (Anmerkung: TE für die Messung der Stahltemperatur (TE_{Stahl,i}) wurden an der Rückseite der Stahlplatte angeschweißt und sind nicht sichtbar.)

In Abbildung 3.17 b) ist eine beschichtete Platte vor dem Brandversuch zu sehen. Die applizierte Ziel-Trockenschichtdicke der 75 x 75 x 5 mm großen Stahlplatten betrug 1 mm. Die Applikation wurde von qualifiziertem Fachpersonal bei einem Produkthersteller durchgeführt. Die TSD ist auf keine Feuerwiderstandsdauer ausgelegt, sondern wurde in Anlehnung an die Regelungen der *EAD 350402-00-1106 (2017)* definiert. Die gemessenen Werte der TSD vor sowie nach der Bewitterung sind in Tabelle 3.6 dargestellt. Die Trockenschichtdicke nach der Bewitterung TSD_{nachBew} in Tabelle 3.6 wurde mit Hilfe des Schichtdickengeräts QNix® 8500 an 16 Stellen der Probe gemessen und gemittelt.

Für die Messung der Temperaturen wurden Thermoelemente vom Typ K (Drahtdurchmesser 0,51 mm) verwendet. Zwei Thermoelemente wurden auf der Rückseite der Stahlplatte angeschweißt. Für die Analyse des Temperaturprofils innerhalb der Schaumstruktur wurden drei Bohrlöcher (Ø 2 mm) äquidistant und zentriert in der beschichteten Platte angeordnet. Durch diese Löcher wurden Thermoelemente in einer Höhe von 5, 10 sowie 15 mm, ausgehend von der RBS-Oberfläche, positioniert. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.17 a) dargestellt. Die Erwärmungsversuche wurden genauso wie die Expansionsversuche im Elektroofen LE 1/11 der Firma Nabertherm durchgeführt. Dafür wurde die Stahlplatte auf der Rückseite mithilfe einer 50 mm

dicken Vermiculiteplatte isoliert. Die Stahlplatte wurde 5 mm tief in die Vermiculiteplatte eingelassen, sodass auch die Seitenflächen der Stahlplatte vor direktem Wärmeeintrag geschützt waren. In der Vermiculiteplatte wurden ebenfalls Bohrungen (\varnothing 2 mm) für die Thermolemente vorgesehen, sodass die Thermolemente durch die Vermiculiteplatte aus dem Ofen geführt werden konnten. Die Probenhalterung inklusive des Probekörpers wurde dabei, abweichend von den Versuchen nach den nationalen sowie europäischen Zulassungen, in horizontaler und nicht in vertikaler Ausrichtung positioniert. Auf die Bewertung der Leistungsfähigkeit anhand der Stahlplattentemperatur hat das keinen Einfluss. Untersuchungen zur Haftung der RBS an der Stahlplatte bei erhöhten Temperaturen sowie unter dem Einfluss der Bewitterung wurden nicht durchgeführt. Ein weiteres Thermolement wurde zusätzlich oberhalb der Probe positioniert, um die Ofentemperatur zu messen.

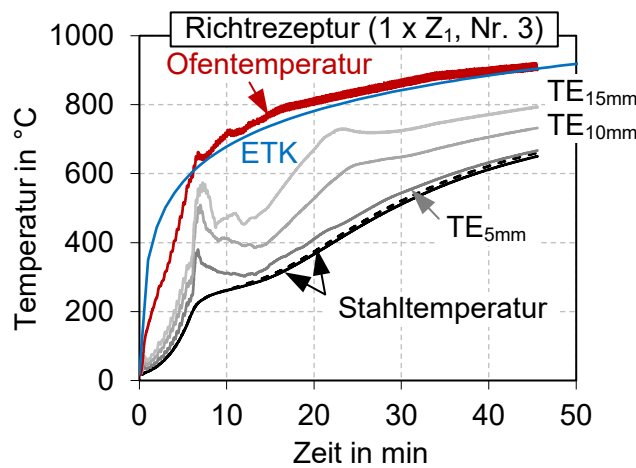


Abbildung 3.18: Beispielhafte Darstellung der gemessenen Temperaturen eines Erwärmungsversuchs inklusive der ETK (Anmerkung: Die durchgezogene sowie die gestrichelte schwarze Linie stellen die gemessene Stahltemperatur (zwei Thermolemente) dar.)

Die Erwärmung der Probekörper erfolgte über vier Heizspiralen des Elektroofens gemäß ETK (*DIN 4102-2, 1977*). Die Versuche wurden jeweils bis zu einer Stahlplattentemperatur von 650 °C durchgeführt. Die gewählte Endtemperatur liegt oberhalb der in der Regel gewählten Bemessungstemperatur von 500 °C oder 550 °C. Bei niedrigen Ausnutzungsgraden im Brandfall ist in bestimmten Fällen eine Auslegung von Bauteilen auf eine Bemessungstemperatur von 650 °C denkbar. In Abbildung 3.18 ist beispielhaft ein Diagramm mit den gemessenen Temperaturen eines Erwärmungsversuchs dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Temperaturen der ETK von den Ofentemperaturen bis zur fünften Minute unterschritten wurden, da der Elektroofen die hohe Aufheizgeschwindigkeit der ETK nicht abbilden kann. Anschließend wurde die ETK gut abgebildet. Die Ofentemperaturen liegen innerhalb der definierten Grenzwerte der *DIN EN 1363-1 (2020)*. Der sich nach dem Aufschäumen ausbildende Temperaturgradient innerhalb der Schaumstruktur ist anhand der Thermolemente innerhalb des reaktiven Brandschutzsystems eindeutig zu erkennen.

Die Stahltemperatur ist deutlich niedriger als die Temperaturen innerhalb der Schaumstruktur. Ferner ist kein Unterschied zwischen den zwei Thermoelementen, die die Stahltemperatur auf der Rückseite der Platte messen, vorhanden (durchgezogene und gestrichelte schwarze Linie). Es liegt eine homogene Temperatur in der Stahlplatte vor.

3.6.3 Ergebnisse

Die TSD wurde sowohl vor als auch nach der Bewitterung gemessen. Somit konnte der Einfluss der Bewitterung auf die Entwicklung der TSD festgestellt werden. In Abbildung 3.19 ist die Entwicklung der TSD bei den unterschiedlichen Bewitterungsstufen sowohl für die wasserbasierte Richtrezeptur (a) als auch das kommerzielle RBS (b) dargestellt. Bei den Probekörpern mit der Richtrezeptur konnte eine stetige Zunahme der TSD mit einer Steigerung um ca. 50 % nach dem sechsfachen Zyklus gemessen werden. Bei den mit dem kommerziellen RBS beschichteten Probekörpern wurde eine stetige Zunahme der TSD bis zum dreifachen Zyklus gemessen, allerdings wurde kein signifikanter Unterschied zwischen der Bewitterungsstufe $3 \times Z_1$ und $6 \times Z_1$ festgestellt. In beiden Fällen kam es zu einer Zunahme um fast 50 %. Da die Zunahme der TSD vor allem auf das Quellen und Schwinden der Beschichtung infolge der Feuchtigkeit zurückzuführen ist, lässt die Beobachtung bei dem kommerziellen RBS vermuten, dass es einen Sättigungspunkt der Beschichtung gibt. Die TSD nimmt mit zunehmender Bewitterungsdauer nicht ungehindert zu.

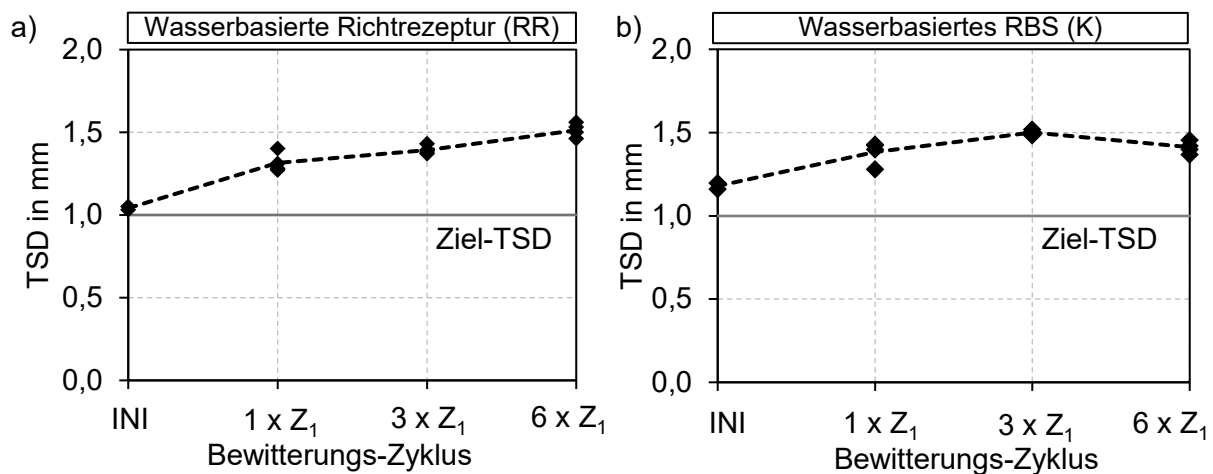


Abbildung 3.19: Entwicklung der Trockenschichtdicke der Beschichtung auf den Stahlplatten (75 x 75 x 5 mm) über die Bewitterungsstufen: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur, b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS

In Abbildung 3.20 und Abbildung 3.21 sind repräsentative Probekörper der beiden untersuchten Beschichtungen je Bewitterungsstufe nach dem Brandversuch dargestellt. Die Ausbildung der Schaumstruktur ist in allen Fällen zu erkennen. Bei allen Probekörpern konnte unabhängig von der

Anzahl der Bewitterungs-Zyklen ein Aufschäumen und dadurch die Ausbildung einer thermischen Schutzwirkung beobachtet werden.



Abbildung 3.20: Übersicht über repräsentative Probekörper der Erwärmungsversuche mit der wasserbasierten Richtrezeptur (RR) nach dem Brandversuch

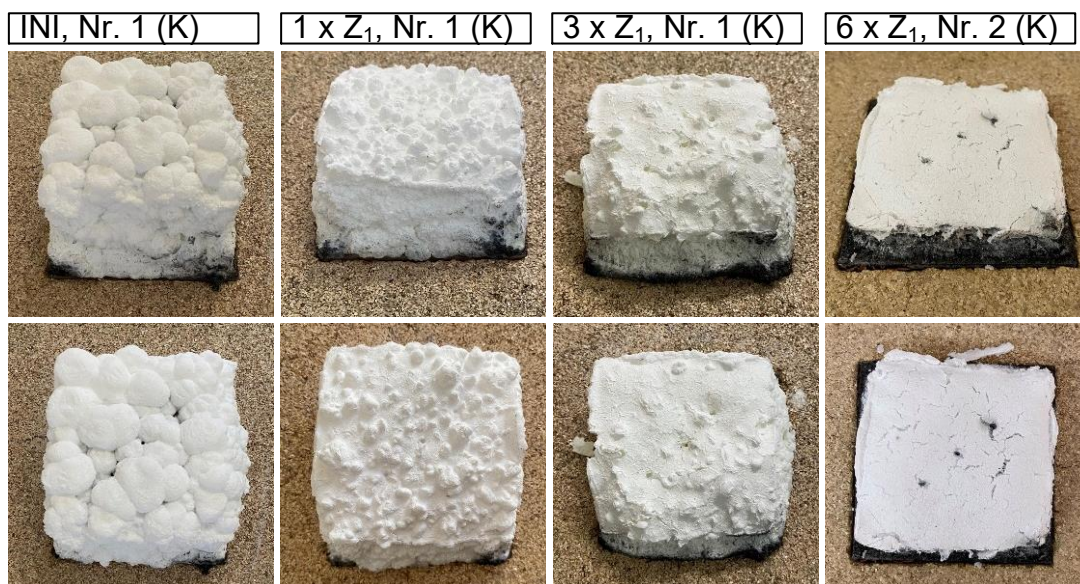


Abbildung 3.21: Übersicht über repräsentative Probekörper der Erwärmungsversuche mit dem kommerziellen, wasserbasierten RBS (K) nach dem Brandversuch

Anhand der Darstellung der Probekörper ist bei beiden RBS bereits erkennbar, dass eine unterschiedliche Anzahl der Bewitterungs-Zyklen zu optischen Veränderungen geführt hat. Während die Oberfläche der unbewitterten Probe mit der wasserbasierten Richtrezeptur nach dem Brandversuch eine gleichmäßige Verteilung von kleinen Blasen aufwies, bildeten sich bereits bei einfacher Bewitterung nach Typ Z_1 wenige, aber größere Blasen an der Oberfläche aus. Nach der dreifachen Bewitterung bildete sich eine harte, glatte Oberfläche aus. Diese veränderte sich bei fortschreitender Bewitterung nach dem Zyklus $6 \times Z_1$ hin zu einer mehr offenporigen Oberfläche. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch bei dem kommerziellen, wasserbasierten RBS gemacht. Während die Oberfläche der Probekörper des unbewitterten Initialzustands ausschließlich aus größeren Blasen bestand, veränderte sich die Oberflächenstruktur mit zunehmender Anzahl an Bewitterungs-Zyklen hin zu einer glatten, harten Oberfläche. Bei den Probekörpern der Bewitterungsstufe $6 \times Z_1$ waren keine Poren und Blasen an der Oberfläche zu erkennen.

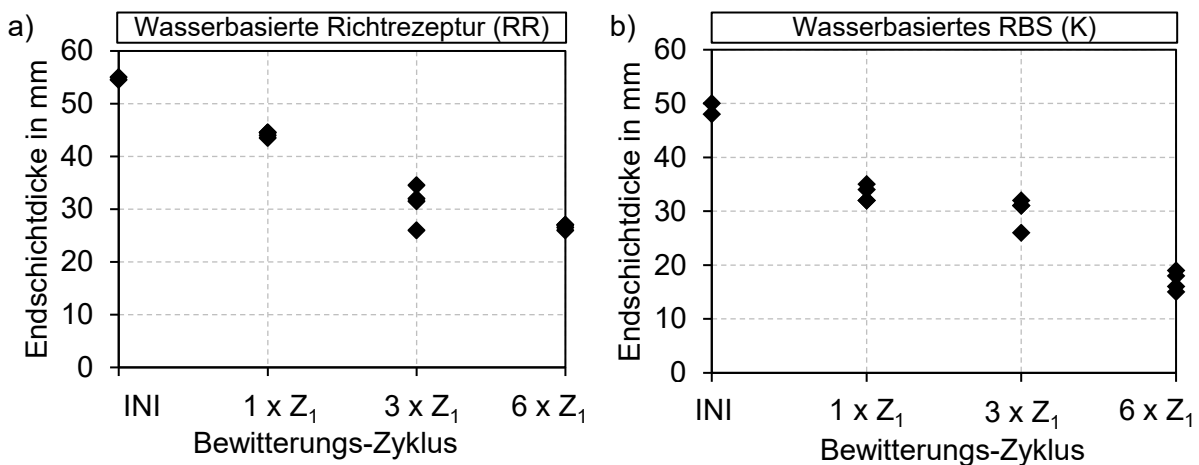


Abbildung 3.22: Gemessene Endschildtdicke nach dem Brandversuch der bewitterten Proben: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur, b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS

Nach dem Brandversuch wurde die Endschildtdicke der Schaumstruktur zerstörungsfrei mittels eines Höhenreißers gemessen. Die Messwerte sind sowohl für die wasserbasierte Richtrezeptur als auch für das kommerzielle, wasserbasierte RBS in Abbildung 3.22 dargestellt. Dabei stellen die Messwerte Mittelwerte dar. Für beide Beschichtungen ist eine Reduktion der Endschildtdicke mit zunehmender Bewitterungsdauer zu erkennen. Dies bestätigt die Ergebnisse der Expansionsversuche. Die unbewitterten Proben liefern die höchsten Schaumhöhen. Eine höhere Schichtdicke bei der Bewitterungsstufe $1 \times Z_1$, wie bei den Expansionsversuchen gemessen (siehe Abbildung 3.16), kann durch die Erwärmungsversuche beider Beschichtungen nicht bestätigt werden. Zudem wird eine signifikant höhere Schichtdicke in den Erwärmungs- als in den Expansionsversuchen bei dem kommerziellen, wasserbasierten RBS gemessen. Diese

Beobachtung deutet auf eventuelle Effekte aus den kleinskaligen Probekörpern bei den Expansionsversuchen hin und wird in Kapitel 3.8 noch einmal im Detail analysiert.

In Tabelle 3.6 werden die gemessenen TSD vor und nach der Bewitterung, die Endschichtdicke nach dem Brandversuch sowie die Zeit t_{500} für beide Beschichtungen dargestellt. Die Bewertung der Leistungsfähigkeit des reaktiven Brandschutzsystems kann vor allem über die gemessenen Stahltemperaturen vorgenommen werden. In Abbildung 3.23 sind die aus beiden Thermoelementen gemittelten Stahltemperaturen für alle Versuche dargestellt (a) wasserbasierte Richtrezeptur, b) kommerzielles, wasserbasiertes RBS). Zudem ist die Temperaturentwicklung einer ungeschützten Stahlplatte zu sehen. Es ist erwähnenswert, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Thermoelementen an der Rückseite der Stahlplatte aufgetreten sind.

Die Verläufe bis zum Beginn des Aufschäumvorgangs nach ca. fünf bis neun Minuten (bei einer Stahltemperatur von 200 °C bis 250 °C) sind nicht zu unterscheiden. Der Zeitpunkt des Beginns des Aufschäumvorgangs ist bei den Versuchen mit der wasserbasierten Richtrezeptur unabhängig von der Bewitterung. Nach ca. zehn Minuten zeigen sich erste Unterschiede in den Stahltemperaturverläufen. Je länger die Dauer der Bewitterung, desto größer ist der Temperaturanstieg der Stahlplatte. Die Aufheizgeschwindigkeit der Stahlplatte fällt durch den Aufschäumvorgang des reaktiven Brandschutzsystems signifikant ab. Anschließend steigt der Verlauf verbunden mit den Pyrolysevorgängen innerhalb der Schaumstruktur wieder. Bei höheren Temperaturen, ab ca. 20 bis 30 Minuten je nach Bewitterungsstufe, sinkt die Aufheizgeschwindigkeit wieder. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Temperaturunterschied zwischen Brandraum und Stahlplatte nicht mehr so groß ist und die Aufheizgeschwindigkeit der Ofentemperatur kleiner wird. Dadurch erwärmt sich die Stahlplatte ebenfalls nicht mehr so schnell und es stellt sich mehr und mehr ein Gleichgewicht im Ofen ein.

Es ist insgesamt auffällig, dass die thermische Schutzwirkung mit zunehmender Bewitterungsdauer abnimmt. Allerdings ist auch bei einer Bewitterung gemäß $6 \times Z_1$ noch eine thermische Schutzwirkung im Vergleich zu der ungeschützten Stahlplatte vorhanden. Die Ergebnisse des kommerziellen, wasserbasierten RBS stimmen in hoher Genauigkeit mit den Ergebnissen der Richtrezeptur überein. Es ist eine sukzessive Abnahme der thermischen Schutzwirkung mit zunehmender Bewitterungsdauer zu erkennen. Ein Unterschied bei dem kommerziellen, wasserbasierten RBS im Vergleich zu der Richtrezeptur liegt in der gemessenen Stahltemperatur der unbewitterten Proben. Bei dem kommerziellen Produkt ist erkennbar, dass die unbewitterten Probekörper früher aufschäumen als die bewitterten Proben (siehe Abbildung 3.23 b)). Diese Beobachtung wurde ebenfalls bei den Expansionsversuchen (siehe Abbildung 3.16) gemacht und durch die Erwärmungsversuche bestätigt.

Tabelle 3.6: Übersicht über die gemessene TSD vor sowie nach der Bewitterung, die Endschichtdicke (ESD) nach dem Brandversuch und der Zeit t_{500} der Erwärmungsversuche der wasserbasierten Richtrezeptur sowie des kommerziellen, wasserbasierten RBS

Bewitterungsstufe	Proben-Nr.	TSD _{vorBew} [mm]	TSD _{nachBew} [mm]	ESD [mm]	t_{500} [min]	$t_{500,korr}^{***}$ [min]
Wasserbasierte Richtrezeptur (RR)						
INI	1	1,103*	1,030	55,0	-**	-**
	2	1,094*	1,050	54,5	30,0	29,2
1 x Z ₁	1	1,032*	1,270	44,5	27,6	28,5
	2	1,034*	1,280	44,5	29,5	30,4
	3	1,058*	1,310	44,0	28,7	28,9
	4	1,127*	1,400	43,5	29,4	27,7
3 x Z ₁	1	1,077*	1,380	31,5	26,3	25,9
	2	1,088*	1,390	34,5	25,0	24,5
	3	1,077*	1,430	32,0	23,8	23,4
	4	1,036*	1,370	26,0	24,0	24,6
6 x Z ₁	1	1,028*	1,460	27,0	20,9	21,6
	2	1,038*	1,500	27,0	23,7	24,3
	3	1,044*	1,530	26,5	21,2	21,6
	4	1,089*	1,560	26,0	20,7	20,2
Kommerzielles, wasserbasiertes RBS (K)						
INI	1	1,232*	1,200	50,0	28,6	25,8
	2	1,182*	1,160	48,0	29,0	27,3
1 x Z ₁	1	1,137*	1,420	34,0	26,3	25,7
	2	1,121*	1,400	32,0	25,6	25,4
	3	1,149*	1,430	35,0	24,2	23,4
	4	0,996*	1,280	32,0	24,0	26,8
3 x Z ₁	1	1,119*	1,500	32,0	24,3	24,1
	2	1,157*	1,510	31,0	24,0	23,1
	3	1,106*	1,490	31,0	23,9	24,0
	4	1,110*	1,520	26,0	22,8	22,8
6 x Z ₁	1	1,097*	1,460	16,0	21,0	21,2
	2	1,091*	1,420	18,0	20,1	20,5
	3	1,049*	1,400	19,0	21,8	23,1
	4	1,004*	1,370	15,0	19,8	21,9

*Vom Hersteller des RBS nach der Applikation gemessene Werte

**Technischer Fehler nach der Aufzeichnung der Temperaturen der Thermoelemente

***Nach *DIN EN 13381-8 (2013)*, Anhang D.2: TSD bezogen auf den Mittelwert der TSD je Produkt

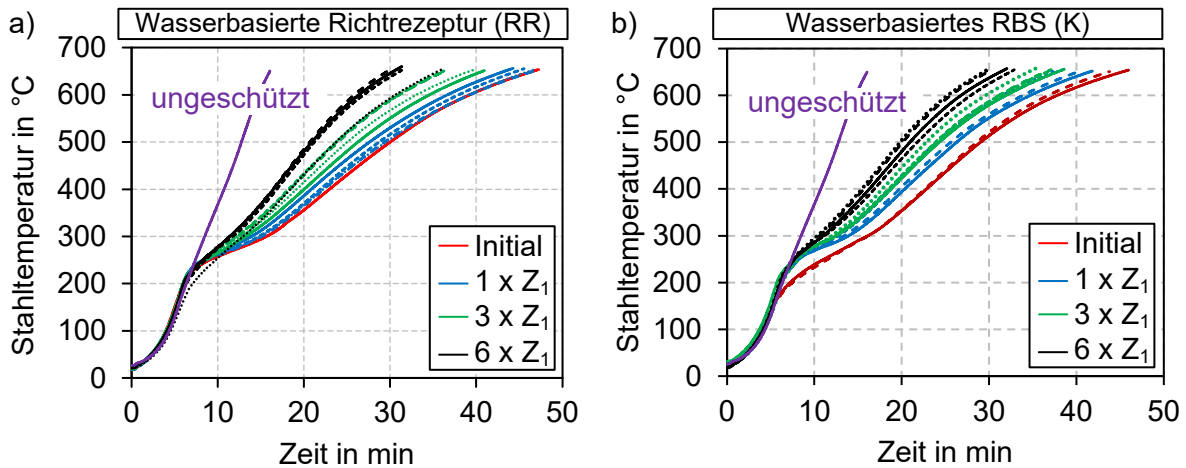


Abbildung 3.23: Gemessene Stahltemperaturen an der Rückseite der Stahlplatten (75 x 75 x 5 mm): a) für die wasserbasierte Richtrezeptur, b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS

Nach *EAD 350402-00-1106 (2017)* wird die Auswertung der Brandversuche sowie die Bewertung der thermischen Schutzwirkung anhand der Zeit t_{500} vorgenommen. Dies ist die Zeit im Versuch, bei der 500 °C auf der Rückseite der Stahlplatte gemessen werden. Da die applizierte TSD der unterschiedlichen Probekörper variiert, wird in *DIN EN 13381-8 (2013)* ein Ansatz geliefert, um die variierende TSD aus der Bewertung zu eliminieren und somit eine Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Probekörpern herzustellen. Dafür wird je RBS der Mittelwert der TSD über alle Bewitterungsstufen gebildet. Abhängig von der TSD des jeweiligen Probekörpers wird die gemessene Zeit t_{500} des Versuchs korrigiert (siehe Gleichung (3.2)).

$$t_{500, \text{korr}, i} = t_{500, i} \cdot \frac{\text{TSD}_{\text{Mittelwert}}}{\text{TSD}_i} \quad (3.2)$$

Durch die Korrektur der Zeit t_{500} ist eine Bewertung der thermischen Schutzwirkung und ein Vergleich der Proben möglich, ohne dass die TSD Einfluss auf den Parameter nimmt. In *Abbildung 3.24* ist die Zeit $t_{500, \text{korr}}$ über die Bewitterungs-Zyklen für die wasserbasierte Richtrezeptur (a) sowie das kommerzielle, wasserbasierte RBS (b) dargestellt. Als Bewertungskriterium wird in *EAD 350402-00-1106 (2017)* definiert, dass der Mittelwert der Zeit t_{500} der Versuche nach der Bewitterung 85 % der Zeit t_{500} der Initialprobe nicht unterschreiten darf. Zudem darf kein Einzelergebnis 80 % der Zeit der Initialprobe unterschreiten, um die Anforderungen an die Dauerhaftigkeit bei Zulassungsversuchen zu erfüllen. In *Abbildung 3.24* ist eine Abnahme der Zeit $t_{500, \text{korr}}$ mit der Erhöhung der Anzahl der Bewitterungs-Zyklen zu sehen, sodass eine Degradation der Beschichtungen durch die Bewitterung bestätigt wird. Bei der wasserbasierten Richtrezeptur liegt der Mittelwert der Proben der Bewitterung 3 x Z_1 bereits unter 85 % von t_{500} der Initialproben und erfüllt das Kriterium nach *EAD 350402-00-1106 (2017)* nicht mehr. Bei dem kommerziellen,

wasserbasierten RBS werden die in *EAD 350402-00-1106 (2017)* definierten Bewertungskriterien bei der sechsfachen Bewitterung nicht mehr eingehalten.

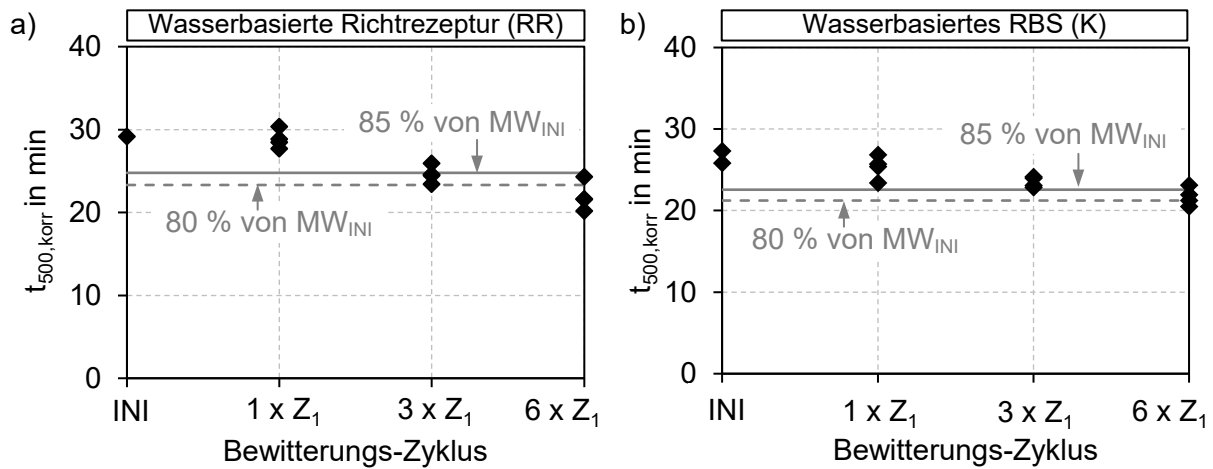


Abbildung 3.24: Auswertung der Zeit $t_{500,korr}$ nach *DIN EN 13381-8 (2013)*, Anhang D.2 der Erwärmungsversuche über die Bewitterungs-Zyklen: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K)

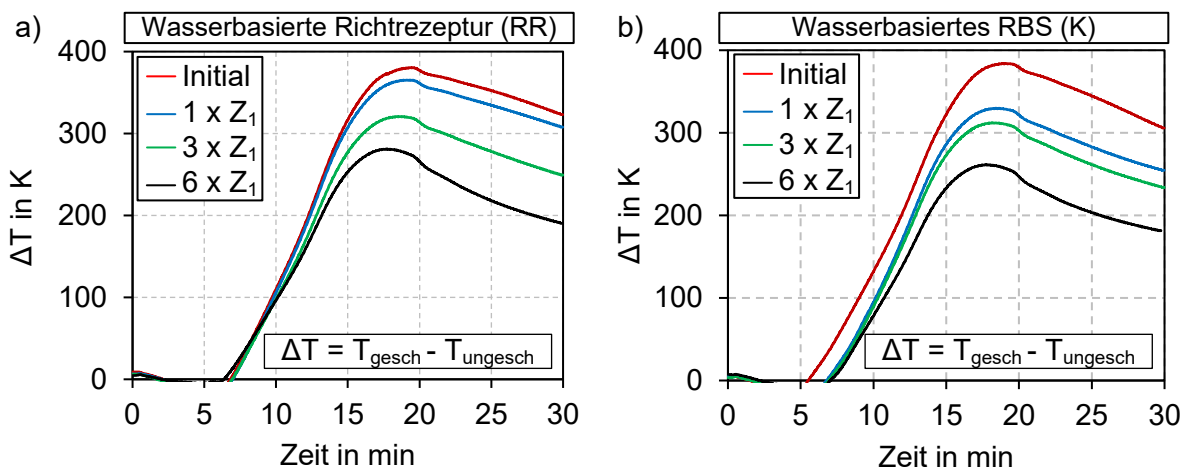


Abbildung 3.25: Darstellung des Temperaturunterschieds ΔT zwischen den mit reaktiven Brandschutzsystem geschützten Probekörper im Vergleich zu einer ungeschützten Stahlplatte (siehe Abbildung 3.23): a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K) (Anmerkung: Am Anfang wird ein minimal negativer Temperaturunterschied berechnet, der auf Streuungen innerhalb des Versuchsrahmens zurückzuführen ist.)

In Abbildung 3.25 sind die Daten der Stahltemperaturen der Erwärmungsversuche in anderer Darstellungsweise aufbereitet. Es ist der Temperaturunterschied zwischen den geschützten und ungeschützten Platten über die Zeit aufgetragen. Es wurden die Stahltemperaturen aller Versuche einer Bewitterungsstufe gemittelt. Hierbei bedeutet eine höhere Temperaturdifferenz eine höhere thermische Schutzwirkung. Es ist zu erkennen, dass sich die Temperaturdifferenz der sechsfach bewitterten Probe für beiden RBS um mehr als 100 °C von der Initialprobe unterscheidet. Die

Degradation der thermischen Schutzwirkung mit zunehmender Anzahl der Bewitterungs-Zyklen ist erkennbar. Die Vergleichbarkeit der beiden Beschichtungen wird durch den Vergleich von Abbildung 3.25 a) und Abbildung 3.25 b) deutlich. Lediglich das Verhalten der Bewitterungsstufe $1 \times Z_1$ unterscheidet sich minimal. Während die Ergebnisse der einfach bewitterten Probekörper bei der wasserbasierten Richtrezeptur in der Nähe der Initialproben liegen, nähern sich die Ergebnisse der einfach bewitterten Platten der kommerziellen Beschichtung der dreifach bewitterten Proben an. Zudem ist das frühere Aufschäumen und die damit verbundene frühere thermische Schutzwirkung der unbewitterten Proben im Vergleich zu den bewitterten Proben für das kommerzielle RBS zu erkennen (Abbildung 3.25 b)).

Nach *DIN EN 13381-8 (2013)* wird die effektive Wärmeleitfähigkeit zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von reaktiven Brandschutzsystemen angegeben. Die effektive Wärmeleitfähigkeit kann nach Gleichung (3.3) ermittelt werden und ist in Abbildung 3.26 als Mittelwert für jede Bewitterungsstufe für die beiden untersuchten wasserbasierten RBS grafisch dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit nach dem Beginn des Aufschäumvorgangs nach fünf bis sechs Minuten stark abnimmt. Je geringer die Wärmeleitfähigkeit des Materials, desto besser ist die thermische Schutzwirkung. Die Wärmeleitfähigkeit der bewitterten Proben, insbesondere bei sechsfacher Bewitterung, fällt signifikant höher aus. Es ist jedoch anzumerken, dass die geringere Expansion bei der Gegenüberstellung der Werte bedacht werden muss. Mit Hilfe der effektiven Wärmeleitfähigkeit wird die Leistungsfähigkeit des gesamten Systems bewertet. Es handelt sich dabei nicht um die Wärmeleitfähigkeit des Materials und kann somit auch nicht für die numerischen Simulationen in Kapitel 4 verwendet werden.

$$\lambda_{\text{eff}} = d_p \cdot \frac{V}{A_p} \cdot c_a \cdot \rho_a \cdot \frac{1}{(\theta_t - \theta_{a,t}) \cdot \Delta t} \cdot \Delta \theta_{a,t} \quad (3.3)$$

mit

d_p	Trockenschichtdicke des reaktiven Brandschutzsystems [m]
V/A_p	Inverse des Profilkoeffizienten [m]
c_a	Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität des Baustahls [J/(kg·K)]
ρ_a	Dichte des Baustahls [kg/m ³]
θ_t	Brandraumtemperatur [°C]
$\theta_{a,t}$	Stahltemperatur [°C]
Δt	Zeitschrittweite [s]
$\Delta \theta_{a,t}$	Anstieg der Stahltemperatur innerhalb des Zeitschritts Δt [K]

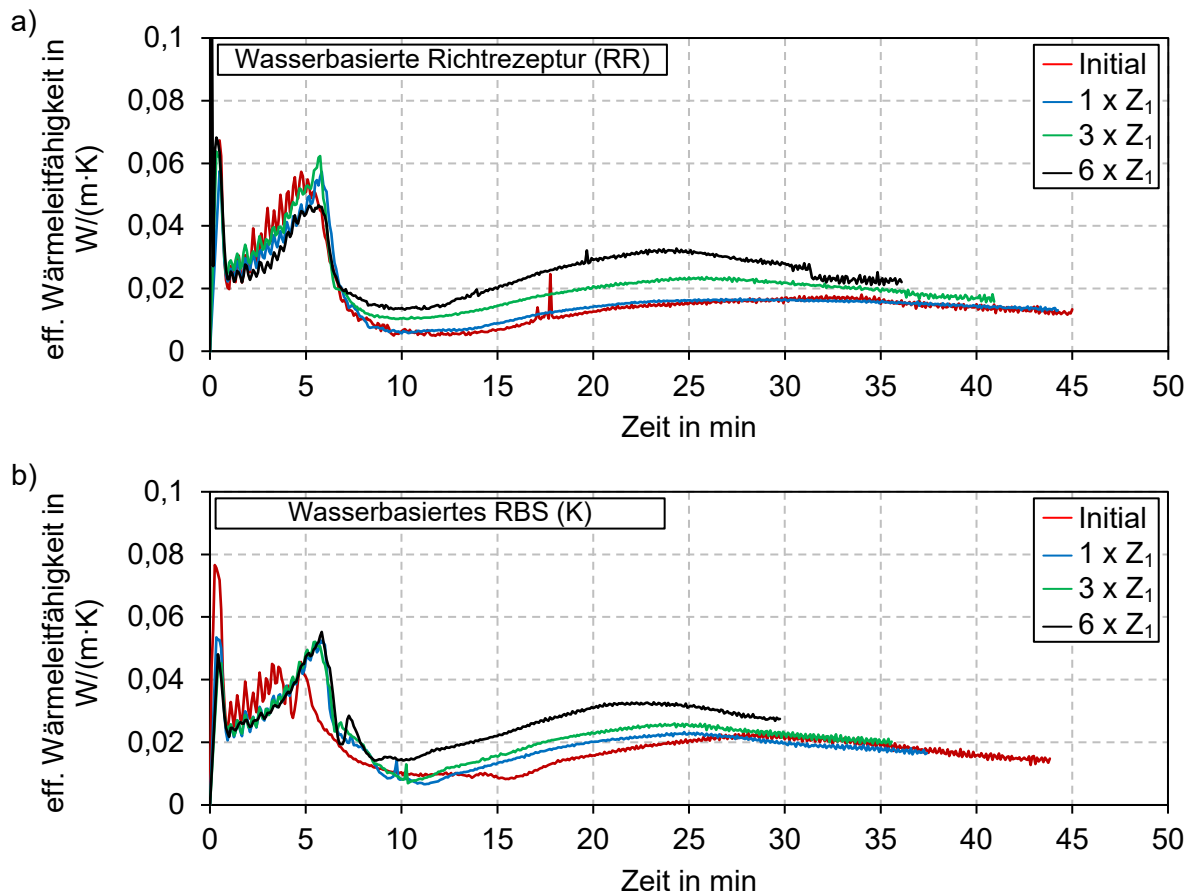


Abbildung 3.26: Berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit nach *DIN EN 13381-8 (2013)* je Bewitterungsstufe über die Versuchsdauer aufgetragen a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K)

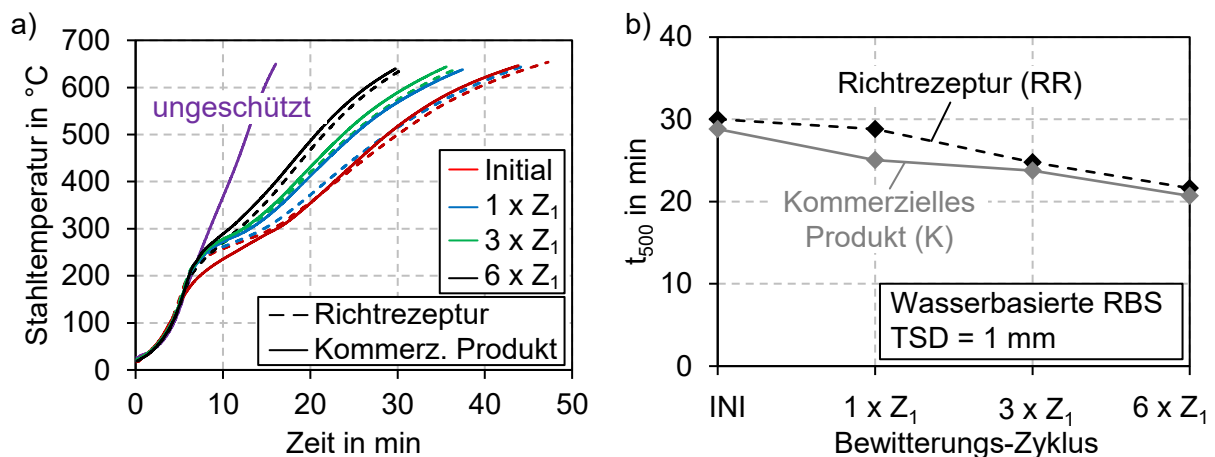


Abbildung 3.27: Vergleich der Ergebnisse der wasserbasierten Richtrezeptur (RR) und dem kommerziellen, wasserbasierten RBS (K): a) gemessene Stahltemperaturen über die Zeit (gemittelt je Bewitterungsstufe), b) Zeit t_{500} über die Bewitterungsstufen

Zusammenfassend ist eine Degradation der Leistungsfähigkeit der RBS durch die Bewitterung anhand der Auswertung der gemessenen Stahltemperaturen deutlich erkennbar. In den Erwärmungsversuchen beider RBS ist insbesondere eine Reduktion der Expansion zu sehen. Es ist allerdings ebenfalls festzuhalten, dass eine thermische Schutzwirkung durch die RBS nach wie vor vorhanden ist. Der Vergleich der Ergebnisse der Richtrezeptur und des kommerziellen Produktes in Abbildung 3.27 zeigt, dass die beiden RBS zu einer thermischen Schutzwirkung führen, die in hohem Maße übereinstimmt. Die im Projekt entwickelte Richtrezeptur zeigt ein vergleichbares Verhalten wie das kommerzielle RBS. Lediglich für die Bewitterungsstufe $1 \times Z_1$ liegen geringe Unterschiede vor.

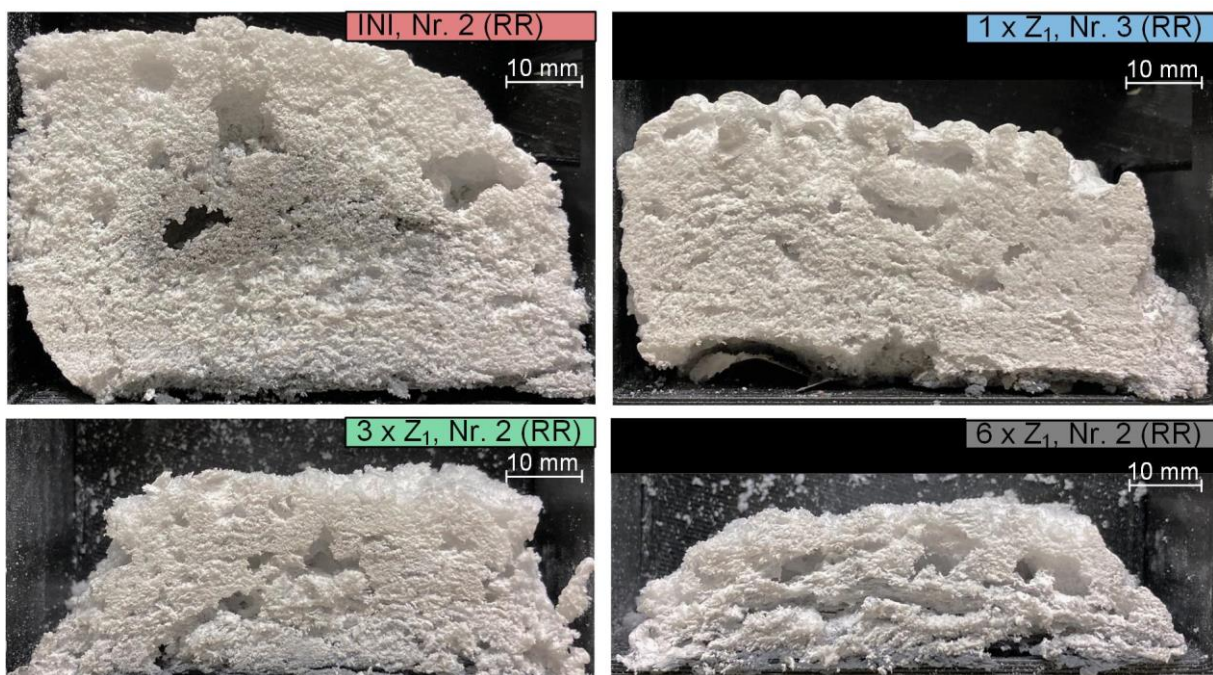


Abbildung 3.28: Einblicke in die Morphologie der Schaumstruktur anhand von repräsentativen Schnittbildern je Bewitterungsstufe für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR)

Um die Mechanismen, die zu der Degradation der Leistungsfähigkeit geführt haben, im Detail untersuchen zu können, wurden die Probekörper nach dem Brandversuch zerstörungsfrei ausgebaut und Schnitte durch die Schaumstruktur angefertigt. Das Ziel war es, die Morphologie der Schaumstruktur zu analysieren. In Abbildung 3.28 ist je ein Schnittbild pro Bewitterungsstufe der wasserbasierten Richtrezeptur dargestellt. Analog zur Oberfläche der Schaumstruktur (siehe Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14) sind anhand der Schnitte bereits optische Veränderungen infolge der zunehmenden Bewitterungsdauer erkennbar. In der Literatur wird ebenfalls die innere Struktur inklusive der Kompaktheit des Schaums für die Leistungsfähigkeit von RBS neben dem Expansionsfaktor als maßgebend angesehen (u.a. Wang, L.L. et al. (2013a); Wang, J. & Zhao, M. (2020)). Aus diesem Grund werden die beobachteten Veränderungen der

Morphologie der Schaumstruktur in Kapitel 3.7 systematisch mithilfe von mikroskopischen Untersuchungen analysiert.

Schlussendlich kann resümiert werden, dass bei den Erwärmungsversuchen beider RBS eine Degradation der Leistungsfähigkeit mit zunehmender Bewitterungsdauer festzustellen ist. Neben einer Reduktion der Expansionshöhe verändert sich auch die Morphologie der Schaumstruktur. Inwiefern diese Veränderung der Morphologie mitentscheidend für die Reduktion der thermischen Schutzwirkung der bewitterten Beschichtung ist und damit einen wichtigen Mechanismus der Bewitterung darstellt, gilt es in Kapitel 3.7 sowie Kapitel 4 anhand von mikroskopischen Untersuchungen beziehungsweise numerischen Simulationen zu untersuchen.

3.7 Mikroskopie der Schaumstruktur

3.7.1 Allgemeines

In der Analyse des Stands der Technik und Forschung zu reaktiven Brandschutzsystemen in Kapitel 2 konnte herausgearbeitet werden, dass der Morphologie der Schaumstruktur eine entscheidende Rolle für die Leistungsfähigkeit der Beschichtung im Brandfall zu kommt. Die Morphologie ist ein wichtiger Teil bei der Bewertung der thermischen Schutzwirkung der RBS, da diese die Ausprägung des thermischen Gradienten innerhalb der Schaumstruktur bestimmt. Zudem wurde in Untersuchungen zum Verhalten von bewitterten RBS gezeigt, dass die Morphologie durch die Bewitterung Veränderungen erfahren kann (*Wang, L.L. et al., 2013a; Anees & Dasari, 2018; Wang, J. & Zhao, M., 2020*). Anhand von Schnittbildern durch die Schaumstruktur der Probekörper der Erwärmungsversuche (siehe Abbildung 3.28) konnte bereits optisch gezeigt werden, dass die innere Struktur durch die Bewitterung beeinflusst wurde.

In Kapitel 2.1.6 wurden Untersuchungen zur Bewertung der Morphologie anhand des Porendurchmessers analysiert und es wurde gezeigt, dass große Diskrepanzen zwischen den Untersuchungen vorliegen. Die Porenmessungen wurden von unterschiedlichen Forschergruppen mit verschiedenen Messmethoden durchgeführt und nicht immer vollständig dokumentiert. Die Messwerte reichen von Porengrößen im Bereich von 20 - 50 µm bis zu mehreren Millimetern.

In dieser Arbeit wird eine systematische Analyse der Veränderungen der Morphologie anhand des Porendurchmessers durchgeführt. Das Ziel ist es, die optischen Beobachtungen durch objektive Messwerte zu beschreiben und zu quantifizieren. Die Untersuchungen werden mit einem Lichtmikroskop der Firma Keyence (Serientyp VHX1000) mit Objektiven zur fünffachen (X5) und 100-fachen (X100) Vergrößerung durchgeführt. Ein wesentlicher Ansatz der Untersuchungen ist, dass die Lufteinschlüsse in der Schaumstruktur in Poren und Gaseinschlüsse unterteilt wurden

(Tabeling, 2014). Als Poren werden Luftschlüsse kleiner als 300 µm definiert. Dies entspricht dem Ansatz von Tabeling (2014). Die Poren sorgen für eine sehr feine und regelmäßige Wabenstruktur. Gaseinschlüsse werden mit einer Größe von größer als 300 µm definiert und sind meist unregelmäßig über den Querschnitt verteilt. Gaseinschlüsse resultieren oftmals aus Fehlern in der Bindemittelmatrix und müssen nicht immer eine runde beziehungsweise wabenförmige Form annehmen.

3.7.2 Vorgehensweise bei der Analyse

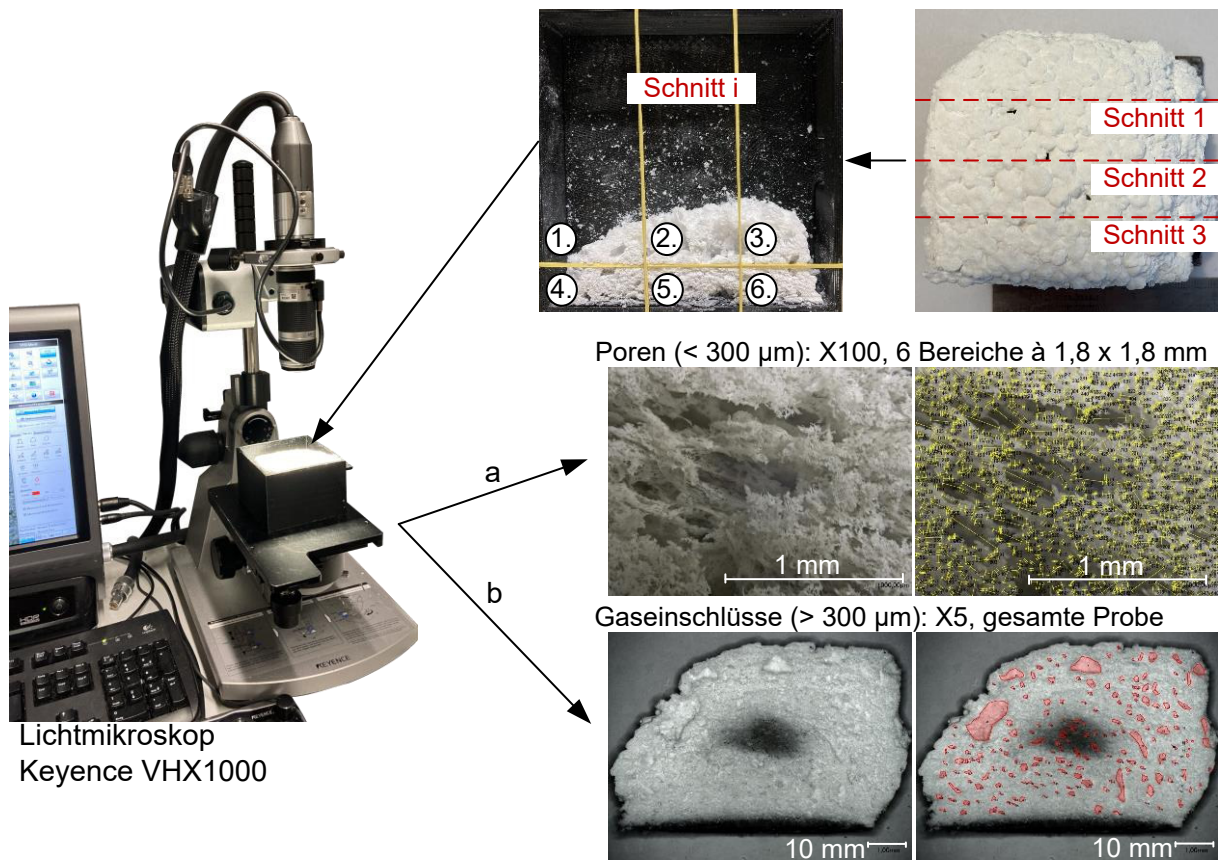


Abbildung 3.29: Schema der Porenmessung zur Quantifizierung der Morphologie der Schaumstruktur der wasserbasierten Richtzeptur

Für die Untersuchungen werden die beschichteten Stahlplatten der Erwärmungsversuche (75 x 75 x 5 mm) verwendet. Dabei werden sukzessive drei Schnitte durch den Schaumkörper durchgeführt und die jeweiligen Schnittflächen unter dem Lichtmikroskop betrachtet (siehe Abbildung 3.29). Die Schnitte werden mit einem feinen Draht durchgeführt, um keine Beschädigungen der inneren Struktur hervorzurufen. Bei der Messung der Poren wird die Schnittfläche jeweils in sechs Bereiche unterteilt. Die Porenmessung wird anschließend bei 100-facher Vergrößerung durchgeführt und je Bereich ein Ausschnitt von ca. 1,8 x 1,8 mm

betrachtet. Innerhalb eines Bereichs wird jeweils ein Ausschnitt, der nicht von Gaseinschlüssen durchzogen ist, untersucht und alle Poren vermessen (siehe Abbildung 3.29). Die sechs Ausschnitte werden als repräsentativ für den Schnitt und mittels der drei Schnitte als repräsentativ für die gesamte Probe angesehen. Es wird der mittlere Durchmesser der Poren gemessen.

Die Gaseinschlüsse werden bei fünffacher Vergrößerung unter dem Mikroskop vermessen. Aufgrund der zum Teil nicht runden Form der Gaseinschlüsse wird der mittlere Durchmesser sowie die Fläche der Gaseinschlüsse vermessen (siehe Abbildung 3.29). Durch die fünffache Vergrößerung ist es möglich, die Gaseinschlüsse in der gesamten Schnittfläche zu messen.

3.7.3 Ergebnisse

Zunächst werden die Messungen der Porengrößen präsentiert. Dadurch, dass sechs kleine Bereiche in der Schnittfläche definiert werden und eine Unterteilung in zwei Schichten über die Höhe vorliegt, kann untersucht werden, ob die Einflüsse der Bewitterung die gesamte Fläche oder nur oberflächennahe Bereiche betreffen. In den Untersuchungen zum Durchmesser der Poren konnte festgestellt werden, dass kein signifikanter Unterschied zwischen den oberflächennahen (siehe 1./ 2./ 3. in Abbildung 3.29) sowie den stahlplattennahen Bereichen (siehe 4./ 5./ 6. in Abbildung 3.29) vorliegt. In Abbildung 3.30 ist die relative Häufigkeit der Porendurchmesser für eine Probe dargestellt, die nach dem dreifachen Zyklus Typ Z_1 bewittert wurde. Es liegt somit kein Unterschied der Porendurchmesser über die Schaumhöhe vor. Der Großteil der Porendurchmesser liegt im Bereich unter $50\ \mu\text{m}$. Vereinzelt liegen Porendurchmesser bis $150\ \mu\text{m}$ vor.

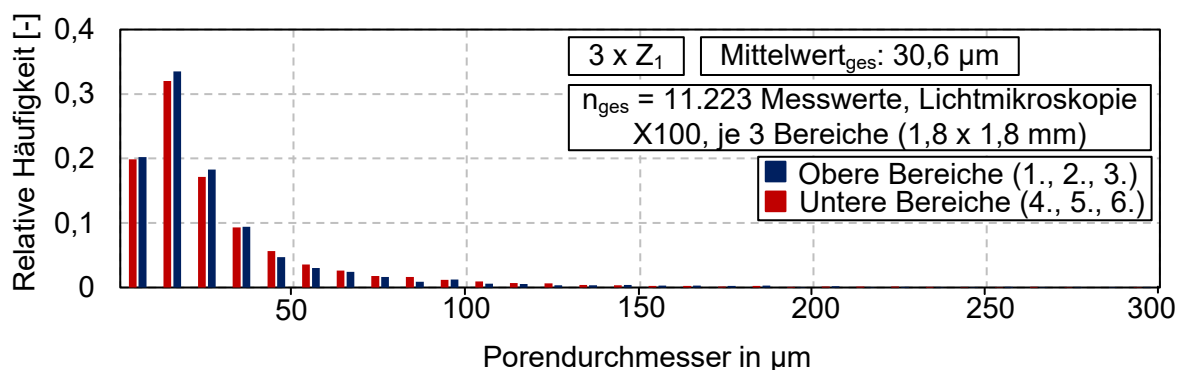


Abbildung 3.30: Darstellung der Porendurchmesserverteilung (0 – 300 μm) für den oberen und unteren Probenbereich anhand der $3 \times Z_1$ bewitterten Probe (Anmerkung: Bereiche sind in Abbildung 3.29 dargestellt.)

Insgesamt wurden ca. 46.000 Porendurchmesser gemessen und wie in Abbildung 3.31 a) und b) zu sehen ist, liegen sowohl in der Verteilung der Porendurchmesser als auch bei dem mittleren Porendurchmesser keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen

Bewitterungsstufen vor. Der mittlere Porendurchmesser nimmt lediglich von der unbewitterten Probe mit 24 μm auf ca. 30 μm bei den bewitterten Proben zu (siehe Abbildung 3.31 b)). Für den Porendurchmesser kann kein signifikanter Einfluss der Bewitterung festgestellt werden.

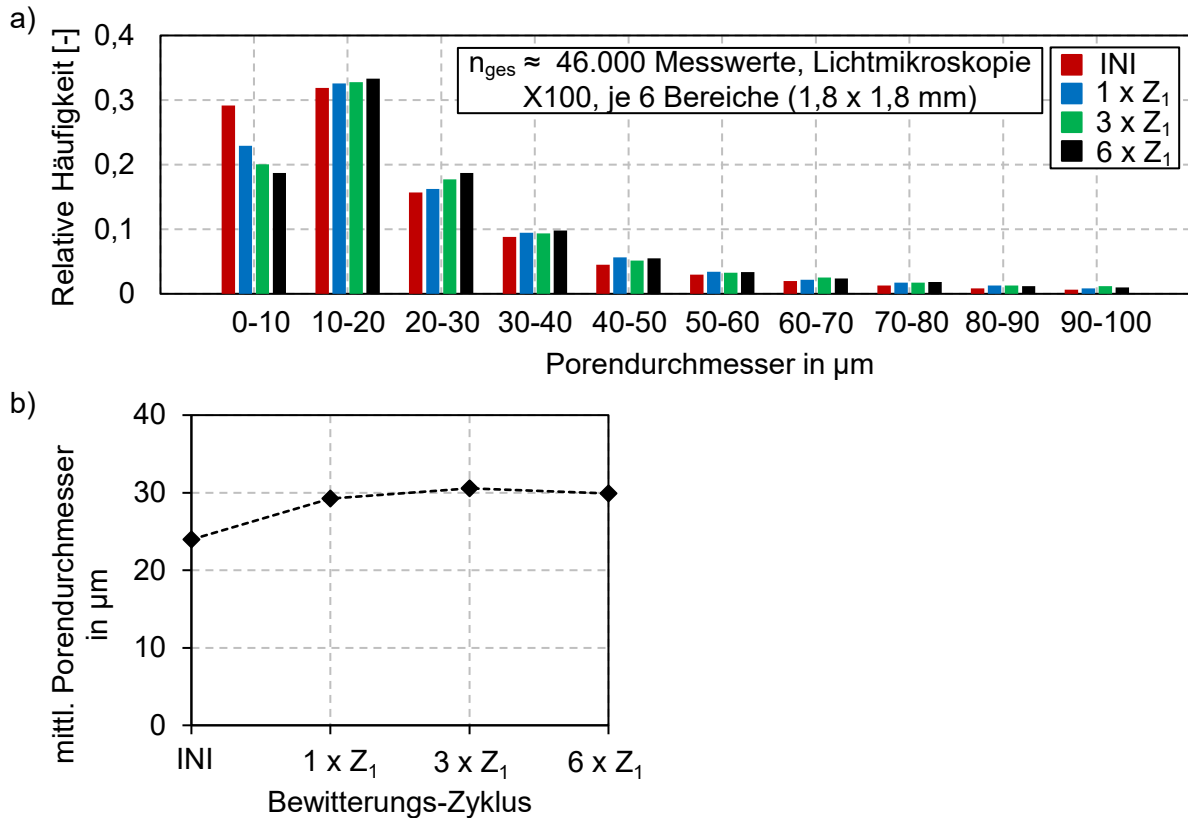


Abbildung 3.31: Ergebnisse der Messung der Porendurchmesser (0 – 300 μm) für alle Bewitterungsstufen der wasserbasierten Richtrezeptur: a) Darstellung der Porendurchmesser-Verteilung bis 100 μm , b) Entwicklung des Mittelwertes des Porendurchmessers in Abhängigkeit der Bewitterung

Die Gaseinschlüsse wurden bei fünffacher Vergrößerung gemessen. Vereinzelt wurden Durchmesser von bis 15 mm gemessen. In Abbildung 3.32 a) ist jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit die Verteilung der Durchmesser bis 7 mm dargestellt. Aus der Häufigkeitsverteilung (siehe Abbildung 3.32 a)) sowie dem mittleren Durchmesser der Gaseinschlüsse von rund 2 mm (siehe Abbildung 3.32 b)) kann keine bewitterungsbedingte Veränderung der Durchmesser der Gaseinschlüsse festgestellt werden. Dieses Ergebnis wurde durch die Durchmesser der Gaseinschlüsse, die aus der Flächenmessung zurückgerechnet wurden, bestätigt.

Ein Einfluss der Bewitterung auf die Schaumstruktur, wie in Untersuchungen der Literatur bereits ausgearbeitet wurde, kann jedoch auch in den Messungen dieser Arbeit bestätigt werden. Dafür wird anstelle des Durchmessers der Poren und Gaseinschlüsse der Flächenanteil der Gaseinschlüsse an der Gesamtfläche betrachtet. Wird der Flächenanteil an Gaseinschlüssen je Schnitt summiert

und auf die Gesamtfläche des Schnittes bezogen, fällt auf, dass der prozentuale Flächenanteil der Gaseinschlüsse von ca. 8 % bei den unbewitterten Proben sukzessive auf rund 20 % bei den sechsfach bewitterten Proben ansteigt (siehe Abbildung 3.32 c)). Aus diesen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass sich nicht der Porendurchmesser oder der Durchmesser der Gaseinschlüsse infolge der Bewitterung ändert, sondern der Anteil an ungeordneten Gaseinschlüssen innerhalb der Schaumstruktur zunimmt. Der subjektive Eindruck bei der Betrachtung der einzelnen Schnittflächen der Schaumstruktur (siehe Abbildung 3.33), dass die Morphologie mit zunehmender Bewitterung inhomogener und ungeordneter wird, kann anhand dieser Messungen objektiv mit der Zunahme des Flächenanteils der Gaseinschlüsse belegt werden.

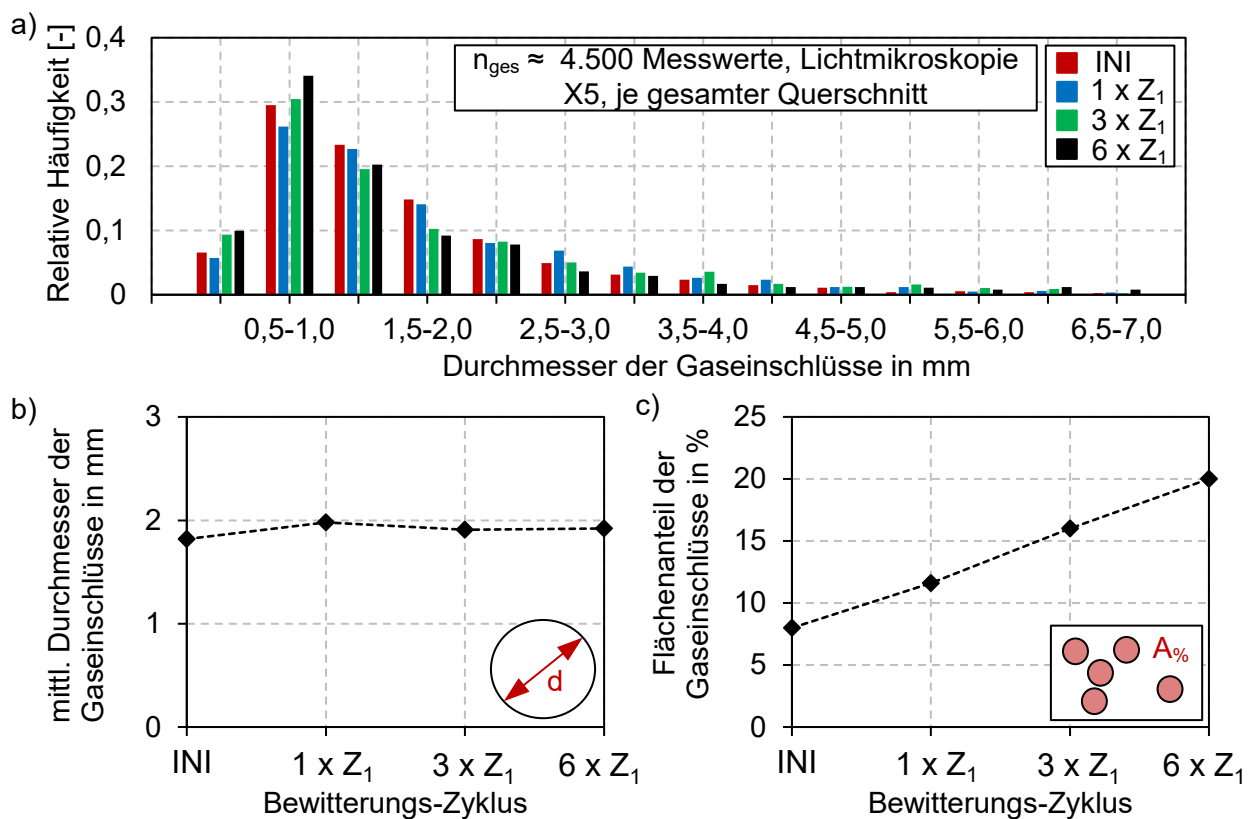


Abbildung 3.32: Ergebnisse der Messung der Durchmesser der Gaseinschlüsse (> 300 µm) für alle Bewitterungsstufen der wasserbasierten Richtrezeptur: a) Darstellung der Verteilung des Durchmessers der Gaseinschlüsse bis 7 mm, b) Entwicklung des Mittelwertes des Durchmessers der Gaseinschlüsse in Abhängigkeit der Bewitterungsstufe, c) Entwicklung des prozentualen Flächenanteils der Gaseinschlüsse an der gesamten Querschnittsfläche des jeweiligen Schnittes in Abhängigkeit der Bewitterungsstufe

Auch in den Untersuchungen aus der Literatur zum Einfluss der Bewitterung auf die Ausbildung der Schaumstruktur im Brandfall wird von einer zunehmenden Inhomogenität der Morphologie gesprochen (u.a. Wang, L.L. et al. (2013a)). Untersuchungen aus der Literatur wie z.B. von Wang, J. et al. (2014a) und Wang, L.L. et al. (2013b), die eine Vergrößerung des

Porendurchmessers infolge der Bewitterung ermittelt haben, können anhand dieser Untersuchungen nicht bestätigt werden. Wang, L.L. et al. (2013b) ermittelten eine Zunahme des mittleren Porendurchmessers von 4,07 mm auf 7,45 mm bei einer Bewitterung mit dem zweifachen Zyklus Typ Z_1 für ein lösemittelbasiertes RBS. Allerdings erscheint die Größenordnung vor dem Hintergrund der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und der Analyse in Kapitel 2.1.6 als fragwürdig.



Abbildung 3.33: Darstellung repräsentativer Schnittflächen der Morphologie je Bewitterungsstufe der Probekörper mit der wasserbasierten Richtrezeptur (Anmerkung: Bei der Probe 6 x Z_1 fehlt die harte Schale an der Oberfläche)

Zusätzliche Untersuchungen an Schnitten der Schaumstrukturen des kommerziellen, wasserbasierten Produktes konnten den Anstieg des Flächenanteils der Gaseinschlüsse an der Gesamtfläche bestätigen (siehe Abbildung 3.34). Lediglich von der dreifachen Bewitterung hin zur sechsfachen Bewitterung konnte kein weiterer Anstieg des Flächenanteils festgestellt werden. Allerdings liegt der prozentuale Anteil der Fläche der Gaseinschlüsse an der Gesamtfläche bereits bei den Probekörpern nach 3 x Z_1 bei ca. 25 %. Es wird vermutet, dass es einen maximalen prozentualen Anteil der Gaseinschlüsse gibt. Die Steigerung der Inhomogenität der inneren Schaumstruktur konvergiert gegen einen Grenzwert.

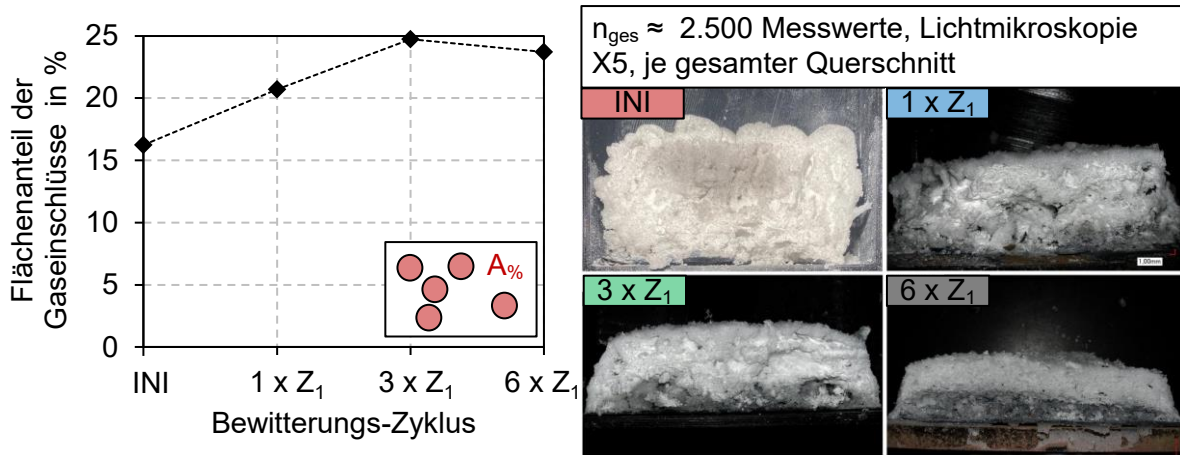


Abbildung 3.34: Ergebnisse der Messung des Durchmessers der Gaseinschlüsse (> 300 µm) für alle Bewitterungsstufen des kommerziellen, wasserbasierten Produktes: Entwicklung des prozentualen Flächenanteils der Gaseinschlüsse an der gesamten Querschnittsfläche des jeweiligen Schnittes in Abhängigkeit der Bewitterungsstufe sowie Darstellung repräsentativer Schnittflächen der Morphologie je Bewitterungsstufe

Neben den Veränderungen der inneren Struktur wurden sowohl bei der optischen Betrachtung der Schaumstrukturen (siehe Abbildung 3.20 und Abbildung 3.21) nach dem Brandversuch als auch der Schnittführung der morphologischen Untersuchungen Veränderungen der Oberfläche festgestellt.

Daher wurden Detailuntersuchungen zur Analyse der Veränderungen der Oberflächenstruktur mithilfe eines 3D-Profilometers sowie des Lichtmikroskopes vorgenommen. In Abbildung 3.35 sind dreidimensionale Scans der Oberflächen für die wasserbasierte Richtrezeptur dargestellt, die mit einem 3D-Profilometer aufgenommen wurden. Die bereits in Kapitel 3.6 beschriebenen Oberflächenveränderungen, d.h. von einer mit vielen feinen Blasen bedeckten Oberfläche im Initialzustand hin zu einer harten, glatten Oberfläche bei zunehmender Bewitterungsdauer, sind in Abbildung 3.35 deutlich zu erkennen. In der Bewitterungsstufe $1 \times Z_1$ sind noch einzelne, größere Blasen vorhanden. Dazwischen hat sich bereits eine glatte Oberfläche gebildet. In der Bewitterungsstufe $3 \times Z_1$ ist vollflächig eine glatte, harte Oberflächenschale vorhanden. Blasen sind im aufgeschäumten Zustand an der Oberfläche nicht mehr zu sehen. Bei einer weiteren Verlängerung der Bewitterungsdauer ($6 \times Z_1$) geht die glatte Oberfläche zu einer teilweise offenporigen Oberfläche über. Anhand der Bilder in Abbildung 3.20 kann zudem eine Ablösung von feinen Schichten festgestellt werden.

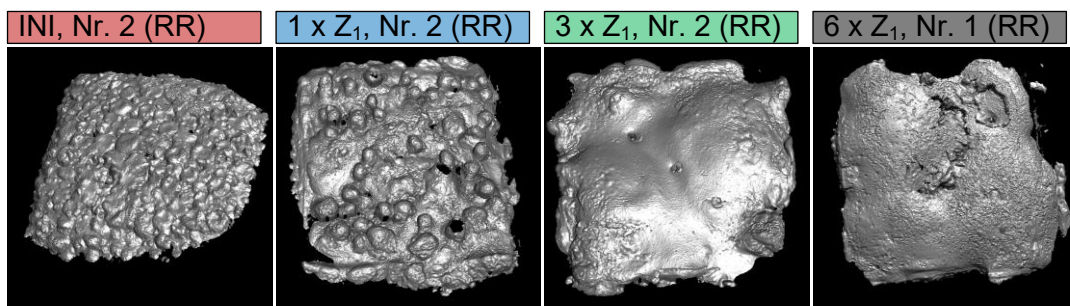


Abbildung 3.35: 3D-Ansicht der Oberflächen repräsentativer Probekörper der Erwärmungsversuche mit der wasserbasierten Richtrezeptur (RR) je Bewitterungsstufe

Die Entwicklung über die Bewitterungsdauer hin zu einer glatten, harten Oberfläche ist anhand der lichtmikroskopischen Detailaufnahmen in Abbildung 3.36 verdeutlicht. Von oben nach unten sind die Oberflächen von repräsentativen Probekörpern des kommerziellen, wasserbasierten RBS für die unterschiedlichen Bewitterungsstufen bei fünffacher (links) und 20-facher (rechts) Vergrößerung dargestellt. Für die Bewitterungsstufe $1 \times Z_1$ ist zu erkennen, dass sich weiterhin Blasen an der Oberfläche ausbilden. Allerdings grenzen diese nicht mehr wie im unbewitterten Zustand direkt an einander, sondern werden von einer harten, glatten Struktur getrennt, die von feinen Rissen durchzogen ist. Mit zunehmender Bewitterungsdauer bilden sich keine Blasen mehr an der Oberfläche aus. Die Oberflächenstruktur ist durchgehend glatt und hart. Es bilden sich zunehmend

mehr und größere sowie feine Risse an der Oberfläche. Diese zunehmende Degradation ist im Vergleich der Bewitterungsstufen $3 \times Z_1$ und $6 \times Z_1$ erkennbar (siehe Abbildung 3.36).

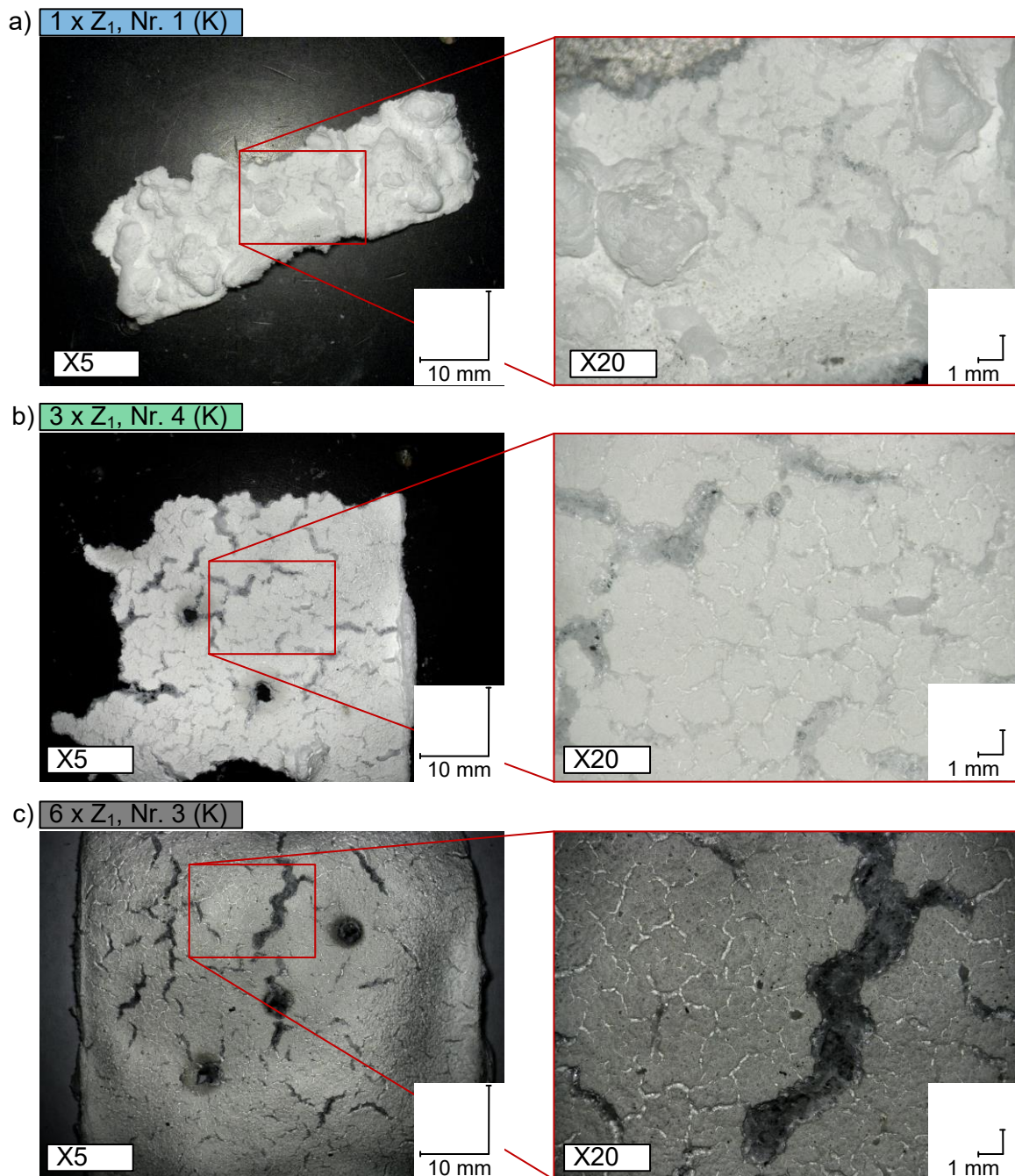


Abbildung 3.36: Lichtmikroskopische Detailaufnahmen der Oberfläche der Schaumstruktur des kommerziellen, wasserbasierten RBS nach dem Brandversuch für die Bewitterungsstufen a) $1 \times Z_1$, b) $3 \times Z_1$, c) $6 \times Z_1$

In Abbildung 3.37 sind weitere Detailbetrachtungen der oberflächlichen glatten, harten Schale der Schaumstruktur einer sechsfach bewitterten Probe mit der wasserbasierten Richtrezeptur dargestellt. Wie bereits in Abbildung 3.36 ersichtlich, konnte die harte, glatte Oberfläche bei den

Untersuchungen der Schaumstruktur von der unterliegenden Porenstruktur getrennt werden. Wie auch in Abbildung 3.37 a) und b) zu erkennen, wies diese eine ausreichende Stabilität auf und konnte für die morphologischen Untersuchungen nicht mit einem feinen Draht durchgeschnitten werden, da die Schale hart und spröde war. Anhand dieser Beobachtungen wird gezeigt, dass sich die analysierten Veränderungen der Oberfläche ausschließlich auf die Oberfläche der Schaumstruktur beschränken. Die Dicke der glatten, harten Schale konnte innerhalb der Untersuchungen mit dem Lichtmikroskopie gemessen werden und beträgt ca. 1,4 mm (siehe Abbildung 3.37 c)). Durch das Loslösen der oberflächlichen Schale von dem Rest der Schaumstruktur konnte auch die Innenseite der Schale betrachtet werden. Neben Resten der feinporigen Struktur, die auf einen Verbund zur unterliegenden Schaumstruktur hindeuten, konnten glatte Bereiche beobachtet werden (siehe Abbildung 3.37 d) und e)).

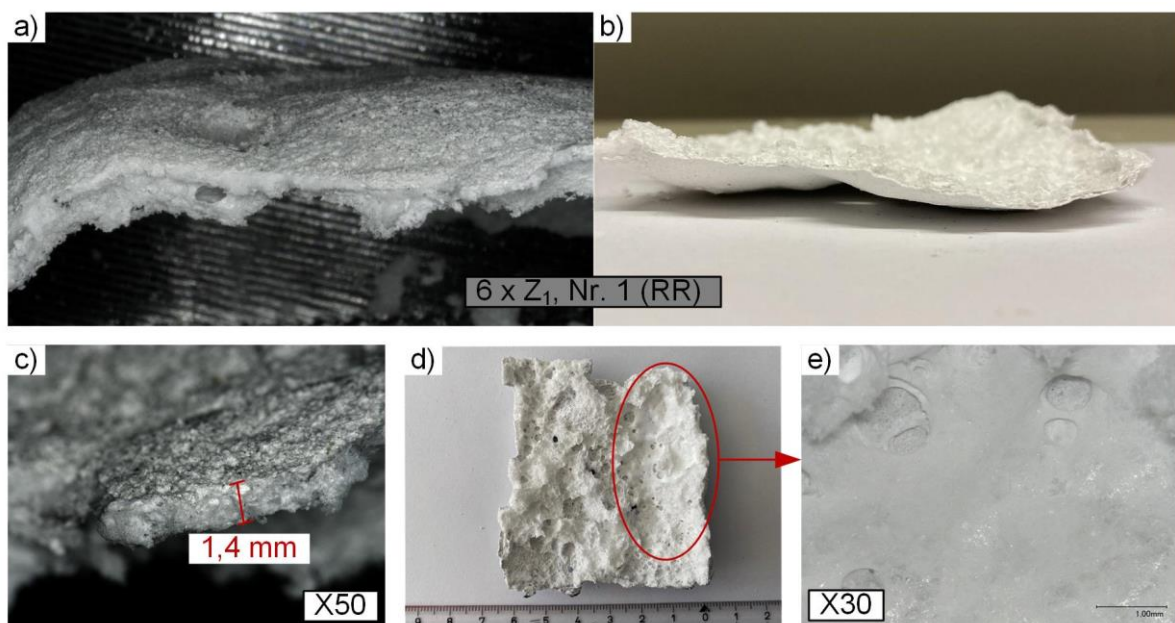


Abbildung 3.37: Detailbetrachtung der glatten, harten oberflächlichen Schale der Schaumstruktur des Probekörpers mit der wasserbasierten Richtrezeptur bewittert nach 6 x Z₁: a) und b) Iso-metrische Darstellung der Schale, c) Messung der Dicke bei 50-facher Vergrößerung, d) Innenansicht der Schale, e) Detailansicht bei 30-facher Vergrößerung der Innenseite der Schale (Anmerkung: Oberflächenschale konnte von der restlichen Schaumstruktur getrennt werden und separat betrachtet werden.)

Ansätze für Erklärungen der durch die Bewitterung hervorgerufenen Veränderungen an der Oberfläche des aufgeschäumten RBS sind in der Literatur nicht zu finden. Durch die aufgebrachte Beanspruchung gemäß Typ Z₁, die durch eine variierende Temperatur sowie eine hohe Luftfeuchtigkeit definiert ist, kann abgeleitet werden, dass die Veränderungen durch die Feuchtigkeit hervorgerufen werden. In der Literatur werden wenig wasserbasierte RBS mit zyklischer Beanspruchung untersucht, sondern zumeist epoxidharzbasierte oder lösemittelhaltige RBS

(siehe Kapitel 2.3.4). Zudem wird oftmals nur die Oberfläche nach der Bewitterung und nicht zusätzlich nach dem Brandversuch analysiert. Bei dem untersuchten epoxidharzbasierten RBS im Forschungsprojekt von *Schaumann et al. (2022)* wurden keine Veränderungen der Oberfläche der Schaumstruktur festgestellt. In den Bildern der Probekörper von *Wang, L.L. et al. (2013a)* und *Wang, J. & Wang, G. (2014)* mit jeweils einem lösemittelbasierten RBS lässt sich ebenfalls eine harte Schale an der Oberfläche erkennen. Auch in *Wang, J. & Zhao, M. (2020)* ist eine harte, aber schwarze Schale an der Oberfläche erkennbar. Jedoch wurde diese Beobachtung nicht analysiert. Durch Elementaranalysen von Proben, die an der Oberfläche der bewitterten Proben von lösemittelhaltigen RBS entnommen wurden, wie beispielsweise von *Wang, J. et al. (2014a)* und *Wang, J. & Zhao, M. (2020)*, konnte gezeigt werden, dass der Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche mit zunehmender Bewitterungsdauer sinkt und der Gehalt an Sauerstoff, Stickstoff und Phosphor steigt. Dieses Ergebnis deutet auf die Migration von APP, PER und MEL an die Oberfläche hin. *Wang, L.L. et al. (2020)* beobachteten ebenfalls die Veränderung bei einem lösemittelhaltigen RBS bei der Bewitterung hin zu einer glatten, harten Schale an der Oberfläche nach dem Brandversuch und begründeten dies mit der Migration der Bestandteile. Durch die Auswaschung fehlen die Bestandteile im oberflächlichen Bereich, sodass die Bildung der glatten Schale hervorgerufen werden soll.

Dadurch, dass die Beobachtungen bisher nur bei lösemittelhaltigen und wasserbasierten RBS gemacht wurden, liegt die Vermutung nahe, dass das Bindemittel für diese Veränderungen mitverantwortlich ist. Die Hauptbestandteile sind bei epoxidharzbasierten Systemen ähnlich, allerdings unterscheidet sich das Bindemittel signifikant. Belegt werden kann diese Hypothese im Rahmen dieser Dissertation nicht, sodass an dieser Stelle weiterhin Forschungsbedarf besteht. Der Einfluss der Oberflächenveränderung im Brandversuch bei bewitterten Proben wird jedoch in die Analyse und Diskussion der experimentellen Untersuchungen im folgenden Kapitel aufgenommen.

3.8 Diskussion der Ergebnisse

Nachdem unterschiedliche experimentelle Untersuchungen inklusive der Ergebnisse dargestellt wurden, folgt in diesem Kapitel die Analyse der Erkenntnisse im gesamtheitlichen Kontext.

Die Basis für die Bewertung der Leistungsfähigkeit von RBS im Brandfall sind die Erwärmungsversuche, in denen beschichtete Stahlplatten in einem Elektroofen getestet und u.a. die Temperatur auf der Rückseite der Stahlplatte gemessen wurde. Anhand der Stahltemperatur wird die thermische Schutzwirkung bewertet. Mit der Analyse der Ergebnisse der Brandversuche in Kapitel 3.6.3 wurde gezeigt, dass die Leistungsfähigkeit der RBS mit zunehmender Bewitterungsdauer sukzessiv abnimmt. Dabei wurden für die wasserbasierte Richtrezeptur und das

kommerzielle, wasserbasierte RBS vergleichbare Ergebnisse erzielt. In diesen Untersuchungen, die ohne eine Applikation eines Decklacks durchgeführt wurden, wurde die Bewitterung vom Typ Z_1 gemäß *EAD 350402-00-1106 (2017)* für die Anwendung der Beschichtung in feuchten Innenräumen angesetzt. Dies stellt insbesondere mit der mehrfachen Wiederholung der Zyklen eine merkbare Beanspruchung für wasserbasierte RBS dar. In Abbildung 3.38 ist zu erkennen, dass eine festgelegte Temperatur (500 - 650 °C) an der Stahlplattenrückseite mit zunehmender Bewitterungsdauer für beide RBS früher erreicht wird. Anhand der umfangreichen experimentellen Untersuchungen in diesem Kapitel wurden die Mechanismen, die zu der Degradation der thermischen Schutzwirkung führen, detailliert untersucht und Parameter hinsichtlich einer Korrelation mit der Leistungsfähigkeit der RBS analysiert.

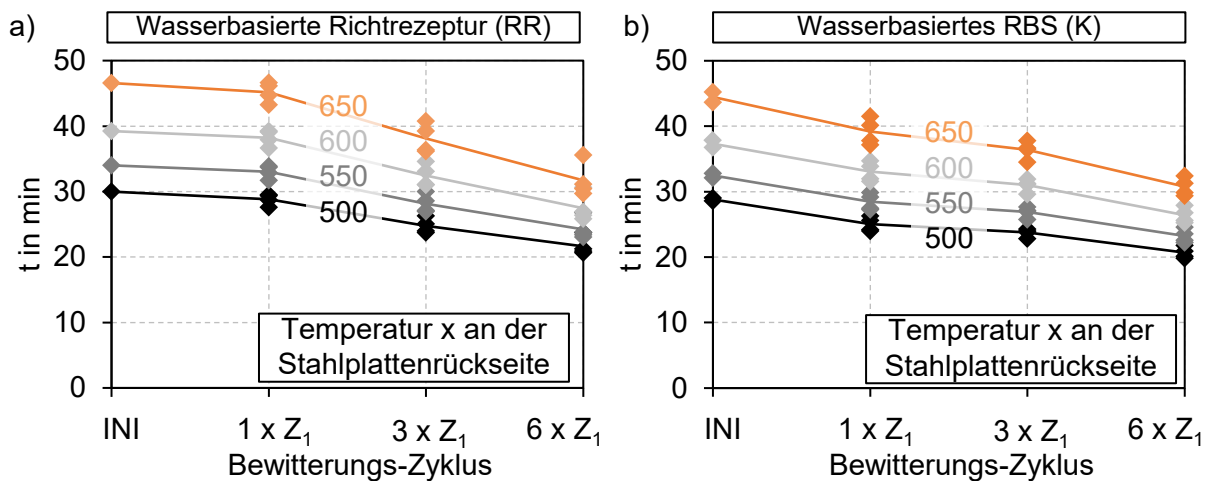


Abbildung 3.38: Zeit t , bei der eine Temperatur von 500 °C/ 550 °C/ 600 °C/ 650 °C an der Stahlplattenrückseite erreicht wird: a) bei der wasserbasierten Richtrezeptur (RR), b) bei dem kommerziellen, wasserbasierten RBS (K)

Zunächst werden die Ergebnisse der Erwärmungs- und Expansionsversuche zusammengeführt und analysiert. Sowohl in den Erwärmungs- als auch den Expansionsversuchen wurde mit zunehmender Bewitterungsdauer eine Abnahme der Höhe der Schaumschicht festgestellt. Bei den Stahlplattenversuchen wurde lediglich die Endschichtdicke nach dem Ausbau der Probekörper gemessen, während aus den Expansionsversuchen der Verlauf der Expansion über die RBS-Temperatur abgeleitet wurde. In Abbildung 3.39 ist für beide untersuchten RBS ein Vergleich der Expansionsfaktoren aus den Erwärmungs- und Expansionsversuchen dargestellt. Für die Erwärmungsversuche werden die gemessenen Endschichtdicken auf die TSD des jeweiligen Probekörpers bezogen und so die Expansionsfaktoren ermittelt. Da diese Expansionsfaktoren am Ende der Brandversuche vorliegen, werden zu Vergleichszwecken die Werte der Expansionsfaktoren aus der digitalen Bildanalyse am Ende der Versuche in Abbildung 3.39 aufgeführt. Damit entspricht der Wert nicht dem maximalen Wert des Expansionsfaktors, sondern

beinhaltet bereits die in den Brandversuchen beobachtete Schrumpfung aufgrund des nachlassenden Gasdrucks sowie der Pyrolyse.

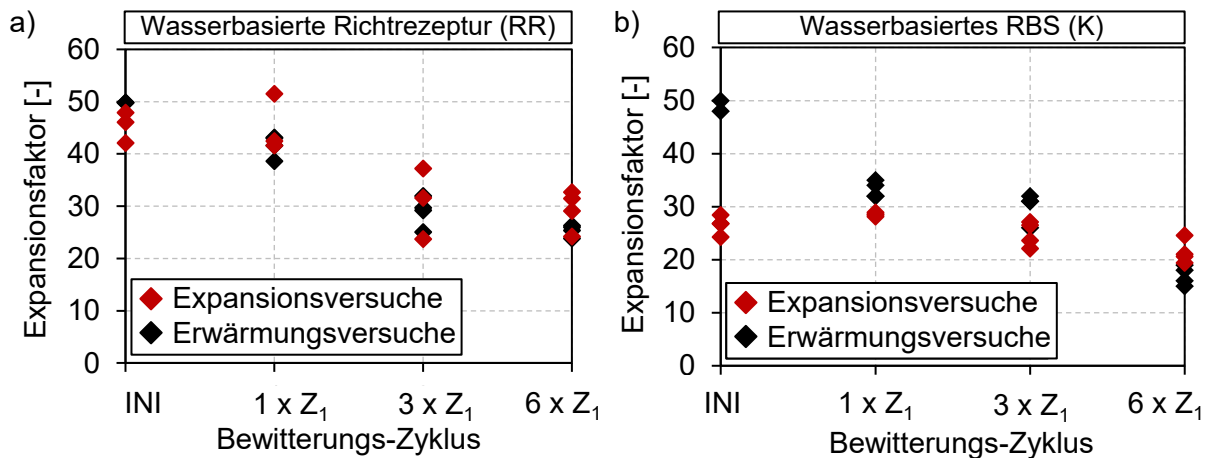


Abbildung 3.39: Vergleich der Expansionsfaktoren am Ende der Expansionsversuche (Kapitel 3.5) sowie dem Faktor ermittelt aus der Endschichtdicke der Erwärmungsversuche (Kapitel 3.6) bezogen auf die TSD: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K)

Es ist in Abbildung 3.39 a) zu erkennen, dass die Ergebnisse der Erwärmungs- und Expansionsversuche der wasserbasierten Richtrezeptur in hohem Maße übereinstimmen. Die Expansion des RBS auf den Stahlplatten wird von den kleinskaligen Probekörpern der Expansionsversuche realitätsnah abgebildet. In den Expansionsversuchen liegen lediglich die Werte der unbewitterten und der einfach bewitterten Proben sowie der dreifach und sechsfach bewitterten Proben nahezu auf gleichem Niveau. Dies kann durch die Ergebnisse der Erwärmungsversuche nicht bestätigt werden. Allerdings wird der Trend, dass mit zunehmender Bewitterungsdauer die Höhe der Expansion abnimmt, abgebildet. Für das kommerzielle RBS liegen Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Versuche vor (siehe Abbildung 3.39 b)). Für die unbewitterten Proben wird in den Erwärmungsversuchen ein doppelt so hoher Wert für die Expansion ermittelt. Die geringe Expansion der Probekörper, die mit dem kommerziellen Produkt beschichtet wurden, wurde bereits in Kapitel 3.5 festgestellt. Aus dem Vergleich mit der Expansionshöhe der Brandversuche aus Kapitel 3.6 wird ersichtlich, dass signifikante Abweichungen vorliegen. Bei den Expansionsversuchen mit dem kommerziellen Produkt ist auffällig, dass sich eine deutlich veränderte Oberfläche der Schaumstrukturen bei den bewitterten Proben ausgebildet hat. Bei den kleinskaligen Probekörpern hat sich eine harte Oberfläche gebildet, wie sie auch bei der Analyse der Morphologie der Erwärmungsversuche herausgearbeitet wurde (siehe Kapitel 3.7). Die Veränderungen der Oberfläche waren für das kommerzielle Produkt (siehe Abbildung 3.13) deutlich ausgeprägter als für die Richtrezeptur (siehe Abbildung 3.14). In der Bildanalyse wurde beobachtet, dass die Bildung der harten Schale an der Oberfläche einen Einfluss auf die Expansion hatte. Es

war ersichtlich, dass es zu einer Restriktion der Expansion kommt und sich dadurch eine unebene, inhomogene Schaumhöhe ausbildet. Bei der sechsfach bewitterten Probe konnte beobachtet werden, dass die Expansion von den unbewitterten Seitenflächen ausging und dadurch die Expansion an den Rändern deutlich höher war als in der Mitte. Die Veränderungen an der Oberfläche durch die zunehmende Bewitterungsdauer liefern keine Begründung für den stark abweichenden Wert der Expansionshöhe der unbewitterten Probe, zeigen jedoch, dass die Randeinflüsse bei dem kommerziellen Produkt bei den kleinskaligen Probekörpern der Expansionsversuche (\varnothing 30 mm) hoch waren. Es ist festzuhalten, dass das Verhalten der Proben der Erwärmungsversuche in den kleinskaligen Expansionsversuchen für das kommerzielle RBS nicht korrekt abgebildet wird. Für die Probekörper mit der wasserbasierten Richtrezeptur wird eine gute Übereinstimmung der Erwärmungs- und Expansionsversuche erzielt.

Aus den Schnitten durch die Schaumstruktur der Probekörper der Erwärmungsversuche beider RBS wird zudem ersichtlich, dass neben einer Reduktion der Expansionshöhe auch eine Veränderung der Morphologie mit zunehmender Bewitterungsdauer festzustellen ist. Bei den bewitterten Proben ist die Morphologie optisch durch eine höhere Inhomogenität gekennzeichnet (siehe Abbildung 3.28). In lichtmikroskopischen Analysen wurde die Morphologie der Schaumstruktur vertieft untersucht. Veränderungen der inneren Struktur von bewitterten RBS wurden bereits in der Literatur festgestellt (*Wang, L.L. et al., 2013a; Anees & Dasari, 2018; Wang, J. & Zhao, M., 2020*). Allerdings wurden die Analysen in der Regel optisch und qualitativ durchgeführt. Bei quantitativen Messungen der Porengröße, welche in den Untersuchungen als Parameter für die Veränderungen der Morphologie verwendet werden, wurden in Kapitel 2.1.6 signifikante Unterschiede in den Ergebnissen aufgezeigt. Diese Abweichungen resultieren aus unterschiedlichen Ansätzen von Messverfahren zur Bestimmung der Porengröße. Daher wurde in den lichtmikroskopischen Untersuchungen in Kapitel 3.7 ein quantitatives, reproduzierbares Vorgehen zur Analyse der Morphologie angewandt. Entgegen der Ergebnisse aus der Literatur wurde kein erhöhter Porendurchmesser beziehungsweise Durchmesser der Gaseinschlüsse ermittelt. Anhand der systematischen Messungen der Poren und Gaseinschlüsse wurde deutlich, dass die Veränderungen der Schaumstruktur von einer feinporigen, homogenen zu einer inhomogeneren Struktur bei zunehmender Bewitterungsdauer viel mehr von der Zunahme des Anteils an größeren Gaseinschlüssen geprägt sind. Bei den unbewitterten Probekörpern liegt bei den vereinzelt vorkommenden größeren Gaseinschlüssen eine klare Abgrenzung von der restlichen feinporigen Schaumstruktur vor, wohingegen mit zunehmender Bewitterungsdauer die Ränder der großen Gaseinschlüsse immer unklarer werden. Darüber hinaus treten bei den unbewitterten Probekörpern hauptsächlich rundliche Gaseinschlüsse auf. Bei den bewitterten Probekörpern verändern sich diese immer mehr in die Richtung von länglichen, rissartigen Gaseinschlüssen. Der Anteil der

Gaseinschlüsse steigt sukzessive mit zunehmender Bewitterungsdauer bei der wasserbasierten Richtrezeptur von 8 % bei den unbewitterten Proben auf knapp 20 % bei den sechsfach bewitterten Proben. Damit wird deutlich, dass sowohl die thermische Schutzwirkung als auch die Morphologie sukzessive degradiert. Inwiefern diese Veränderung der Morphologie mitentscheidend für die Reduktion der thermischen Schutzwirkung der bewitterten Beschichtung ist und damit einen wichtigen Mechanismus der Bewitterung darstellt, gilt es in Kapitel 4 anhand von numerischen Simulationen zu untersuchen. Es werden Untersuchungen durchgeführt, in denen die Fragestellung verfolgt wird, welche Einflüsse aus der Bewitterung in dem Modell und den Materialkennwerten berücksichtigt werden müssen, um die Mechanismen des gesamtheitlichen RBS bei Bewitterung abbilden zu können. Die Berücksichtigung der Messungen aus Kapitel 3.7 sowie den ausgearbeiteten Diskrepanzen der Literatur in Kapitel 2.1.6 wird analysiert.

In den optischen Analysen wurden Veränderungen an der Oberfläche festgestellt. Mit zunehmender Bewitterungsdauer sind Risse, Aufplatzungen und Löcher an der Beschichtungs Oberfläche aufgetreten. In mikroskopischen Untersuchungen wurde bei den drei- bzw. sechsfach bewitterten Proben zudem auch eine Bildung von feinen Rissen, die mit dem Auge nicht erkennbar sind, beobachtet. Die beobachtete Degradation der Oberfläche deckt sich mit den Erkenntnissen aus den Untersuchungen der Literatur (*Wang, L.L. et al., 2013a; Wang, L.L. et al., 2020; Zhang, T. et al., 2021*), in denen bei bewitterten RBS mit zunehmender Dauer ebenfalls Risse, Falten, Blasen und Unebenheiten an der Oberfläche festgestellt wurden. In den Untersuchungen wird die Zunahme der Degradation mit zunehmender Bewitterungsdauer anhand von optischen Untersuchungen mit dem Auge belegt. Da in den Erwärmungsversuchen in Kapitel 3.6 ebenfalls eine sukzessive Reduktion der thermischen Schutzwirkung festgestellt wurde, wird anhand dieser Ergebnisse eine Korrelation der Beschaffenheit der Oberfläche und der Leistungsfähigkeit der RBS abgeleitet.

Die Korrelation basiert in diesen Untersuchungen, wie auch der Literatur, zunächst auf qualitativen Kennwerten, wie dem optischen Eindruck der Oberfläche. Aus diesem Grund wurden weiterführende experimentelle Untersuchungen durchgeführt, die die Ableitung einer Korrelation von messbaren Kennwerten und der thermischen Schutzwirkung als Ziel hatten. In Abbildung 3.40 ist die prozentuale Veränderung von verschiedenen Parametern über die Bewitterungsdauer dargestellt. Die thermische Schutzwirkung der RBS wird dabei anhand der Zeit t_{500} abgebildet, welche in den Erwärmungsversuchen ermittelt wurde. Die thermische Schutzwirkung nimmt sukzessive über die Bewitterungsstufen ab. An dieser Stelle ist nochmal zu betonen, dass die ablaufenden Mechanismen bei einer Bewitterung hochkomplex und vielschichtig sind, sodass keine lineare Extrapolation der Nutzungsdauer mit zunehmender Wiederholung der Bewitterungs-Zyklen angenommen werden

kann. Es ist keine zeitliche Zuordnung der Bewitterungs-Zyklen $3 \times Z_1$ sowie $6 \times Z_1$ zu einer Nutzungsdauer in Jahren möglich.

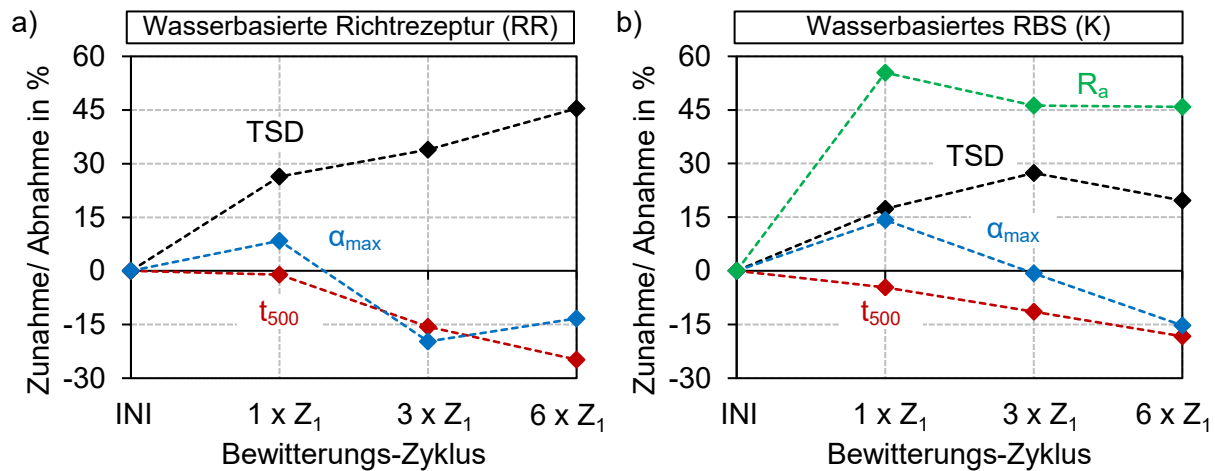


Abbildung 3.40: Prozentuale Zu- bzw. Abnahme der TSD, des maximalen Expansionsfaktors α_{max} , der Zeit t_{500} sowie der Linienrauheit R_a abhängig von der Bewitterungsdauer: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K) (Anmerkung: Die Linienrauheit R_a wurde nur bei dem kommerziellen, wasserbasierten RBS gemessen.)

Für beide RBS ist in Abbildung 3.40 a) und b) ersichtlich, dass der maximale Wert des temperaturabhängigen Verlaufs des Expansionsfaktors aus den kleinskaligen Brandversuchen ebenfalls tendenziell mit zunehmender Bewitterungsdauer abnimmt. Es ist allerdings keine eindeutige Korrelation mit der thermischen Schutzwirkung erkennbar. Beispielsweise ist in Abbildung 3.40 a) zu sehen, dass die Abnahme des maximalen Expansionsfaktors von den sechsfach bewitterten Proben geringer als bei den dreifach bewitterten Proben ist, die thermische Schutzwirkung mit zunehmender Bewitterungsdauer jedoch weiter sinkt. Des Weiteren ist der maximale Expansionsfaktor für die einfach bewitterten Proben im Vergleich zu den unbewitterten Proben höher, was auf eine ungleichmäßigere Ausbildung der Schaumschicht mit größeren Blasen an der Oberfläche zurückzuführen ist (siehe Kapitel 3.5.3).

Darüber hinaus konnte insbesondere aus den experimentellen Untersuchungen mit der wasserbasierten Richtrezeptur abgeleitet werden, dass die gemessene TSD mit zunehmender Bewitterung aufgrund von Quelleffekten bei Vorhandensein von Feuchtigkeit ansteigt. Wie in Abbildung 3.40 a) zu erkennen ist, nimmt die TSD mit jeder weiteren Steigerung der Bewitterungsdauer weiter zu. Da die thermische Schutzwirkung sukzessive abnimmt, ist ein Zusammenhang zu vermuten. Dieselbe Tendenz wurde bei dem kommerziellen RBS bis zur Bewitterungsstufe $3 \times Z_1$ beobachtet (siehe Abbildung 3.40 b)). Bei der Steigerung der Bewitterungsdauer von der dreifachen zur sechsfachen Wiederholung des Zyklus konnte keine weitere Zunahme der TSD beobachtet werden beziehungsweise prozentual nimmt die TSD bei

6 x Z₁ weniger zu. In Absolutwerten wurden für beiden Bewitterungsstufen TSD der Probekörper von ca. 1,5 mm ermittelt. Schwankungen der TSD im unbewitterten Zustand sorgen für die prozentualen Unterschiede. Die Tendenz, dass die TSD mit zunehmender Bewitterungsdauer sukzessive weiter zunimmt, wird durch die Ergebnisse der Messungen des kommerziellen RBS nicht bestätigt. Die Beschichtung nimmt nicht ungehindert Feuchtigkeit auf, sondern es gibt einen Sättigungspunkt, ab welchem keine weitere Zunahme der Feuchtigkeit und damit verbunden auch keine Zunahme der TSD auftritt.

Des Weiteren wurden in Kapitel 3.3 neben qualitativen Analysen der Oberfläche der bewitterten Probe auch eine quantitative Messung der Oberflächenrauheit für das kommerzielle RBS vorgenommen. Die Veränderungen der Linienrauheit über die Bewitterungsdauer sind ebenfalls in Abbildung 3.40 b) dargestellt. Es ist zu sehen, dass bei den bewitterten Proben eine Zunahme der Rauheit gemessen werden konnte, es allerdings keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Bewitterungsstufen gibt. Daraus ergibt sich auch, dass für die untersuchten Probekörper keine Korrelation zwischen der Rauheit und der thermischen Schutzwirkung abgeleitet werden kann. Die thermische Schutzwirkung nimmt mit zunehmender Bewitterungsdauer sukzessive ab, sodass sich die einzelnen Bewitterungsstufen unterscheiden (siehe Abbildung 3.40 b)). Dies ist für die Rauheit nicht gemessen worden. Es ist jedoch festzuhalten, dass in den optischen Beobachtungen zwischen den unterschiedlich lang bewitterten Proben dennoch Unterschiede festgestellt werden konnten (siehe Abbildung 3.23). Es konnten Risse, Blasen und Aufplatzungen beobachtet werden. Eventuell kann über zukünftig verbesserte Messverfahren eine Korrelation zwischen der Oberflächenbeschaffenheit und der thermischen Schutzwirkung hergestellt werden.

Die in Kapitel 3.4 durchgeführten thermoanalytischen Verfahren liefern einen Beitrag, um die ablaufenden Mechanismen in der Beschichtung durch die äußeren Einflüsse bewerten zu können. Allerdings ist ebenso festzuhalten, dass ein Rückschluss auf die thermische Schutzwirkung anhand der TG- oder DSC- Analyse nicht möglich ist. Der Masseverlust über die Zeit variiert nur geringfügig für die unterschiedlichen Bewitterungsstufen. Bei der Analyse der Ableitung des Masseverlustes wird deutlich, dass Unterschiede im Temperaturbereich von ca. 100 °C aufgrund des während der Bewitterung aufgenommenen Wassers sowie im Bereich von 220 – 280 °C zwischen den unbewitterten und bewitterten Proben vorliegen. Im zweiten Temperaturbereich reagieren die Bestandteile APP und PER sowie MEL zersetzt sich. Die Bestandteile beziehungsweise die Stöchiometrie der Bestandteile ist durch die Bewitterung beeinflusst. Allerdings ist kein Unterschied zwischen den Bewitterungsstufen zu erkennen, sodass keine Korrelation zu der sukzessiv abnehmenden thermischen Schutzwirkung abgeleitet werden kann. In der DSC-Analyse sind ebenfalls Unterschiede zwischen den Bewitterungsstufen erkennbar. Auffällig ist allerdings, dass

lediglich bei den sechsfach bewitterten Proben ein abweichendes Verhalten ermittelt wurde. Der gemessene Wärmestrom ab ca. 300 °C ist für die sechsfach bewitterten Proben geringer, sodass die Vermutung naheliegt, dass das System danach weniger Wärme aufnimmt und der Aufschäumvorgang schneller abgeschlossen ist. Diese Argumentation wird durch die beschriebenen Mechanismen der Migration von Hauptbestandteilen sowie des anschließenden Auswaschens infolge der Feuchtigkeit gestützt. In den Ergebnissen der DSC-Analyse ist kein Unterschied zwischen den unbewitterten Proben sowie den einfach bzw. dreifach bewitterten Proben zu erkennen, sodass auch für dieses Verhalten keine Korrelation zur thermischen Schutzwirkung abgeleitet werden kann. Anhand der thermoanalytischen Verfahren wird deutlich, dass das Verhalten der RBS im Brandfall hochkomplex ist und nicht nur chemische Veränderungen für die Degradation der Beschichtungen infolge der Bewitterung verantwortlich sind.

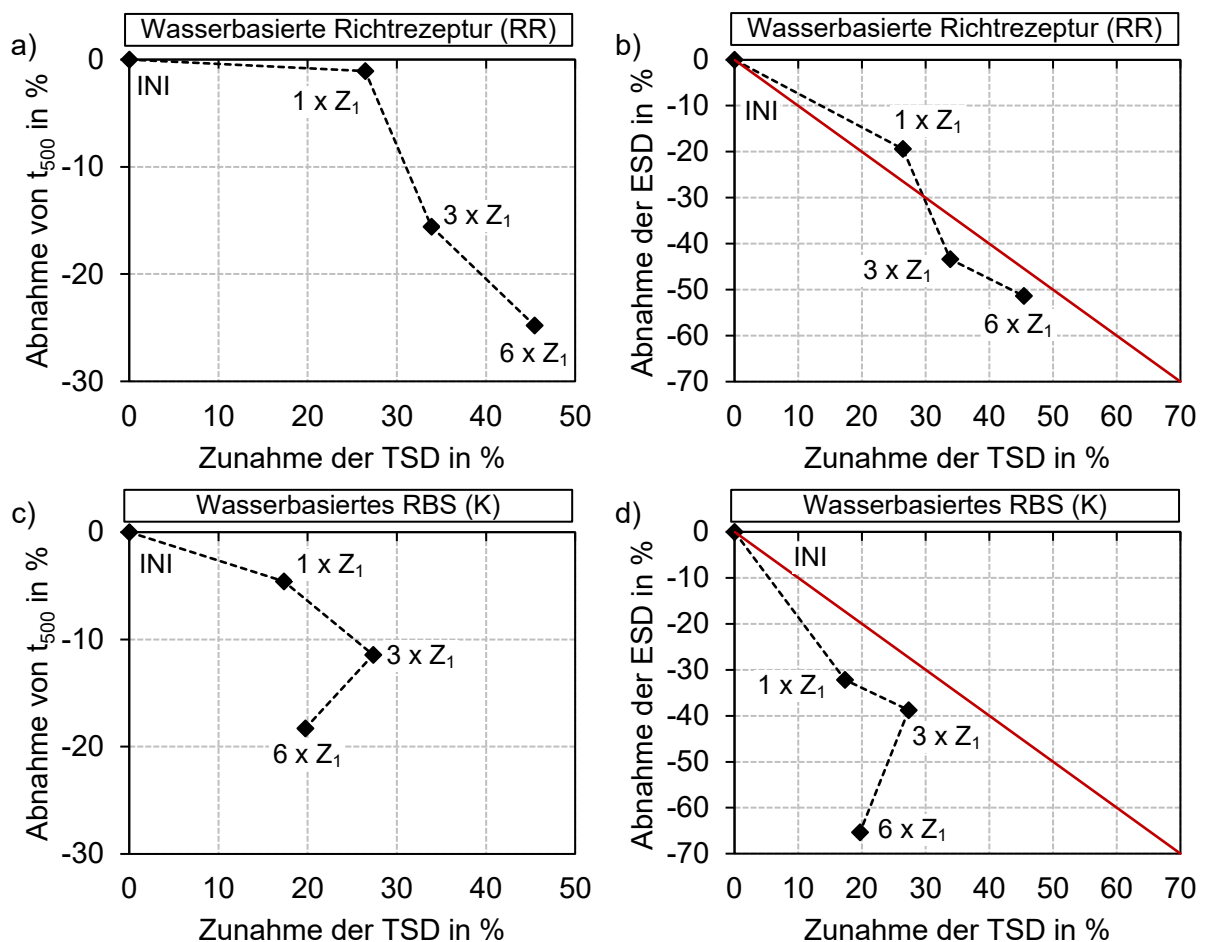


Abbildung 3.41: Korrelation der thermischen Schutzwirkung und der TSD (a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), c) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K) sowie der ESD und der TSD (b) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), d) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K) (Anmerkung: Mit einer roten Linie ist in b) und d) jeweils die Winkelhalbierende eingezeichnet.)

Die bildhaft dargestellte Korrelation der Zunahme der TSD mit der thermischen Schutzwirkung sowie der reduzierten Expansion, ausgedrückt durch die gemessene Endschichtdicke (ESD) in den Erwärmungsversuchen, ist in Abbildung 3.41 dargestellt. Für die wasserbasierte Richtrezeptur ist zu erkennen, dass es eine Tendenz gibt, dass mit zunehmender TSD aufgrund der Bewitterung auch die thermische Schutzwirkung ausgedrückt durch die Zeit t_{500} (siehe Abbildung 3.41 a)) und die ESD der Probekörper (siehe Abbildung 3.41 b)) abnimmt. Es ist zu erkennen, dass für die wasserbasierte Richtrezeptur ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Zunahme der TSD infolge der Bewitterung sowie der Abnahme der ESD vorliegt. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass physikalisch keine kausale Begründung für diesen Zusammenhang vorliegt. Die bei der wasserbasierten Richtrezeptur beobachteten Zusammenhänge werden durch die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an dem kommerziellen, wasserbasierten RBS jedoch nicht bestätigt, da die TSD nicht sukzessive mit zunehmender Bewitterungsdauer zunimmt.

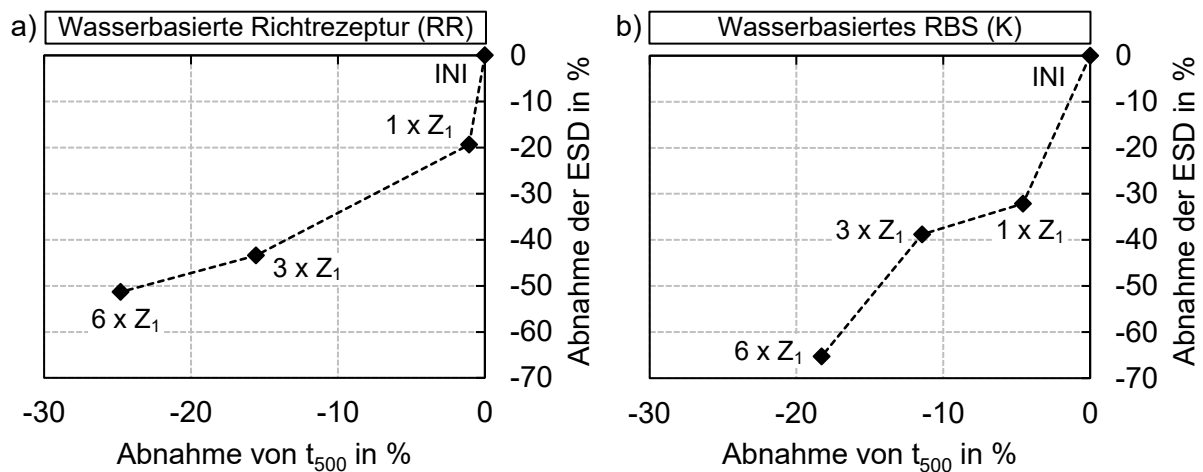


Abbildung 3.42: Korrelation der thermischen Schutzwirkung und der ESD: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K)

Abgeleitet aus den experimentellen Untersuchungen und der Darstellung der Zusammenhänge in Abbildung 3.41, in der erkennbar ist, dass sowohl die ESD als auch die Zeit t_{500} mit zunehmender Bewitterungsdauer abnehmen. In Abbildung 3.42 ist der Zusammenhang der Reduktion der ESD sowie der thermischen Schutzwirkung für beide RBS dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im Vergleich der beiden RBS kein einheitliches Verhalten beobachtet werden kann. Die ESD und die thermische Schutzwirkung nehmen nicht in gleichem Maße bei den beiden Produkten ab.

Um das Verhalten der RBS unter Einfluss von Bewitterungseinflüssen sowie die Mechanismen tiefer untersuchen zu können, wird in Kapitel 4 ein numerisches Modell entwickelt, mit dem das Verhalten bewitterter RBS im Brandfall simuliert werden kann. Die Erkenntnisse aus der Vielzahl von experimentellen Untersuchungen werden in die Modellbildung sowie die Eingabeparameter

einfließen, sodass eine Abschätzung vorgenommen werden kann, welche Mechanismen entscheidend sind, um das Erwärmungsverhalten von bewitterten RBS korrekt abbilden zu können.

3.9 Zusammenfassung

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden zwei wasserbasierte RBS verwendet. Die künstliche, beschleunigte Bewitterung in der Klimakammer wurde nach dem Typ Z₁ der *EAD 350402-00-1106 (2017)* durchgeführt. Dabei wurde der Zyklus 1x, 3x und 6x angewandt, um Aussagen über das Langzeitverhalten sowie die Mechanismen treffen zu können. Es wurde eine wasserbasierte Richtrezeptur sowie ein kommerzielles, wasserbasiertes Produkt verwendet. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen werden nachfolgend zusammengefasst:

- **Thermoanalytische Verfahren**

Gekoppelte TG-DSC-Analysen wurden für alle Bewitterungsstufen der wasserbasierten Richtrezeptur durchgeführt. In den TG-Analysen wurde der Masseverlust während der Beanspruchung mit einer konstanten Heizrate von 10 K/min ermittelt. Aus dem Masseverlust kann die temperaturabhängige Dichte des RBS ermittelt werden. Generell lässt sich festhalten, dass der Einfluss der Bewitterung keine signifikanten Veränderungen in dem temperaturabhängigen Masseverlust hervorruft. Lediglich in dem zweiten Abbauschritt bei 220 °C bis 280 °C sind Unterschiede zwischen den unbewitterten und bewitterten RBS zu erkennen. Es kommt zu einer Verschiebung zu geringeren Temperaturen sowie einer Abschwächung der Peaks bei den bewitterten Proben. In diesem Temperaturbereich beginnt der Aufschäumprozess des RBS mit der Veresterung von APP und PER, sodass dort Veränderungen durch den Einfluss der Bewitterung vermutet werden.

Aus dem in den DSC-Analysen gemessenen Wärmestrom können Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionen während des Aufschäumvorgangs gezogen werden. Aus dem DSC-Signal kann die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität für alle Bewitterungsstufen abgeleitet werden. Signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Bewitterungsstufen konnten lediglich für die sechsfach bewitterten Proben ermittelt werden.

Insgesamt ist kein deutlicher Unterschied zwischen den Bewitterungsstufen in den thermoanalytischen Verfahren zu erkennen und ein Rückschluss auf die thermische Schutzwirkung ist anhand dieser Verfahren nicht möglich. Die ablaufenden Reaktionen sind hochkomplex und vielschichtig. Nicht nur chemische, sondern auch physikalische Veränderungen sind entscheidend für die Reduktion der Leistungsfähigkeit von RBS im

Brandfall. In der Regel werden thermoanalytische Verfahren für die Produktanalyse verwendet. Aus den Analysen werden in Kapitel 4.2 die temperaturabhängigen Materialkennwerte, wie Dichte und spezifische Wärmekapazität, abgeleitet. Anschließend werden die Kennwerte in den weiterführenden numerischen Untersuchungen verwendet.

- **Optische Analysen**

In der Literatur wird oftmals eine Korrelation der Veränderungen der Oberfläche mit der Reduktion der thermischen Schutzwirkung beobachtet (u.a. *Wang, L.L. et al., 2020*). Anhand der Probekörper der Erwärmungsversuche wurden in dieser Arbeit bildbasierte Untersuchungen durchgeführt. Zunächst ist festzuhalten, dass die TSD mit zunehmender Bewitterungsdauer bei der wasserbasierten Richtrezeptur gestiegen ist. Dieser Effekt konnte durch die Untersuchungen mit der kommerziellen Beschichtung nicht vollumfänglich bestätigt werden, da dort zwischen einzelnen Bewitterungsstufen kein Unterschied mehr festgestellt werden konnte. Eine Korrelation zwischen der TSD und der Degradation der thermischen Schutzwirkung ist daher nicht möglich. Zudem wurden optisch mit zunehmender Bewitterungsdauer Risse, Löcher, Blasen und Aufplatzungen festgestellt. Optisch, mit dem Auge betrachtet, sind die einzelnen Bewitterungsstufen unterscheidbar. Objektiv durch Messungen der Rauheit mithilfe eines 3D-Profilometers, mit dem die Oberfläche zerstörungsfrei gescannt werden kann, konnte die Degradation der bewitterten Oberfläche nicht ausgedrückt werden. Es konnte ein Unterschied zwischen den unbewitterten und bewitterten Proben ermittelt werden, allerdings nicht zwischen den einzelnen Bewitterungsstufen. Dennoch können zunehmende Veränderungen der Oberfläche in Form von Rissen und Löchern mit zunehmender Bewitterungsdauer beobachtet werden.

- **Digitale Expansionsanalyse**

In jeweils 16 Expansionsversuchen je RBS wurde das Aufschäumverhalten der beiden RBS während des Versuches mit einer Kamera aufgezeichnet und anschließend in einer digitalen Bildanalyse ausgewertet. Durch eine gleichzeitige Messung der Temperatur innerhalb der Schaumstruktur konnte der temperaturabhängige Expansionsfaktor ermittelt werden.

Mit zunehmender Bewitterungsdauer nimmt der Expansionsfaktor ab. Die Oberfläche der Schaumstruktur erfährt Veränderungen und schäumt zunehmend ungleichmäßiger auf. Nichtsdestotrotz wurde für alle Bewitterungsstufen ein Aufschäumen der Beschichtung auch bei extensiver Bewitterung über das übliche Maß der Zulassungsversuche hinaus

beobachtet. Während die künstliche Bewitterung bei der Richtrezeptur keinen Einfluss auf den Aufschäumbeginn hatte, konnte bei dem kommerziellen Produkt eine Verschiebung des Beginns um ca. 30 K bis 40 K zu höheren Temperaturen beobachtet werden. Bis auf den Absolutwert des Expansionsfaktors konnten die Ergebnisse an der wasserbasierten Richtrezeptur mit den Versuchen an dem kommerziellen Produkt bestätigt werden.

- **Erwärmungsversuche an kleinskaligen Stahlplatten**

Um die thermische Schutzwirkung von bewitterten RBS zu analysieren, wurden je wasserbasiertem RBS 14 Brandversuche an kleinskaligen, beschichteten Stahlplatten durchgeführt.

Die thermische Schutzwirkung der RBS nimmt mit zunehmender Bewitterungsdauer ab. Dies kann in den Analysen anhand der Zeit t_{500} , die in den Zulassungsrichtlinien als Kriterium für die Bewertung der Leistungsfähigkeit verwendet wird, gezeigt werden. Die Zeit nimmt mit zunehmender Bewitterungsdauer ab. Des Weiteren nimmt die Endschichtdicke ebenfalls ab. Dadurch konnten die Ergebnisse der Expansionsversuche bestätigt werden. Mit zunehmender Bewitterungsdauer konnte zudem eine Veränderung an der Oberfläche der Schaumstruktur festgestellt werden. Während sich bei den unbewitterten Proben im Brandversuch eine feinporige Struktur an der Oberfläche gebildet hat, hat sich mit zunehmender Bewitterungsdauer eine harte, glatte Schale an der Oberfläche des Schaums gebildet. Diese Veränderungen werden durch den Einfluss der Bewitterung hervorgerufen.

- **Analyse der Morphologie**

In dieser Forschungsarbeit wurde die Morphologie der Schaumstruktur systematisch anhand von lichtmikroskopischen Untersuchungen analysiert. Es wurde ein reproduzierbares und gesamtheitliches Messkonzept angestrebt, um die Mechanismen, die durch die Bewitterung hervorgerufenen Veränderungen, im Inneren der Schaumstruktur beschreiben zu können. Es wurden die Probekörper der Erwärmungsversuche verwendet und mithilfe von Schnitten durch den Schaum die innere Struktur mit dem Lichtmikroskop untersucht. Dabei wurde zwischen Poren (Durchmesser kleiner als 300 μm) und Gaseinschlüssen (Durchmesser größer als 300 μm) unterschieden. Die Untersuchungen der Gaseinschlüsse erfolgten bei einer fünffachen Vergrößerung und die der Poren bei 100-fachen. Es wurden insgesamt über 46.000 Poren und 7.000 Gaseinschlüsse vermessen. Entgegen der Untersuchungen der Literatur wurde festgestellt, dass weder der Porendurchmesser noch der äquivalente Durchmesser der

Gaseinschlüsse mit zunehmender Bewitterungsdauer ansteigt. Vielmehr erhöht sich der Flächenanteil der Gaseinschlüsse an der Gesamfläche, sodass die Morphologie inhomogener und offener wird. Eine Degradation der Morphologie konnte durch die Untersuchungen anhand von Messwerten bestätigt werden. Die Auswirkungen der Veränderungen der Morphologie auf die thermische Schutzwirkung werden in dem folgenden Kapitel anhand von numerischen Simulationen analysiert.

4 Numerische Untersuchungen

4.1 Allgemeines

4.1.1 Numerische Modelle von unbewitterten RBS aus der Literatur

Numerische Untersuchungen sind ein probates Mittel, um die experimentellen Untersuchungen zu ergänzen und den Parameterbereich zu erweitern. Voraussetzung dafür ist ein numerisches Modell, das zuverlässig das hochkomplexe Materialverhalten realitätsgetreu abbildet. In den letzten Jahrzehnten wurden viele Untersuchungen zur Entwicklung geeigneter Modelle für die Beschreibung der thermischen Schutzwirkung, des Expansionsverhaltens oder der Wärmeleitfähigkeit von RBS durchgeführt. Verschiedene Modelle wurden vor dem Hintergrund verschiedener Fragestellungen entwickelt. Aus diesem Grund unterscheidet sich der Detaillierungsgrad der Modelle stark. Auf der einen Seite wurden hochkomplexe Modelle für die Beschreibung des Expansionsverhaltens sowie der Blasenbildung definiert (u.a. *Di Blasi & Branca, 2001; Cirpici, 2015*), die auf chemischen Zersetzungsprozessen der einzelnen Bestandteile auf mikroskopischer Ebene basieren. Auf der anderen Seite wurden numerische Modelle hergeleitet, die anhand von thermischen Analysen auf die Berechnung der Bauteiltemperatur nach einer bestimmten Zeit abzielen (*Staggs et al., 2012; Kang et al., 2019*). In wiederum anderen Untersuchungen wurde die benötigte Wärmeleitfähigkeit des Materials aus Brandversuchen zurückgerechnet, sodass die Transfermöglichkeit des abgeleiteten Modells auf weiterführende Anwendungsfälle nur bedingt möglich ist. Zudem wird in vielen existierenden Modellen die Expansion des RBS implizit in den Materialkennwerten berücksichtigt, sodass das Modell die stattfindenden chemischen und physikalischen Prozesse nicht abbildet (*Li et al., 2016*). Letztlich zielten Untersuchungen von *Tabeling (2014)* und *Weisheim (2022)* auf die Entwicklung eines allgemeingültigeren Ansatzes ab, indem das Aufschäumverhalten explizit im Modell berücksichtigt wird und thermo-mechanisch gekoppelte Analysen durchgeführt werden. In *Weisheim (2022)* wurde eine Gruppierung der unterschiedlichen numerischen Modelle vorgenommen. Eine Zusammenfassung der fünf Gruppen inklusive Beschreibung der Inhalte und Verweise auf die jeweiligen Untersuchungen aus der Literatur ist in Tabelle 4.1 zu finden. Es ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass manche Modelle auch in verschiedene Kategorien eingeordnet werden können. Beispielsweise greifen *Yuan (2009)*, *Zhang, Y. et al. (2012)* oder *Cirpici (2015)* auf das von *Di Blasi & Branca (2001)* hergeleitete Zersetzungsmodell zurück und

verwenden dies, um ein Modell zu entwickeln, dass das Expansionsverhalten beziehungsweise die Blasenbildung abbilden kann.

Tabelle 4.1: Übersicht über Materialmodelle zur numerischen Simulation des Verhaltens von reaktiven Brandschutzsystemen im Brandfall (Gruppierung nach Weisheim (2022))

Gruppierung	Beschreibung	Literatur
Modelle zur Expansion und der Blasenbildung	Basierend auf hydrodynamischen Modellen oder Pyrolysemodellen auf chemischer Ebene wird eine Beschreibung der Blasenbildung (z.T. auch von einzelnen Blasen) und damit des Expansionsverhaltens formuliert.	<i>Butler et al. (1997)</i> <i>Butler (2002)</i> <i>Bermes (2006)</i> <i>Gillet et al. (2007)</i> <i>Yuan (2009)</i> <i>Zhang, Y. et al. (2012)</i> <i>Cirpici (2015)</i>
Zersetzungsmodelle	Basierend auf Grundlagen der Kinetik, wie der Arrhenius-Gleichung, werden Zersetzungsprozesse der einzelnen Bestandteile (Säurequelle, Kohlenstoffspender, Gasbildner) modelliert.	<i>Di Blasi & Branca (2001)</i> <i>Staggs (2003)</i> <i>Griffin et al. (2005)</i>
Wärmeleitfähigkeitsmodelle	Basierend auf der Unterteilung in Feststoff und (Luft-) Poren, wobei der Anteil an Poren durch die Porosität ausgedrückt wird, wird die Wärmeleitfähigkeit ermittelt.	<i>Maxwell (1904)</i> <i>Russell (1935)</i> <i>Staggs (2010)</i> <i>Ankang & Houde (2013)</i>
Modelle mit inverser Berechnung	Basierend auf Daten von Brandversuchen werden die thermische Schutzwirkung, die effektive Wärmeleitfähigkeit oder weitere Materialeigenschaften zurückgerechnet.	<i>Bartholmai & Schartel (2007)</i> <i>Li et al. (2016)</i> <i>Bozzoli et al. (2018)</i> <i>Lucherini (2020)</i>
Wärmtransportmodelle	Ziel ist es, anhand der Modelle nicht nur die Bauteiltemperatur, sondern auch den thermischen Gradienten sowie den zeitlichen Wärmestrom innerhalb des Systems zu simulieren.	<i>Griffin (2010)</i> <i>Staggs et al. (2012)</i> <i>Tabeling (2014)</i> <i>Nørgaard et al. (2016)</i> <i>Kang et al. (2019)</i> <i>Weisheim (2022)</i>

Generell lässt sich resümieren, dass die entwickelten Modelle zur Expansion und der Blasenbildung sowie die Zersetzungsmodelle viele Eingabeparameter benötigen und somit eine komplexe Handhabung aufweisen. Parameter zur Beschreibung der Kinetik, wie die Aktivierungsenergie oder der exponentielle Vorfaktor der Arrhenius-Gleichung, Angaben zur Menge der während des

Aufschäumens eingeschlossener Gasmenge oder Parameter zur Beschreibung der Viskosität, der Oberflächenspannung oder des Gasblasendrucks werden für die Anwendung der Modelle benötigt. Die vielen Eingabeparameter und die damit verbundene Unsicherheit bei der Bestimmung dieser Werte schließen eine praxisnahe Anwendung der Modelle nahezu aus. Die Wärmeleitfähigkeitsmodelle beschreiben ausschließlich den Parameter der Wärmeleitfähigkeit. Dieser wird oftmals in Wärmetransportmodellen implementiert, die dann eine Berechnung der Bauteiltemperatur ermöglichen. Im Fall der Modelle mit inverser Berechnung, bei denen beispielsweise eine effektive Wärmeleitfähigkeit aus Brandversuchen zurückgerechnet wird, bekommt der Anwender einen einzigen Parameter, in dem das gesamte thermo-mechanische Verhalten der Beschichtung inbegriffen ist. Dies ermöglicht in der Regel eine einfache Handhabung, allerdings verbunden mit dem Nachteil, dass die Parameter aus einem begrenzten Datensatz von Versuchen abgeleitet wurden und eine Extrapolation auf einen erweiterten Parameterbereich kritisch zu hinterfragen ist. Für eine detaillierte Beschreibung der literaturbekannten numerischen Modelle ist auf *Weisheim (2022)* zu verweisen.

4.1.2 Numerische Modelle von bewitterten RBS aus der Literatur

Bisher existiert kein numerisches Modell, das das Verhalten von bewitterten RBS im Brandfall abbilden kann. Die einzige Untersuchung mit numerischen Simulationen zum Verhalten von bewitterten reaktiven Brandschutzsystemen wurde von *Wang, L.L. et al. (2013b)* veröffentlicht. Es wurden thermische Simulationen in einem Finite-Element-Programm durchgeführt, die auf einem etablierten Ansatz für die Wärmeleitfähigkeit nach *Russell (1935)* basieren. Aus experimentellen Untersuchungen wurden Porengrößen für verschiedene Bewitterungszustände aus Bildern gemessen und somit der Einfluss der Bewitterung in das Modell implementiert. Dazu ist kritisch anzumerken, dass die Poren nur oberflächlich gemessen wurden und vor dem Hintergrund der Analysen aus Kapitel 2.1.6 sowie den durchgeführten Analysen in Kapitel 3.7 anzuzweifeln sind. Das Messverfahren kann nicht eindeutig aus der Veröffentlichung entnommen werden und die gemessenen Porengrößen sind mit 3,88 mm bis 7,45 mm für ein wasserbasiertes RBS sehr groß. Die in Kapitel 3.7 durchgeführten detaillierten Porenmessungen unter dem Lichtmikroskop führten zu mittleren Porengrößen von ca. 30 µm und mittleren Durchmessern der ungeordneten Gaseinschlüsse von ca. 2 mm. Zudem zeigen Untersuchungen der Aufarbeitung der Porendurchmesser aus Kapitel 2.1.6, dass der Großteil der Poren bei Messungen im Bereich von 20 µm bis 50 µm vorliegt. Die Aussagekraft der von *Wang, L.L. et al. (2013b)* gemessenen Porengrößen als Abbildung der vorliegenden Morphologie der Schaumstruktur ist anzuzweifeln. Die Poren wurden im Endzustand gemessen, sodass die Forschergruppe einen linearen Ansatz für den Verlauf der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit zwischen den Werten bei Raumtemperatur

und bei erhöhter Temperatur gewählt hat. Zudem wird ein Aufschäumen der Beschichtung nicht explizit, sondern implizit über die Materialkennwerte in den numerischen Simulationen von *Wang, L.L. et al. (2013b)* berücksichtigt.

4.1.3 Vorgehensweise zur Entwicklung eines Modells

Mit dieser Ausgangslage wird im Rahmen dieser Dissertation die Entwicklung eines numerischen Modells angestrebt, dass die Implementierung der Einflüsse der zeitabhängigen Bewitterung auf das Hochtemperaturverhalten von RBS physikalisch begründet ermöglicht. Basierend auf dem von *Tabeling (2014)* und *Weisheim (2022)* entwickelten Wärmetransportmodell mit expliziter Berücksichtigung des Aufschäumens wird eine Weiterentwicklung des Modells inklusive Implementierung von Einflüssen der Bewitterung angestrebt. Mit dem numerischen Modell soll es möglich sein, die experimentell ermittelten Erkenntnisse zu den von der Bewitterung hervorgerufenen, ablaufenden Mechanismen im Detail untersuchen zu können und eine Aussage zu den maßgebenden Einflüssen der Bewitterung auf wasserbasierte RBS treffen zu können.

In Kapitel 4.2 werden zunächst die für die numerische Simulation benötigten Materialkennwerte inklusive der Ableitung aus den durchgeführten experimentellen Untersuchungen dargestellt. Anschließend folgt die Modellbildung in Kapitel 4.3, bevor das Modell für den unbewitterten Zustand anhand der experimentellen Daten in Kapitel 4.4 validiert wird. Die Entwicklung eines numerischen Modells für die Abbildung bewitterter RBS folgt in Kapitel 4.5. Mit dem validierten Modell können abschließend die physikalischen Auswirkungen der Bewitterung auf die Materialkennwerte von RBS untersucht und das thermische Verhalten der Beschichtung im Brandfall simuliert werden.

4.2 Materialkennwerte

In dieser Arbeit wird ein numerisches Modell in Abaqus/CAE 2019 für die Analyse der Einflüsse der Bewitterung auf das Aufschäumverhalten und die thermische Schutzwirkung eines wasserbasierten RBS weiterentwickelt. Das Modell basiert auf einer thermo-mechanisch gekoppelten Analyse, sodass das Temperaturfeld einen direkten Einfluss auf das Verschiebungsfeld und das Verschiebungsfeld einen direkten Einfluss auf das Temperaturfeld hat. Wie bereits erwähnt, wird ein Aufschäumen des RBS explizit in dem Modell berücksichtigt. Die Materialeigenschaften der RBS werden zunächst für die wasserbasierte Richtrezeptur aus den experimentellen Untersuchungen in Kapitel 3 abgeleitet.

Für die thermo-mechanischen Analysen werden sowohl thermische als auch mechanische Kennwerte für die Beschichtung benötigt. Da der Fokus auf der Ermittlung des Temperaturfeldes liegt und der mechanische Anteil hauptsächlich aus der thermischen Dehnung der Beschichtung

besteht, kann das mechanische Verhalten linear-elastisch nach dem Hooke'schen Gesetz beschrieben werden. Das bedeutet, es werden der Elastizitätsmodul E , die Querkontraktionszahl ν sowie der thermische Ausdehnungsfaktor α_T , zur expliziten Berücksichtigung des Aufschäumens, als mechanische Materialparameter benötigt.

Der gekoppelten thermischen Analyse liegt ein instationäres Wärmeleitproblem zugrunde, welches auf der Fourier-Gleichung basiert. Wie in der Formel aus Gleichung (4.1) zu erkennen, werden die Wärmeleitfähigkeit λ sowie das Produkt aus der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c als thermische Materialkennwerte zur Lösung der Gleichung benötigt. Der Parameter \dot{q} steht für den Eintrag eines Wärmestroms aus einer internen oder externen Wärmequelle.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \dot{q} = \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4.1)$$

mit

λ Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]

\dot{q} Wärmestrom aus internen oder externen Wärmequellen [W/(m²·K)]

ρ Dichte [kg/m³]

c Spezifische Wärmekapazität [J/(kg·K)]

Im Folgenden werden die einzelnen für die Analyse benötigten Materialparameter des wasserbasierten RBS mit ihrer Herleitung nacheinander beschrieben. Die Kenntnis der thermischen Materialkennwerte ist eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung von numerischen Verfahren (*Schaumann et al., 2017*).

Dichte ρ und spezifische Wärmekapazität c

Sowohl die Dichte als auch die spezifische Wärmekapazität werden aus den Ergebnissen der gekoppelten DSC-TG-Analyse (siehe Kapitel 3.4) abgeleitet. Die beiden Parameter kommen als Produkt in der Wärmeleitungsgleichung (siehe Gleichung (4.1)) vor und beschreiben das Wärmespeichervermögen des RBS.

Die temperaturabhängige Dichte der Beschichtung kann gemäß Gleichung (4.2) mithilfe des experimentell ermittelten, temperaturabhängigen Masseverlustes sowie des temperaturabhängigen Expansionsfaktors $\alpha(\theta)$ ermittelt werden. Der Expansionsfaktor beschreibt dabei die Veränderungen des Volumens infolge des Aufschäumvorgangs senkrecht zur Bauteiloberfläche. Der Wert der Dichte bei Raumtemperatur ρ_0 wird mit 1400 kg/m³ gemäß Herstellerangaben für verschiedene

wasserbasierte RBS (Rudolf Hensel GmbH, 2019) sowie der Literatur (Tabeling, 2014; Weisheim, 2022) entnommen.

$$\rho(\theta) = \rho_0 \cdot \frac{\Delta m(\theta)}{\Delta V(\theta)} = \rho_0 \cdot \frac{\text{TG-Signal}}{\alpha(\theta)} \quad (4.2)$$

mit

$\rho(\theta)$ Temperaturabhängige Dichte [kg/m³]

ρ_0 Dichte bei Raumtemperatur [kg/m³]

$\Delta m(\theta)$ Temperaturabhängiger Masseverlust (= TG-Signal) [Gew.-%]

$\Delta V(\theta)$ Temperaturabhängige Volumenänderung [%]

$\alpha(\theta)$ Temperaturabhängiger Expansionsfaktor [-]

Die Dichte des RBS wird somit von zwei Mechanismen beeinflusst. Zum einen nimmt die Masse des RBS mit zunehmender Temperatur aufgrund der chemischen Reaktionen ab (siehe Abbildung 3.11 a)). Dies wird in der TG-Analyse gemessen. Zum anderen nimmt das Volumen aufgrund des Aufschäumens zu. Das Volumen wird größer, aber die Masse bleibt unverändert. Das heißt, dass die Dichte dadurch eine weitere Reduktion erfährt. Dies wird über den Expansionsfaktor in Gleichung (4.2) eingebracht. Die Überlagerung beider Mechanismen führt zu dem in Abbildung 4.1 b) dargestellten Verlauf der temperaturabhängigen Dichte. Ab ca. 300 °C, das heißt, nach dem ersten Reduktionsschritt, der mit einem Masseverlust verbunden ist, sowie nach der Expansion der Beschichtung, beträgt die Dichte lediglich ca. 20 kg/m³.

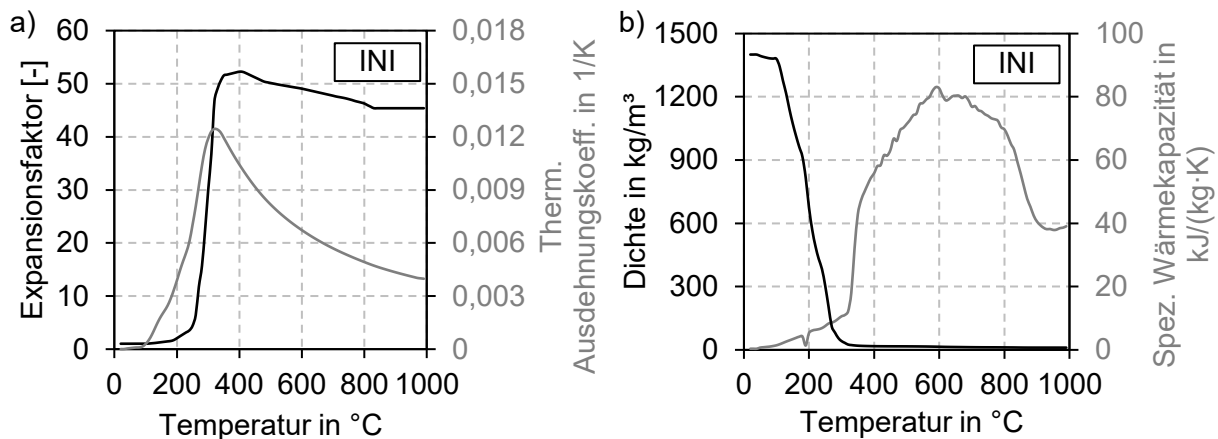


Abbildung 4.1: Materialkennwerte für die wasserbasierte Richtrezeptur im unbewitterten Zustand:
a) Temperaturabhängiger Expansionsfaktor sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient;
b) Temperaturabhängige Dichte sowie spezifische Wärmekapazität

Die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität c kann nach Gleichung (4.3) aus dem in der DSC-Analyse gemessenen Wärmestrom sowie der verwendeten Heizrate $\dot{\theta}$ abgeleitet werden.

$$c(\theta) = \frac{\text{DSC-Signal}}{\dot{\theta}} \quad (4.3)$$

mit

$c(\theta)$ Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität [J/(kg·K)]

DSC-Signal Gemessener Wärmestrom der DSC-Analysen [mW/mg]

$\dot{\theta}$ Heizrate [K/s]

Der Verlauf beider Materialkennwerte für die wasserbasierte Richtrezeptur im unbewitterten Zustand ist in Abbildung 4.1 b) dargestellt.

Wärmeleitfähigkeit λ

Wie bereits in Kapitel 2.1.5 herausgearbeitet, kann die gesamte Wärmeleitfähigkeit in drei Anteile unterteilt werden. Zum einen muss die Wärmeleitfähigkeit des Gases in den Poren, welche mit der Wärmeleitfähigkeit von Luft gleichgesetzt werden kann, sowie der Anteil der Strahlung innerhalb der Poren berücksichtigt werden. Zum anderen wird Wärme über die Zellwände und -häutchen weitergeleitet, also dem Gerüst der Schaumstruktur, welche mit der Wärmeleitfähigkeit des Grundmaterials zu Beginn gleichzusetzen ist. Der Anteil der Konvektion innerhalb der Poren kann aufgrund der Größe der Poren vernachlässigt werden. Die verschiedenen Anteile der Wärmeübertragung innerhalb der Schaumstruktur sind anhand einer Einzelpore in Abbildung 4.2 a) dargestellt.

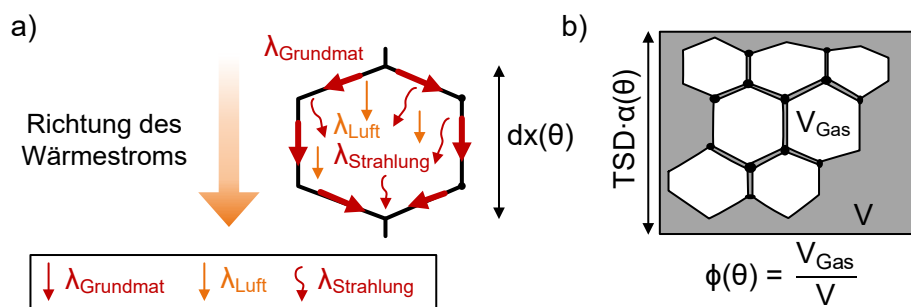


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Zusammensetzung der Wärmeleitfähigkeit von RBS: a) Verschiedene Anteile der Wärmeübertragung innerhalb RBS, b) Porosität

Die Gewichtung der Anteile zwischen den Poren und dem Grundmaterial wird für die geschlossenzellige Struktur über die Porosität vorgenommen. Mit der Porosität wird der Anteil des von der Schaumstruktur eingeschlossenen Gases an dem Gesamtvolumen der Schaumstruktur beschrieben (siehe Abbildung 4.2 b)). Basierend auf dem Ansatz von *Tabeling (2014)* kann die

Porosität aus dem temperaturabhängigen Expansionsfaktor ermittelt werden (siehe Gleichung (4.4)).

$$\phi(\theta) = \frac{V_{\text{Gas}}}{V} \cong \frac{d_P \cdot \alpha(\theta) - d_P}{d_P \cdot \alpha(\theta)} = \frac{\alpha(\theta) - 1}{\alpha(\theta)} \quad (4.4)$$

mit

$\phi(\theta)$	Temperaturabhängige Porosität des RBS [-]
V_{Gas}	Volumen, des in der Schaumstruktur eingeschlossenen Gases [mm ³]
V	Volumen des gesamten RBS [mm ³]
d_P	Trockenschichtdicke des RBS [mm]
$\alpha(\theta)$	Temperaturabhängiger Expansionsfaktor [-]

Die Porosität steigt mit dem Aufschäumen der Beschichtung, sodass der Anteil der Wärmeübertragung innerhalb der Poren bezogen auf die gesamte Wärmeleitung innerhalb des RBS größer und der Anteil des Grundmaterials kleiner wird. Die Wichtung der Anteile über die sogenannte *Mixture-Rule* geht auf *Di Blasi & Branca (2001)* zurück. In Gleichung (4.5) bzw. (4.6) wird der Ansatz für die Wärmeleitfähigkeit des RBS dargestellt.

$$\lambda(\theta) = \phi(\theta) \cdot [\lambda_{\text{Luft}}(\theta) + \lambda_{\text{Strahlung}}(\theta)] + [1 - \phi(\theta)] \cdot \lambda_{\text{Grundmat}} \quad (4.5)$$

$$= \phi(\theta) \cdot [\lambda_{\text{Luft}}(\theta) + 4 \cdot \sigma \cdot \theta^3 \cdot dx(\theta)] + [1 - \phi(\theta)] \cdot \lambda_{\text{Grundmat}} \quad (4.6)$$

mit

$\lambda(\theta)$	Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des RBS [W/(m·K)]
$\lambda_{\text{Luft}}(\theta)$	Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von Luft [W/(m·K)]
$\lambda_{\text{Strahlung}}(\theta)$	Anteil der Wärmestrahlung an der Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]
$\lambda_{\text{Grundmat}}$	Wärmeleitfähigkeit des Grundmaterials [W/(m·K)]
$\phi(\theta)$	Temperaturabhängige Porosität des RBS [-]
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante: $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$
θ	Materialtemperatur des RBS [K]
dx	Temperaturabhängiger Porendurchmesser [m]

Die Wärmeleitfähigkeit des Grundmaterials $\lambda_{\text{Grundmat}}$ wird für das wasserbasierte RBS nach *Weisheim (2022)* mit $1,4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ angesetzt. Der Parameter wird vereinfachend als temperaturunabhängig angenommen. Der Anteil der Wärmestrahlung innerhalb der Poren $\lambda_{\text{Strahlung}}$ ist neben der RBS-Temperatur und der Stefan-Boltzmann-Konstante von dem Porendurchmesser dx abhängig, der von *Tabeling (2014)* aus einer Analyse von Schnittbildern mit

einem Lichtmikroskop abgeleitet wurde. Bis zum maximal aufgeschäumten Zustand der Beschichtung, welcher für die wasserbasierte Richtrezeptur anhand der experimentellen Untersuchungen bei einer Materialtemperatur von 400 °C definiert wird, folgt der Verlauf des temperaturabhängigen Porendurchmessers der Porosität (siehe Abbildung 4.3 a)). Das bedeutet, dass der äquivalente Porendurchmesser ab dem Beginn des Aufschäumens zunimmt. Für den Zustand der maximalen Aufschäumhöhe wird nach *Tabeling (2014)* ein Porendurchmesser von 1,2 mm angenommen. Die anschließenden Pyrolysereaktionen, die durch die Zersetzung der Kohlenstoffanteile und damit auch von dünnen Zellwänden und -häutchen für eine offenerporige Struktur sorgen, werden über einen linearen Anstieg des Porendurchmessers bis 1000 °C in das Materialmodell implementiert (siehe Abbildung 4.3 a)). *Weisheim (2022)* implementierte für Temperaturen ab 600 °C ein Materialmodell für offenerporige Strukturen basierend auf einem Extinktionskoeffizienten, der mithilfe der Transmissivität aus CT-Analysen abgeleitet wurde. Da dieser Parameter für bewitterte Beschichtungen unbekannt ist und im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit nicht abgeleitet werden kann, wird von der Implementierung eines Materialmodells für offenerporige Strukturen wie von *Weisheim (2022)* abgesehen.

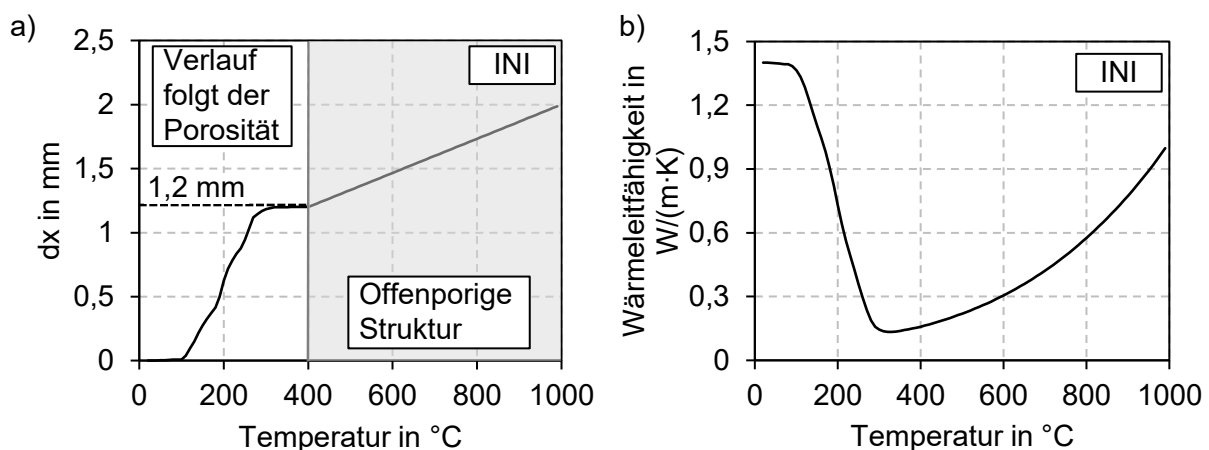


Abbildung 4.3: Materialkennwerte für die wasserbasierte Richtrezeptur im unbewitterten Zustand:
a) Temperaturabhängiger Verlauf des äquivalenten Porendurchmessers nach *Tabeling (2014)*;
b) Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit

Die ermittelte temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des RBS ist in Abbildung 4.3 b) zu sehen. Ab dem Zeitpunkt des Aufschäumens der Beschichtung nimmt die Wärmeleitfähigkeit ab und erreicht im maximal aufgeschäumten Zustand bei ca. 300 °C das Minimum. Anschließend nimmt die Wärmeleitfähigkeit aufgrund des ansteigenden Porendurchmessers und zunehmend größer werdenden Anteil der Wärmestrahlung in den Poren zu.

Thermischer Ausdehnungskoeffizient α_T

Um die Expansion explizit im Modell berücksichtigen zu können, wird ein thermischer Ausdehnungskoeffizient als Materialparameter definiert. Die Expansion wird als eindimensional und senkrecht zur Oberfläche des Bauteils angenommen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wird mithilfe des gemessenen Expansionsfaktors bestimmt. Dieser wird, wie in Gleichung (4.7) dargestellt, als Logarithmus auf die Temperatur bezogen. Die Herleitung der Formel für die Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus dem gemessenen Expansionsfaktor geht auf *Tabeling (2014)* zurück.

$$\alpha_T = \frac{\ln(\alpha_i)}{\theta_i - \theta_0} \quad (4.7)$$

mit

- α_T Thermischer Ausdehnungskoeffizient [1/K]
- α_i Expansionsfaktor bei einer RBS-Temperatur von θ_i [-]
- θ_i Aktuelle RBS-Temperatur [K]
- θ_0 Referenztemperatur für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten [K]

Elastizitätsmodul E und Querkontraktionszahl ν

Darüber hinaus werden der Elastizitätsmodul und die Querkontraktionszahl als Materialparameter für die thermo-mechanische Analyse benötigt. Beiden Parametern wird eine untergeordnete Rolle bei der Ermittlung des Temperaturfeldes zugeschrieben. Es werden Werte von 1 N/mm² für den Elastizitätsmodul und 0 für die Querkontraktionszahl definiert (*Tabeling, 2014*).

4.3 Modellbildung

Nachdem in Kapitel 4.2 die Materialkennwerte für das wasserbasierte RBS beschrieben und hergeleitet wurden, wird nachfolgend die Modellbildung im Finite-Element Programm Abaqus CAE/2019 beschrieben.

Die Geometrie sowie die Abmessungen entsprechen den Erwärmungsversuchen, anhand derer das Modell validiert werden soll und Untersuchungen zur Implementierung der bewitterungsabhängigen Einflüsse durchgeführt werden. Es werden die Stahlplatte, das RBS sowie die Vermiculiteplatte modelliert, die im Versuchsaufbau die Rückseite der Stahlplatte isoliert (siehe Abbildung 4.4).

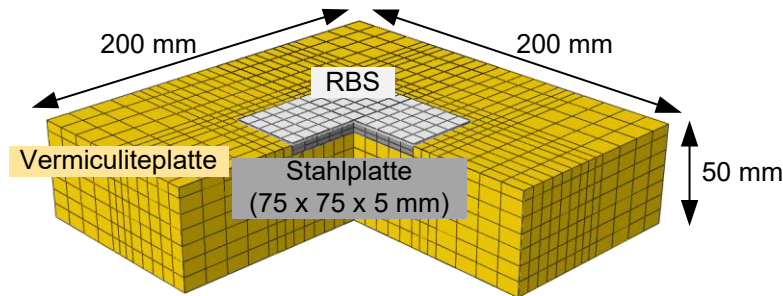


Abbildung 4.4: Übersicht über das FE-Modell zur Abbildung der Erwärmungsversuche mit einer beschichteten Stahlplatte - Abmessungen und Bauteile

Für die Vernetzung des FE-Modells werden Elemente des Typs C3D8T verwendet, welche für thermo-mechanisch gekoppelte Analysen geeignet sind. Bei der Vernetzung der Stahlplatte wird darauf geachtet, dass über die Dicke der Stahlplatte mindestens zwei Elemente erstellt werden. Für die Anzahl der Elemente über die Dicke des RBS wird i.d.R. ein Element je 100 – 200 μm bezogen auf die TSD angeordnet. Somit wird sichergestellt, dass der sich ausbildende thermische Gradient sowie die Expansion in ausreichender Genauigkeit abgebildet werden können. Die Breite der Stahlplatte sowie des RBS wird mit zehn Elementen ausreichend genau vernetzt.

Für das wasserbasierte RBS werden die in Kapitel 4.2 beschriebenen Materialkennwerte verwendet. Die thermischen und mechanischen Kennwerte für die Stahlplatte werden gemäß *DIN EN 1993-1-2 (2010)* implementiert. Für die Vermiculiteplatte werden folgende temperaturunabhängigen Kennwerte gemäß Herstellerangaben angenommen:

$$\lambda_V = 0,07 \text{ W/(m}\cdot\text{K)} \quad c_V = 1050 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)} \quad \rho_V = 180 \text{ kg/m}^3 \quad E = 100 \text{ MPa}$$

Der Kontakt zwischen dem RBS und der Stahlplatte sowie zwischen der Unterseite der Stahlplatte und der Vermiculiteplatte werden unter der Annahme eines perfekten Wärmeübergangs modelliert. Zwischen den Seitenflächen der Stahlplatte und der Vermiculiteplatte wird ein Wärmeübergangskoeffizient α von 200 $\text{W/(m}^2\cdot\text{K)}$ angesetzt. Dieser Wert wurde aus einem anderen Anwendungsbereich adaptiert (*Espinós et al., 2010*) und mithilfe eines numerischen Modells mit den Versuchsdaten der unbeschichteten Stahlplatten validiert. Die Kontaktbedingungen sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

Die beflamnte Fläche ist ebenfalls in Abbildung 4.5 zu erkennen. Generell folgt die Beflammung der ETK beziehungsweise der gemessenen Ofentemperaturen der Erwärmungsversuche. Die Wärmeübertragungsmechanismen der Konvektion und der Strahlung werden an der Oberfläche des RBS sowie einem 15 mm breiten Bereich der Vermiculiteplatte, abgeleitet aus dem Versuchsaufbau, definiert. Die Konvektion wird gemäß *DIN EN 1991-1-2 (2010)* mit einem Wärmeübergangskoeffizienten α_c von 25 $\text{W/(m}^2\cdot\text{K)}$ für die Beanspruchung nach ETK beschrieben.

Die Wärmestrahlung wird über den Parameter der Emissivität definiert. Dieser Wert wird sowohl für die Vermiculiteplatte als auch für die Oberfläche des RBS mit $\epsilon = 0,8$ angenommen (Tabeling, 2014).

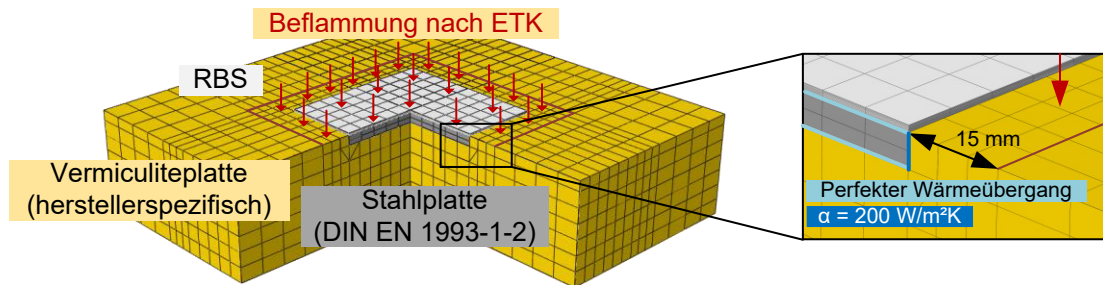


Abbildung 4.5: FE-Modell zur Abbildung der Erwärmungsversuche mit einer beschichteten Stahlplatte mit Verweis auf die Materialkennwerte, den Kontaktbedingungen und der Beflammung

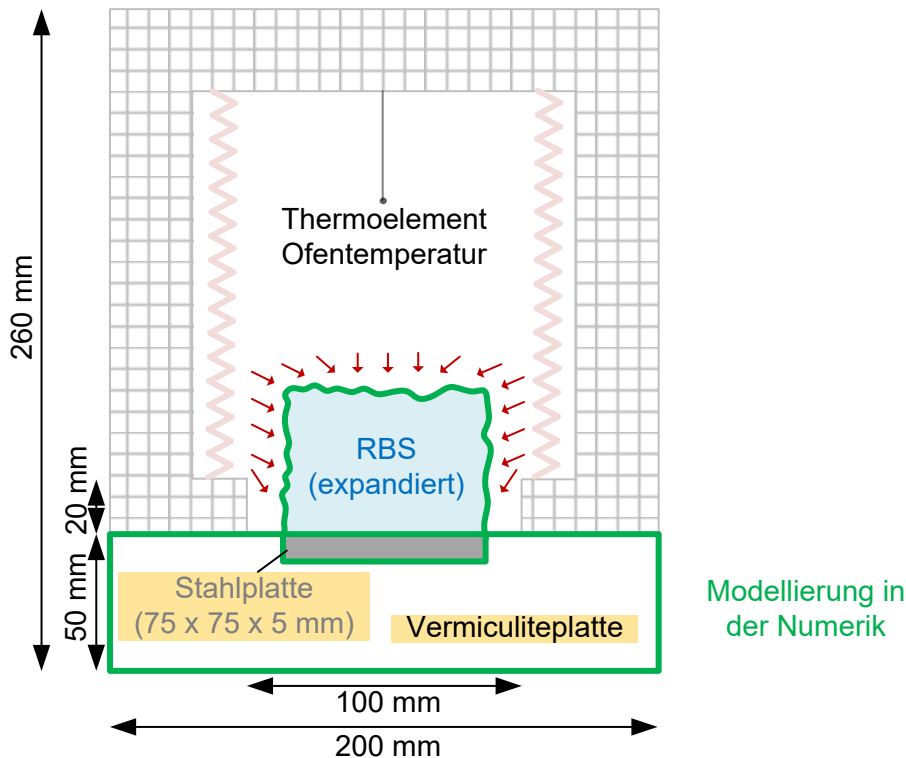


Abbildung 4.6: Versuchsaufbau der Erwärmungsversuche inkl. Darstellung einer aufgeschäumten Probe (unbewittert)

Im Laufe der Validierung des numerischen Modells und durch einen Vergleich des Versuchsaufbaus mit dem Modell wurde deutlich, dass die ausschließliche Beflammung der Oberfläche des RBS im aufgeschäumten Zustand nicht ausreichend ist. In Abbildung 4.6 ist eine maximal aufgeschäumte Probe (Höhe von ca. 55 mm für die unbewitterte Probe) innerhalb des Versuchsaufbaus im Elektroofen zu erkennen. Durch die roten Pfeile in Abbildung 4.6 wird deutlich, dass kein eindimensionaler Wärmestrom in den Erwärmungsversuchen vorlag. Die Probenanordnung sowie

die Expansion der wasserbasierten Richtrezeptur haben dazu geführt, dass ein signifikanter Wärmeeintrag über die Seitenflächen der aufgeschäumten Schaumstruktur in das RBS erfolgte. Bei *Weisheim (2022)* und *Tabeling (2014)* konnte dieser Einfluss aufgrund abweichender Probenabmessungen, unterschiedlicher Trockenschichtdicken sowie einer anderen Brandbeanspruchung im Modell vernachlässigt werden.

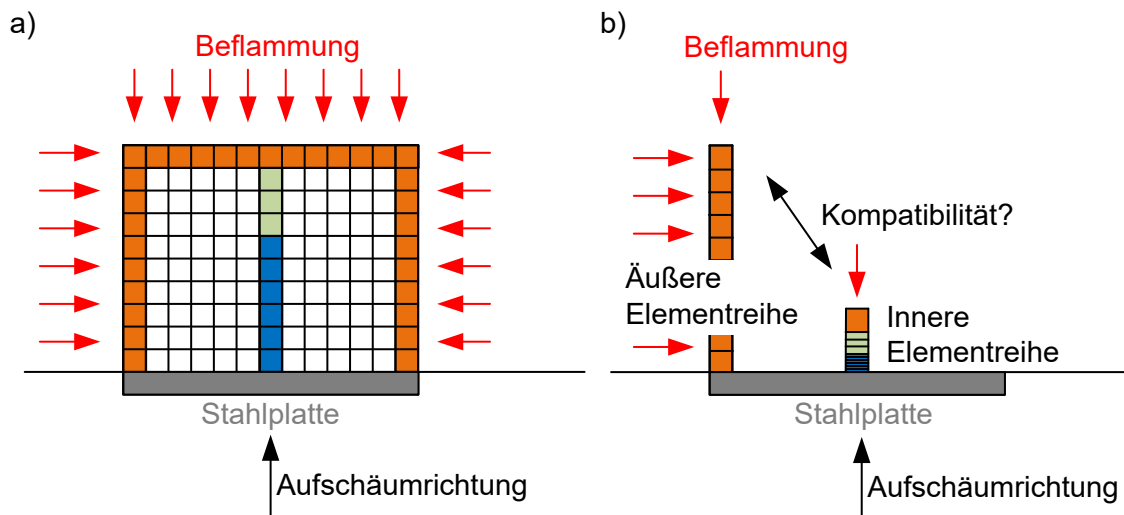


Abbildung 4.7: FE-Modell bei Definition einer Beflammung von allen Seiten: a) Darstellung eines Schnittes inklusive der einzelnen Elemente des FE-Netzes; b) Skizze zur Beschreibung des Kompatibilitätsproblems zwischen den äußeren und den inneren Elementreihen (Anmerkung: Beispielhaft sind drei Temperaturbereiche farbig markiert: orange – hohe Temperatur, grün – mittlere Temperatur, blau – niedrige Temperatur)

In dem numerischen Modell in Abaqus/CAE 2019 kann das Aufschäumverhalten nicht real abgebildet werden, wenn die Seitenflächen ebenfalls beflammt werden. Es treten Elementverzerrungen auf, die zum Abbruch der numerischen Berechnung führen. Die Aufschäumrichtung ist senkrecht zur Stahlplatte definiert. Dadurch, dass die außenliegenden Elemente direkt beflammt werden, schäumen diese Elemente alle gleichzeitig schnell auf. Es liegt für die äußere Elementreihe kein Temperaturgradient in Aufschäumrichtung vor (siehe Abbildung 4.7 a)). Die innenliegenden Elementreihen werden in Aufschäumrichtung nur von der Oberseite beflammt, sodass dort ein Temperaturgradient vorliegt. Aufgrund des Gradienten in der inneren Elementreihe liegen für die Elemente bei unterschiedlichen Temperaturen auch unterschiedliche Expansionsfaktoren vor. Die unteren Elemente in direkter Nähe zur Stahlplatte sind noch nicht aufgeschäumt und auch die mittleren Elemente der inneren Reihe sind noch nicht maximal aufgeschäumt (siehe Abbildung 4.7 b)). Dieser Unterschied in der Aufschäumhöhe in Aufschäumrichtung zwischen den äußeren Elementreihen und den inneren Elementreihen führen zu einem Kompatibilitätsproblem, das numerisch nicht gelöst werden kann. Die Verzerrungen der Elemente sind zu groß. Es sei angemerkt, dass dieser Zustand aus dem Versuchsaufbau resultiert.

Bei beflamnten Bauteilen, z.B. einem beschichteten Trägerprofil, tritt dieses Phänomen nicht auf, da dort immer die gesamte Oberfläche beschichtet ist und somit gesamtheitlich aufschäumt. Es liegen keine beflamnten Seitenflächen wie bei den durchgeführten Plattenversuchen vor.

In den Brandversuchen wird eine gleichmäßige Expansion des RBS beobachtet und dies wird ebenfalls im numerischen Modell angestrebt. Es ist festzuhalten, dass der Einfluss der zusätzlichen Beflammung der Seitenflächen im aufgeschäumten Zustand auf das Erwärmungsverhalten der Stahlplatte nicht vernachlässigt werden kann. Da die aus der Beflammung der Seitenflächen resultierende Expansion in dem Modell numerisch nicht abgebildet werden kann, muss eine andere Möglichkeit entwickelt werden, um den Einfluss berücksichtigen zu können.

Um einen zusätzlichen Energieeintrag in das System indirekt zu berücksichtigen, wird ein Faktor f_A definiert, der die Vergrößerung der beflamnten Fläche bezogen auf die Grundfläche sowie die Seitenflächen vor dem Brandversuch abbildet.

$$f_A = \frac{b \cdot b + 4 \cdot b \cdot d_P \cdot \alpha(\theta)}{b \cdot b + 4 \cdot b \cdot d_P} \quad (4.8)$$

mit

- f_A Faktor, der die temperaturabhängige Vergrößerung der beflamnten Fläche bezogen auf die Grundfläche des RBS abbildet [-]
- b Breite der Stahlplatte [mm]
- d_P Trockenschichtdicke des RBS [mm]
- $\alpha(\theta)$ Temperaturabhängiger Expansionsfaktor [-]

Der Faktor vier steht in Gleichung (4.8) für die vier Seitenflächen. Zu Beginn, wenn das System noch nicht reagiert ist, ist der Expansionsfaktor $\alpha(\theta)$ gleich eins. Sobald das System aufschäumt, wird der Expansionsfaktor größer als eins und der Faktor f_A wird ebenfalls größer als eins. Der Parameter f_A gibt an, um welchen Faktor die beflamnte Fläche bezogen auf die Grundfläche größer wird. Der temperaturabhängige Verlauf des Faktors f_A ist für die unbewitterte Beschichtung in Abbildung 4.8 a) dargestellt.

Damit die numerische Simulation stabil abläuft, wird in dem Modell weiterhin nur die Oberfläche des Brandschutzsystems beflammt. Der Faktor f_A kann den erhöhten Wärmeeintrag in das System indirekt berücksichtigen. Eine Möglichkeit ist, dass der einwirkende Wärmestrom auf die Oberfläche, über Konvektion und Strahlung, des RBS um den Faktor f_A vergrößert wird (Variante 1 in Abbildung 4.8 b)). Der gesamte Wärmeeintrag, der über die Oberfläche inklusive Seitenflächen, in die Schaumstruktur eingebracht wird, wird in der Simulation ausschließlich auf der Oberfläche des

RBS definiert. Diese Variante führt dazu, dass die Oberflächentemperaturen des RBS durch den erhöhten Wärmeeintrag keine realitätsnahen Temperaturen liefern. Zudem ist der thermische Gradient in dem Brandschutzsystem nicht mit den Temperaturen des Versuches vergleichbar.

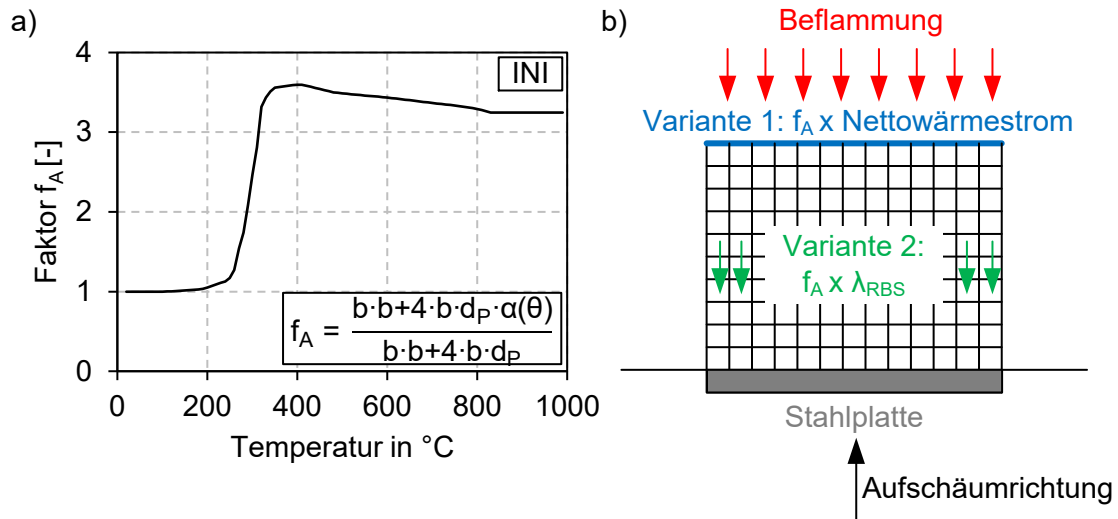


Abbildung 4.8: a) Temperaturabhängiger Verlauf des Faktors f_A , b) Varianten zur Implementierung des Faktors f_A in das numerische Modell, zur indirekten Berücksichtigung eines erhöhten Wärmeeintrags

Die zweite Variante ist, dass nicht die Einwirkung um den Faktor f_A vergrößert wird, sondern die thermischen Eigenschaften des RBS verändert werden, sodass der höhere Wärmeeintrag indirekt in den Materialeigenschaften enthalten ist. Innerhalb des Systems ist die Wärmeleitfähigkeit der Brandschutzbeschichtung dafür verantwortlich, wie viel Wärme von dem Brandraum beziehungsweise der dem Brand zugewandten Oberfläche zur Stahlplatte weitergegeben wird. Durch die Multiplikation der Wärmeleitfähigkeit des RBS mit dem Faktor wird dieser Materialparameter fiktiv erhöht und es kann ebenfalls indirekt ein erhöhter Wärmeeintrag in das System simuliert werden. Sobald das System beginnt aufzuschäumen und die beflamte Fläche größer wird, wird in der Simulation die Wärmeleitfähigkeit des RBS erhöht und die Wärmeleitung innerhalb des Systems hin zur Stahlplatte nimmt zu. Beide Varianten werden im Zuge der Validierung für das unbewitterte RBS überprüft.

4.4 Simulation des Hochtemperaturverhaltens von unbewitterten RBS

4.4.1 Validierung des Modells anhand der Messdaten der Erwärmungsversuche

Das in Kapitel 4.3 beschriebene Modell wird zunächst anhand der unbewitterten Probekörper der Erwärmungsversuche mit der wasserbasierten Richtrezeptur validiert. Die TSD sowie die Ofentemperatur werden entsprechend der Messwerte implementiert. Die zwei Varianten zur

Implementierung des erhöhten Wärmeeintrags über die Seitenflächen über den fiktiven Faktor f_A wurden überprüft. In Abbildung 4.9 ist eine Gegenüberstellung der Stahltemperaturzeitkurven des Versuches sowie drei verschiedener numerischer Simulationen dargestellt. Zum einen ist eine Simulation ohne Berücksichtigung der Beflammung über die Seitenflächen zu sehen, das heißt, dort wird nur eine Beflammung der Oberfläche ohne den Faktor f_A aufgebracht. Es wird deutlich, dass die Temperaturen an der Stahlplatte mit ca. 100 °C nach 47 Minuten signifikant unterschätzt werden und dass eine Berücksichtigung des Wärmeeintrages über die Seitenflächen notwendig ist. Dies ist vor allem erkennbar, da die Kurven nach dem Aufschäumen der Schaumstruktur ab ca. 20 Minuten voneinander abweichen. Der Aufschäumzeitpunkt sowie der verzögerte Anstieg der Stahltemperatur zwischen 5 und 20 Minuten wird mit hoher Genauigkeit abgebildet. Die Abweichungen in dem Bereich betragen maximal 5 %. Zum anderen sind in Abbildung 4.9 die Ergebnisse mit den beiden Varianten zur Berücksichtigung des Faktors f_A (siehe Abbildung 4.8 b)) dargestellt. Mit der Variante 1 der Implementierung des Faktors f_A kann die Stahltemperatur zum Ende des Versuches gut abgebildet werden, allerdings weicht der Verlauf der Kurve besonders im Bereich von 20 - 40 Minuten von den Messwerten ab. Zudem werden durch die Erhöhung des Wärmestroms an der Oberfläche des RBS höhere Temperaturen berechnet. Diese sind insbesondere in Hinsicht auf die Materialkennwerte, die für das RBS bis 1000 °C hergeleitet wurden, als nicht realistisch einzustufen. Bei der Variante 2 wird mithilfe des Faktors f_A fiktiv die Wärmeleitfähigkeit erhöht und somit ein erhöhter Wärmeeintrag in das System abgebildet. In Abbildung 4.9 ist zu sehen, dass dieser Ansatz zu einer guten Überstimmung mit den Versuchsdaten führt. Lediglich ein Abknicken der experimentell ermittelten Kurve zum Ende des Versuchs ab der 40. Minute wird durch die Simulation nicht abgebildet.

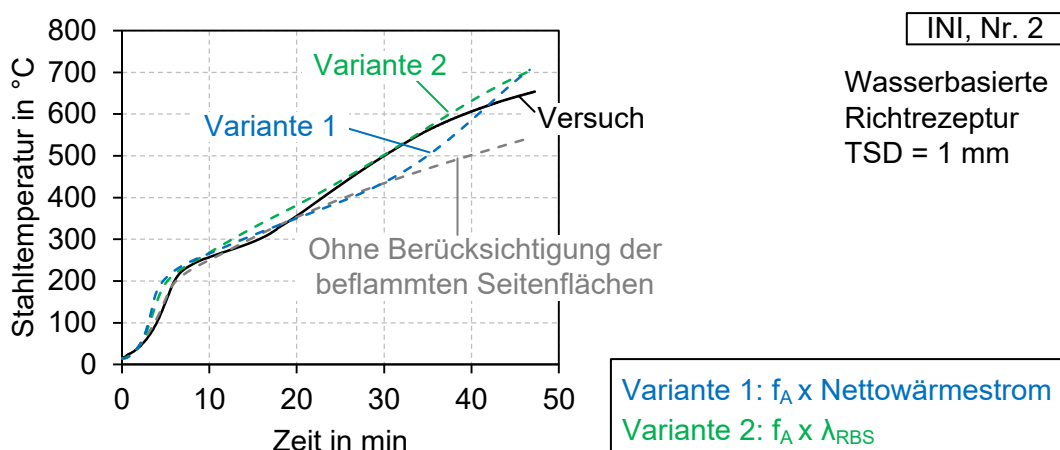


Abbildung 4.9: Gegenüberstellung der Stahltemperaturzeitkurven des Erwärmungsversuchs INI, Nr. 2 sowie der numerischen Simulationen

Das numerische Modell kann mit der Implementierung des Faktors f_A validiert werden. Es ist jedoch zu beachten, dass die Materialkennwerte sowie der sich dadurch einstellende thermische Gradient über die Höhe der Schaumstruktur durch den fiktiven Faktor verändert werden. Die Implementierung des Faktors f_A in die Wärmeleitfähigkeit ist nicht physikalisch begründet. Da das Ziel der numerischen Simulationen in der Ermittlung der Stahlplattentemperatur liegt, kann dies als angemessen angesehen werden.

Als weitere Ergebnispräsentation wird in Abbildung 4.10 das Temperatur- sowie Verschiebungsfeld der numerischen Simulation nach 47 Minuten dargestellt. Es ist erkennbar, dass das reaktive Brandschutzsystem auf eine Dicke von ca. 50 mm aufgeschäumt ist und sich ein thermischer Gradient innerhalb der Schaumstruktur gebildet hat. Anhand der Isobaren ist zu sehen, dass die Beflammung ausschließlich auf der Oberfläche des RBS sowie Teilen der Vermiculiteplatte aufgebracht wurde.

Um die Validierung des numerischen Modells insbesondere der Materialkennwerte und des Faktors f_A anhand weiterer Versuchsdaten vorzunehmen, werden die Expansionsversuche für den unbewitterten Zustand hinzugezogen.

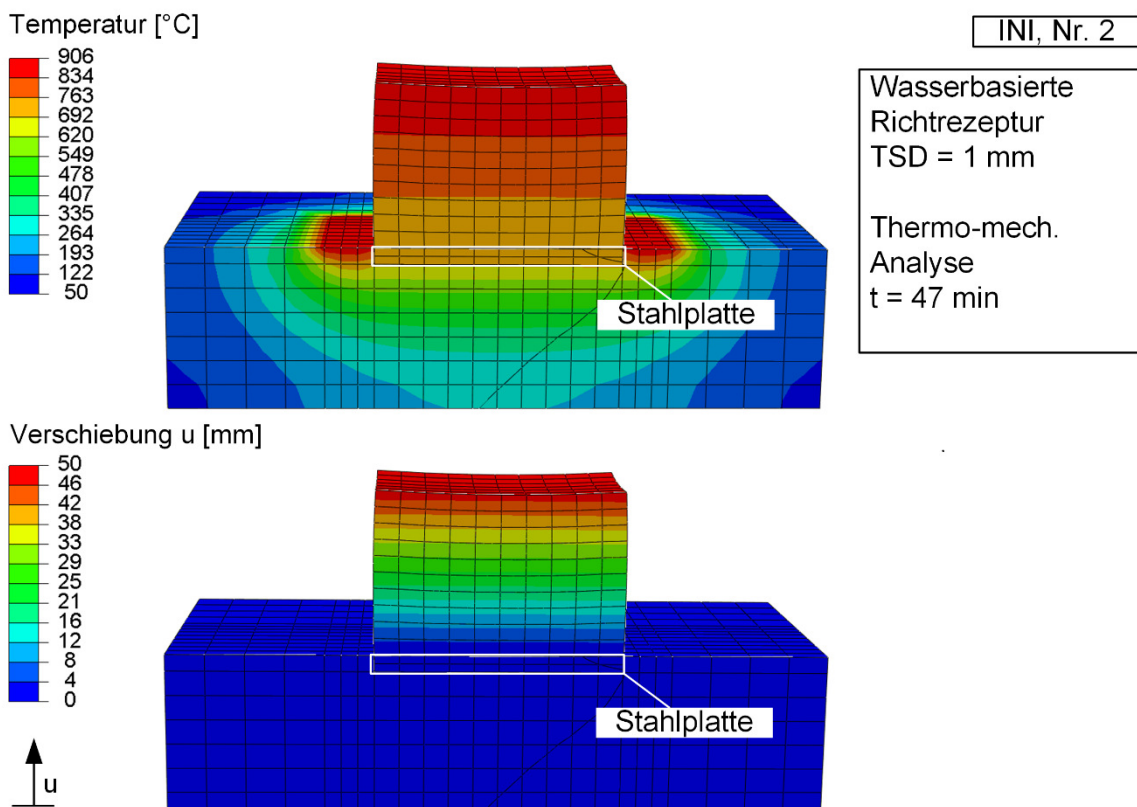


Abbildung 4.10: Temperatur- sowie Verschiebungsfeld der numerischen Simulation des Probekörpers INI, Nr. 2 am Ende des Versuchs (nach 47 min; Darstellung in Schnitten durch die Schaumstruktur sowie der Stahl- und Vermiculiteplatte)

4.4.2 Validierung des Modells anhand der Messdaten der Expansionsversuche

Aufgrund des im Vergleich zu den Erwärmungsversuchen unterschiedlichen Versuchsaufbaus sind einige Anpassungen vorzunehmen, die insbesondere die Aufbringung der Beflammung in dem numerischen Modell betreffen. Auf die Implementierung des Faktors f_A in die Wärmeleitfähigkeit zur Berücksichtigung der seitlichen Beflammung in dem numerischen Modell kann aus mehreren Gründen verzichtet werden. Durch die Abmessungen der Stahlplatte und die geringere TSD der Beschichtung ist es möglich, die Seitenflächen in dem numerischen Modell direkt zu beflammen. Die Versuchskörper wurden in der Planung so ausgelegt, dass diese aufgrund der geringen TSD und der ebenfalls geringen Dicke der Stahlplatte lediglich die Expansion von einer dünnen Schicht des RBS abbilden soll. Es wird eine möglichst homogene Expansion des RBS in einem Vorgang durch die Versuchskörperauslegung angestrebt. Aus diesem Grund wird der thermische Gradient innerhalb der Schaumstruktur auf das Minimum reduziert und die u.a. in Abbildung 4.7 beschriebenen Phänomene treten bei der Modellierung nicht in dem Umfang auf. Die Versuche sind auf die Herleitung des Expansionsfaktors und nicht auf Untersuchungen der thermischen Schutzwirkung der Beschichtung ausgelegt. Des Weiteren liegt der gesamte Probekörper inklusive Vermiculiteplatte in dem Elektroofen (siehe Abbildung 3.12), sodass neben der Ober- und Seitenfläche des RBS auch die Vermiculiteplatte mit Ausnahme der Unterseite auf allen Flächen direkt beflammt wird.

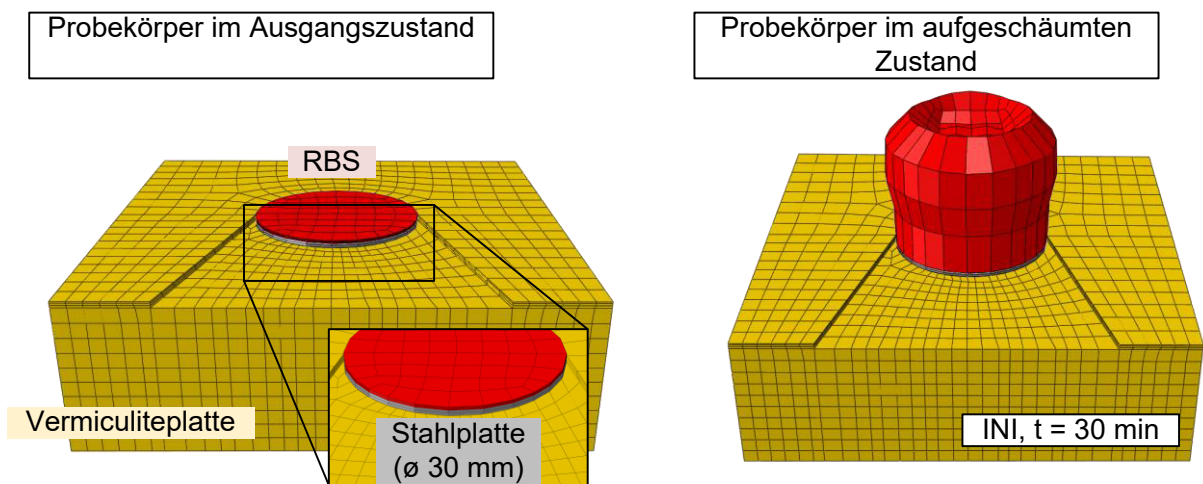


Abbildung 4.11: FE-Modell zur Abbildung der Expansionsversuche mit einer beschichteten Stahlplatte (ø 30 mm) – links: im Ausgangszustand vor der Analyse, rechts: im aufgeschäumten Zustand nach der thermo-mechanischen Analyse (ETK für t = 30 min) (Anmerkung: Die rote Kennzeichnung des RBS ist gleichbedeutend mit der beflamten Fläche des RBS. Vermiculiteplatte ist ebenfalls beflammt.)

Das numerische Modell für den Probekörper im Ausgangszustand sowie im aufgeschäumten Zustand nach der thermo-mechanischen Analyse ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Es ist zu

erkennen, dass die oberen Ecken der Schaumstruktur aufgrund der Beflammung der Elemente von der Oberseite sowie von der Seite am höchsten aufgeschäumt sind. Die Elemente in der Mitte sind am wenigsten aufgeschäumt. Dieses Phänomen ist auch in den Experimenten zu beobachten, sodass das Aufschäumverhalten in den numerischen Simulationen korrekt abgebildet wird.

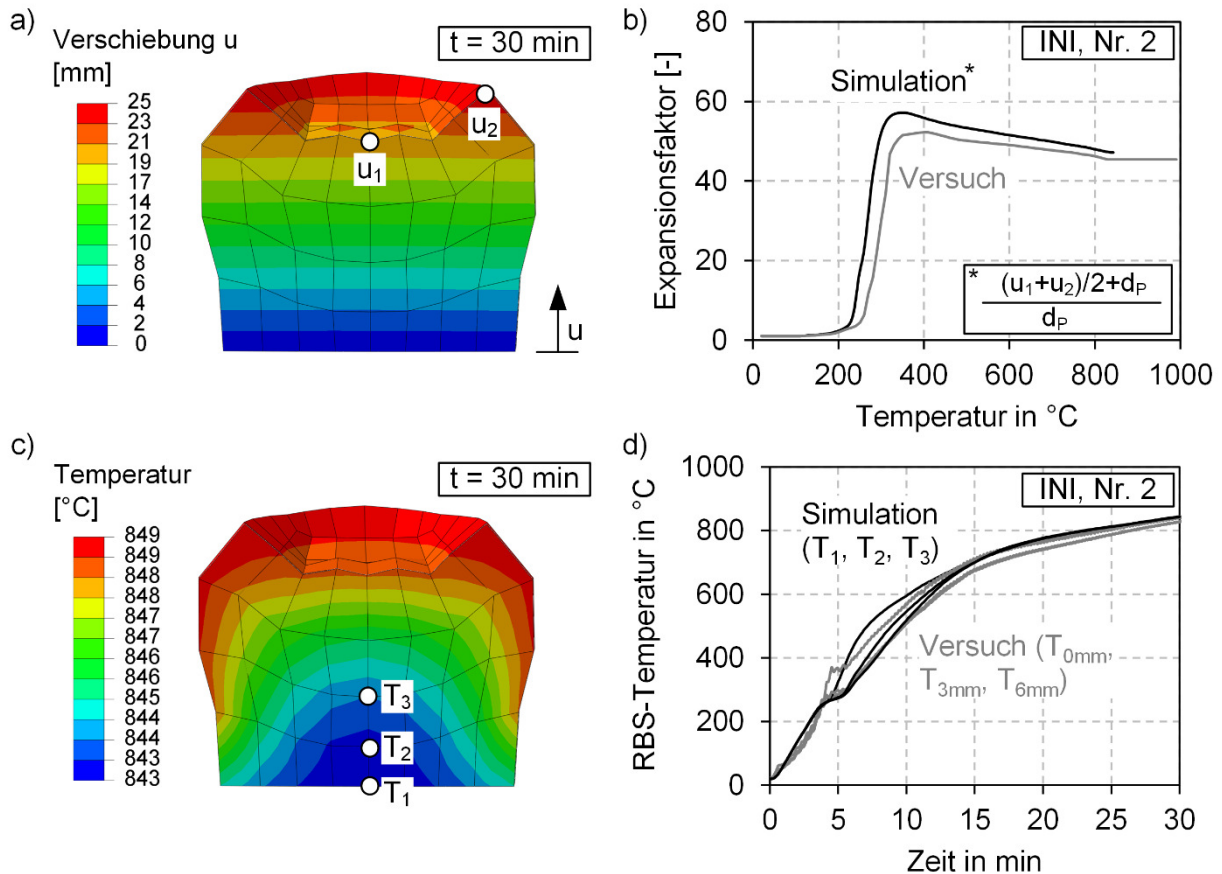


Abbildung 4.12: Auswertung zur numerischen Simulation des Expansionsversuchs von Probekörper INI, Nr. 2; a) Darstellung des Verschiebungsfeldes nach 30 min, b) Gegenüberstellung des in dem Versuch ermittelten Expansionsfaktors und dem aus den numerischen Simulationen berechneten Expansionsfaktors, c) Darstellung des Temperaturfeldes nach 30 min, d) Gegenüberstellung der in dem Versuch gemessenen RBS-Temperaturen und den Temperaturen innerhalb der Schaumstruktur aus den numerischen Simulationen

Eine Auswertung des Verschiebungs- und Temperaturfeldes in den numerischen Simulationen des Expansionsversuchs für den unbewitterten Probekörper ist in Abbildung 4.12 dargestellt. In Abbildung 4.12 a) und Abbildung 4.12 c) ist das Verschiebungs- respektive das Temperaturfeld im Schnitt durch die Schaumstruktur nach 30 Minuten dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass nahezu kein Temperaturgradient in der Schaumstruktur vorliegt und die diesbezüglich getroffene Annahme als korrekt eingestuft werden kann. In Abbildung 4.12 b) und Abbildung 4.12 d) ist die Gegenüberstellung des experimentell sowie numerisch ermittelten Expansionsfaktors sowie der Temperaturen innerhalb der Schaumstruktur grafisch dargestellt. Sowohl die Temperaturen als auch

der Expansionsfaktor werden in guter Übereinstimmung durch das numerische Modell abgebildet. Lediglich der verfrühte Anstieg sowie der höhere Maximalwert des Expansionsfaktors sind hierbei anzumerken.

Alles in allem können das numerische Modell und insbesondere die hergeleiteten Materialkennwerte für die unbewitterten Proben mit der wasserbasierten Richtrezeptur als validiert angesehen werden. In den Simulationen der Expansionsversuche wird der Faktor f_A nicht verwendet, sondern das RBS allseitig beflammt. In den numerischen Untersuchungen kann das Verhalten der Proben im Brandfall gut abgebildet werden. In den numerischen Simulationen der Erwärmungsversuche wurde der Faktor f_A zur Abbildung der allseitigen Beflammung der Schaumstruktur in die Wärmeleitfähigkeit eingerechnet und die Randbedingungen zur Aufbringung der Brandbeanspruchung entsprechend angepasst. In den numerischen Untersuchungen konnte das Verhalten dadurch ebenfalls realitätsnah abgebildet werden. Mithilfe der Entwicklung des Faktors f_A konnten die Randbedingungen der Versuche in der Numerik implementiert werden. Für die numerischen Simulationen sowohl der Expansions- als auch Erwärmungsversuche wurden dieselben Materialkennwerte für das RBS verwendet. Da das temperaturabhängige Verhalten des RBS in beiden Untersuchungen realitätsnah simuliert wird, wird die Richtigkeit der Ableitung der Materialkennwerte für das untersuchte wasserbasierte RBS bestätigt.

4.5 Entwicklung eines numerischen Modells für bewitterte RBS

Nachdem das numerische Modell für den unbewitterten Zustand validiert wurde, wird auf dieser Basis die Entwicklung eines numerischen Modells angestrebt, mit dem ebenfalls das Hochtemperaturverhalten bewitterter RBS simuliert werden kann. Das Ziel ist es, die Brandversuche mit dem bewitterten RBS abbilden und das Materialverhalten sowie die Mechanik des Aufschäumens analysieren zu können. Dabei ist es von Bedeutung, dass neben den gemessenen Kennwerten des bewitterten RBS auch die Beobachtungen aus den experimentellen Untersuchungen aus Kapitel 3 berücksichtigt werden. Anhand der Validierung des numerischen Modells für die realitätsnahe Abbildung des Verhaltens des bewitterten RBS im Brandfall, sollen die maßgebenden Mechanismen der Bewitterung mit ihrer Auswirkung auf die thermische Schutzwirkung vor dem Hintergrund der Beobachtungen in den experimentellen Untersuchungen abgeleitet werden.

Um mit dem numerischen Modell auch die bewitterten Probekörper abbilden zu können, werden zunächst die in den experimentellen Untersuchungen erfassten Messwerte in das Modell implementiert. Dies umfasst die Dichte und die spezifische Wärmekapazität, die, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, aus den Daten der TG-DSC-Analysen, und den in Kapitel 3.5 ermittelten

Expansionsfaktoren für das bewitterte RBS abgeleitet werden können. Bei den beiden Parametern konnten keine signifikanten Veränderungen aufgrund der Bewitterung in den experimentellen Untersuchungen in Kapitel 3.4 festgestellt werden, sodass die implementierten Werte für die bewitterten sowie unbewitterten Proben nahezu identisch sind. Bei dem Expansionsfaktor hingegen wurden in den durchgeführten Expansionsversuchen an den mit der wasserbasierten Richtrezeptur beschichteten Stahlplatten Unterschiede abhängig von der Dauer der Bewitterung festgestellt (siehe Kapitel 3.5). Mit zunehmender Bewitterungsdauer wurde eine reduzierte Expansionshöhe gemessen.

Zunächst werden nur die gemessenen Kennwerte im Vergleich zu dem unbewitterten Zustand implementiert und die restlichen Parameter unverändert übernommen. Der Expansionsfaktor beeinflusst den Faktor f_A , der den zusätzlichen Wärmeeintrag durch die Beflammung der Seitenflächen in den Erwärmungsversuchen berücksichtigt, sowie den Verlauf der Porosität $\phi(\theta)$. Diese Abhängigkeit der Parameter wird weiterhin berücksichtigt. Die Veränderungen der Porosität im Vergleich zu den Materialkennwerten der unbewitterten Proben sind jedoch marginal, sodass die Wärmeleitfähigkeit, welche von der Porosität abhängig ist, unverändert bleibt.

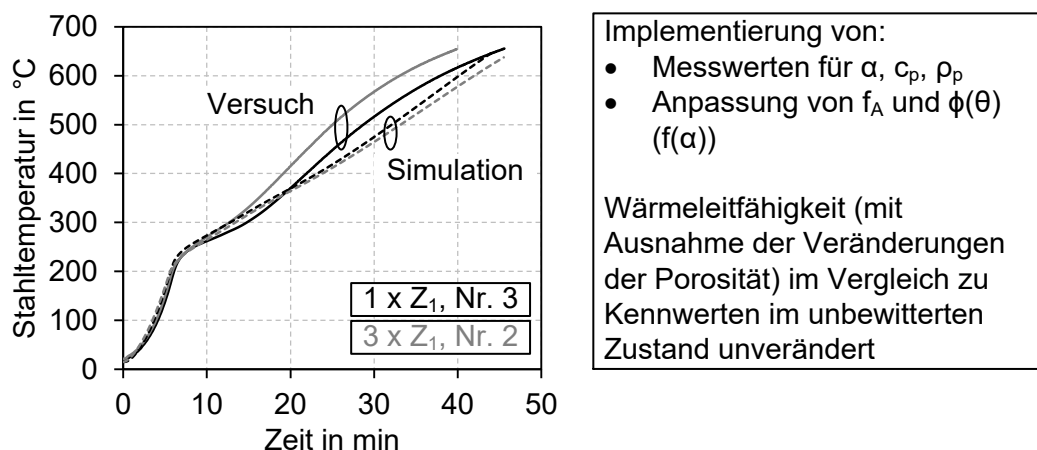


Abbildung 4.13: Implementierung der aus Messwerten abgeleiteten Materialkennwerte ρ_p , c_p und α in das numerische Modell für die Simulation der bewitterten Probekörper 1 x Z₁, Nr. 3 und 3 x Z₁, Nr. 2

In Abbildung 4.13 sind die Temperaturzeitkurven für die Probekörper 1 x Z₁, Nr. 3 und 3 x Z₁, Nr. 2 aus den Erwärmungsversuchen sowie dem numerischen Modell mit den beschriebenen Eingangswerten gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass die Stahltemperaturen der Versuche in den numerischen Simulationen unterschätzt werden. Die thermische Schutzwirkung wird in dem Modell überschätzt. Der Aufschäumbeginn sowie die Steigung der Kurven nach der Expansion zwischen der 8. und 15. Minute werden weiterhin gut abgebildet. Ab Minute 15 steigt die Stahltemperatur im Versuch stärker an, was durch das numerische Modell nicht simuliert wird. Anhand numerischer Simulationen kann ein wichtiger Aspekt der Untersuchungen belegt werden.

Die Degradation der thermischen Schutzwirkung des RBS durch die Dauer der künstlichen Bewitterung wird nicht ausschließlich durch die reduzierte Expansion der Beschichtung hervorgerufen. Wird der im bewitterten Fall reduzierte Expansionsfaktor berücksichtigt, kann durch die numerischen Simulationen belegt werden, dass die thermische Schutzwirkung überschätzt wird. Ausschlaggebend dafür ist, dass sich, wie in Kapitel 3.7 beobachtet, auch die Morphologie der Schaumstruktur ändert und einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hat. Die Veränderungen der Morphologie mit zunehmender Bewitterungsdauer hin zu einer inhomogeneren Struktur mit einem signifikant erhöhten Anteil an größeren Gaseinschlüssen konnten anhand von Schnittbildern nach dem Brandversuch in den experimentellen Untersuchungen aufgezeigt werden (siehe Kapitel 3.7.3). Dieser Aspekt muss auch in dem numerischen Modell berücksichtigt werden, um die thermische Schutzwirkung von bewitterten Probekörpern realitätsnah abbilden zu können.

In Abbildung 4.14 ist die Entwicklung des numerischen Modells mit der Implementierung der Materialkennwerte sowie der Beobachtungen aus den experimentellen Untersuchungen aus Kapitel 3 für die bewitterten RBS dargestellt. In Abbildung 4.14 beginnt das Fließdiagramm mit den Eingabewerten des numerischen Modells. Da das numerische Modell für die Abbildung des Verhaltens bewitterter RBS auf Basis des Modells für unbewitterte RBS entwickelt wird, ist zunächst zu analysieren, auf welche Eingabeparameter die Bewitterung einen Einfluss hat. Es ist festzuhalten, dass die Bewitterung auf die Eingabe der Geometrie, der Brandbeanspruchung oder der Kontaktbedingungen sowie der Analyseschritte keinen Einfluss hat. Einzig die Materialkennwerte erfahren durch die Bewitterung Veränderungen. In Abbildung 4.14 sind die verschiedenen Materialkennwerte aufgelistet, die Herleitung der Parameter beschrieben und anschließend die Auswirkung der Bewitterung auf die entsprechenden Kennwerte dargestellt. Dabei wurde ein einfaches Bewertungssystem mit Plus, Minus sowie Null gewählt, um die Veränderungen infolge der Bewitterung zu klassifizieren. In Kapitel 3.4 wurden die für die spezifische Wärmekapazität sowie die Dichte benötigten Messwerte in thermoanalytischen Untersuchungen für bewitterte RBS ermittelt. Dabei war kein signifikanter Einfluss der Bewitterung auf die Parameter zu erkennen. Darüber hinaus wird der Elastizitätsmodul mit einem Wert von 1 N/mm^2 gemäß der Literatur angenommen und beeinflusst das Ergebnis nicht wesentlich, da der Fokus auf der Ermittlung des Temperaturfeldes liegt.

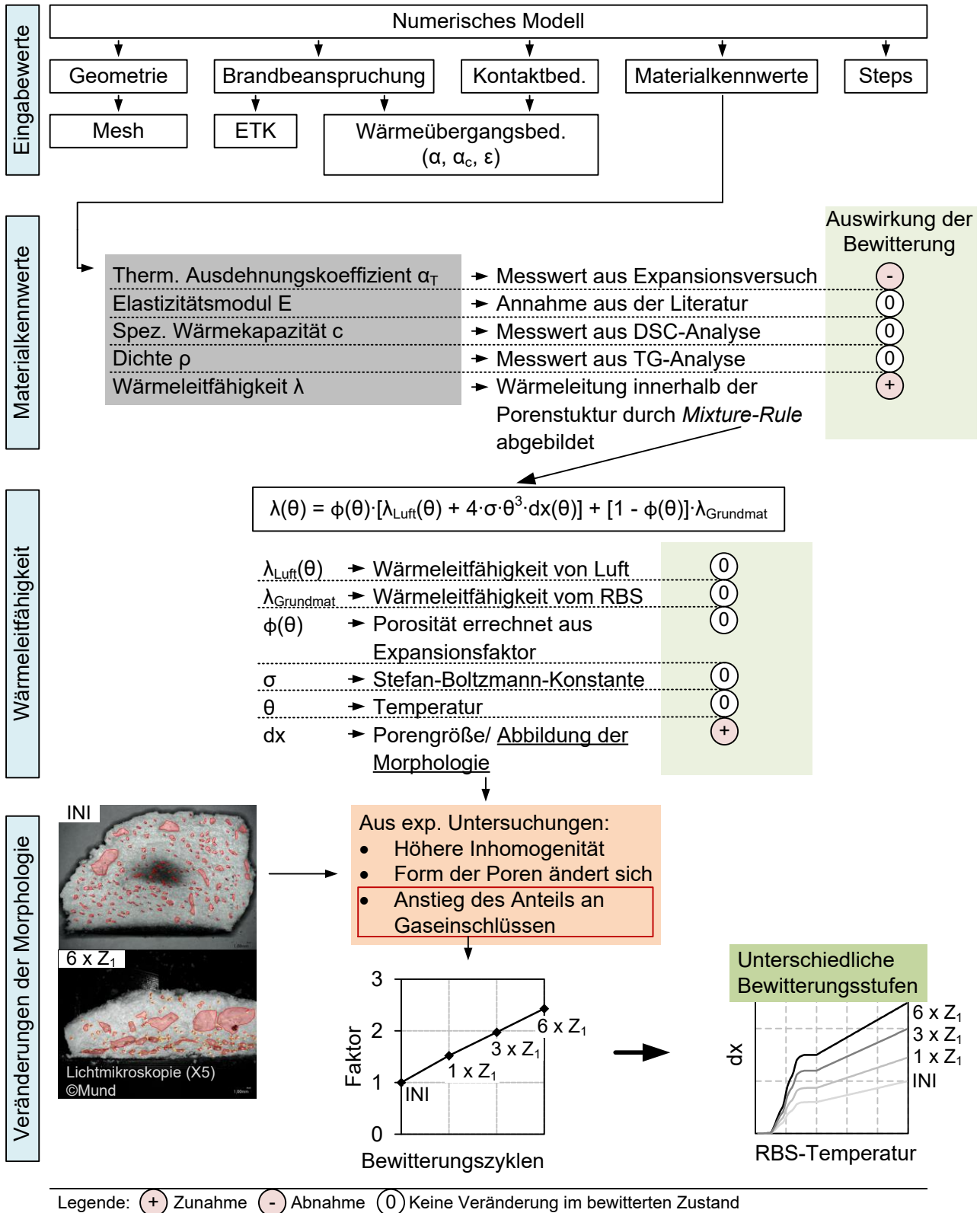


Abbildung 4.14: Implementierung der Effekte der Bewitterung in die Materialkennwerte inklusive Auswirkung der Bewitterung auf die Parameter des numerischen Modells

Der Einfluss der Bewitterung auf die Materialkennwerte ist lediglich bei dem gemessenen Expansionsfaktor (siehe Kapitel 3.5) sowie den Veränderungen der Morphologie (siehe Kapitel 3.7) zu erkennen. Der Expansionsfaktor nimmt mit zunehmender Bewitterungsdauer ab und die Inhomogenität der Schaumstruktur nimmt zu. Aus der zuvor beschriebenen Analyse, in der lediglich die Messwerte für bewitterte RBS in dem numerischen Modell implementiert und dadurch die thermische Schutzwirkung des Systems überschätzt wurde (siehe Abbildung 4.13), wird deutlich, dass die Veränderungen der Morphologie zu einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit geführt haben müssen.

Im nächsten Abschnitt des Fließdiagramms in Abbildung 4.14 ist die Gleichung der Wärmeleitfähigkeit (siehe auch Gleichung (4.6)) inklusive Auflistung der Parameter dargestellt, die zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit benötigt werden. Anhand des Bewertungsschemas zur Auswirkung der Bewitterung ist zu erkennen, dass lediglich der Parameter dx der Porengröße von der Bewitterung beeinflusst worden sein kann. Die Porosität wird zwar mit dem von der Bewitterung beeinflussten Expansionsfaktor berechnet, erfährt dennoch keine signifikante Veränderung. Die Wärmeleitfähigkeit von Luft und die Stefan-Boltzmann-Konstante ändern sich nicht. Die Materialtemperatur geht als Eingangswert in die Gleichung ein. Auch die Wärmeleitfähigkeit des Grundmaterials wird als von der Bewitterung unbeeinflusst angenommen. Aus den Untersuchungen der Literatur sowie den in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen ist nicht bekannt, dass sich Bestandteile des RBS infolge der Bewitterung verändern. Aus der Literatur ist lediglich bekannt, dass sich die Stöchiometrie der Beschichtungen aufgrund der Migration von Bestandteilen an die Oberfläche verändern kann. Eine Veränderung des Materials wird nicht beobachtet. Zudem beeinflusst die Wärmeleitfähigkeit des Grundmaterials lediglich den Anfang der Simulation, wenn die Beschichtung noch nicht aufgeschäumt ist und die Porosität einen kleinen Wert annimmt. In Abbildung 4.13 ist zu erkennen, dass der Anfangsbereich der Erwärmung der Stahlplatte auch für die bewitterten RBS in hoher Genauigkeit abgebildet wird. Aus diesem Grund wird kein Einfluss der Bewitterung auf den Parameter der Wärmeleitfähigkeit des Grundmaterials definiert.

In den experimentellen Untersuchungen zur Morphologie in Kapitel 3.7 ist identifiziert worden, dass die Schaumstruktur mit zunehmender Dauer der Bewitterung durch eine höhere Inhomogenität, einer veränderten Form der Poren sowie einem Anstieg des Anteils der Gaseinschlüsse an der Gesamtfläche gekennzeichnet ist. In Abbildung 4.14 ist dies zusätzlich noch einmal in zwei Schnittbildern inklusive Kennzeichnung der Gaseinschlüsse, einmal von einer unbewitterten Probe und einmal von einer nach dem sechsfachen Zyklus nach Typ Z_1 bewitterten Probe, zu sehen. Rein optisch ist zu erkennen, dass der Anteil der Gaseinschlüsse an der Gesamtfläche der Schaumstruktur signifikant zunimmt. Zum Teil kann auch eine Vergrößerung der Gaseinschlüsse

festgestellt werden. Diese Veränderung der Morphologie muss in der Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt werden. Der Wert dx stellt den mittleren Porendurchmesser im numerischen Modell dar und repräsentiert dadurch die innere Struktur des Schaums. Physikalisch begründet durch die Beobachtungen in den experimentellen Untersuchungen muss sich eine Veränderung der Morphologie durch die Bewitterung auf den Parameter dx auswirken. Daraus resultiert, dass der Parameter dx viel mehr als ein Parameter zur Abbildung der Morphologie bezeichnet werden muss statt einer mittleren Porengröße. Die Analyse der verwendeten Werte für die Porengröße in Kapitel 2.1.6 hat gezeigt, dass große Diskrepanzen zwischen den Messwerten unterschiedlicher Untersuchungen sowie auch zwischen den Messwerten und den in der Numerik verwendeten Werten vorhanden sind (siehe Abbildung 2.14). Diese Auswertung hat gezeigt, dass die gemessenen, mittleren Porendurchmesser nicht als Messwerte in die Gleichung (4.6) für die Wärmeleitfähigkeit einfließen. Beispielhaft wird dies anhand der Messung der Poren und Gaseinschlüsse des unbewitterten RBS (siehe Kapitel 3.7.3) dargestellt. In den Messungen mit dem Lichtmikroskop wurde ein mittlerer Porendurchmesser von 24 μm ermittelt. Zudem wurde ein mittlerer Durchmesser der Gaseinschlüsse von 1,82 mm gemessen. Gewichtet mit dem Flächenanteil der Gaseinschlüsse von 8 % resultiert ein mittlerer Durchmesser von 0,17 mm. In dem numerischen Modell für die unbewitterten Proben wurde der Ansatz für den Parameter dx von *Tabeling (2014)* adaptiert (siehe Abbildung 4.3 a)) und gezeigt, dass das Verhalten des RBS im Brandfall mit der ermittelten Wärmeleitfähigkeit realitätsgetreu abgebildet werden kann. Der Ansatz, wie auch alle anderen Ansätze der Porengröße aus Abbildung 2.14, die in der Numerik angewendet werden, stimmen nicht direkt mit den Messwerten der Porengröße überein. Da das numerische Modell für den unbewitterten Zustand in dieser Arbeit sowie in *Tabeling (2014)* wie auch *Weisheim et al. (2020)* validiert wurde, wird ein Ansatz für die bewitterten RBS basierend auf dem in Abbildung 4.3 a) dargestellten Verlauf für dx definiert.

Die Analyse in den experimentellen Untersuchungen zu der Morphologie der Schaumstruktur hat gezeigt, dass der objektive Messwert, der sich mit zunehmender Bewitterungsdauer ändert, der Anteil der Gaseinschlüsse an der Gesamtfläche ist (siehe Abbildung 3.32 c)). Basierend auf diesen Beobachtungen und Messungen in den experimentellen Untersuchungen, wird die Zunahme des Anteils der Gaseinschlüsse in eine faktorielle Zunahme bezogen auf den unbewitterten Ausgangszustand umgerechnet (siehe Tabelle 4.2). Daraus kann abgeleitet werden, dass es beispielsweise bei der Bewitterungsstufe von $6 \times Z_1$ zu einer 2,5-fachen Zunahme des Anteils der Gaseinschlüsse durch die Bewitterung kommt.

Mit diesem Faktor, der grafisch auch in Abbildung 4.14 dargestellt ist, wird nun der Parameter dx multipliziert und die Veränderungen der Morphologie, die in den experimentellen Untersuchungen

gemessen wurden, werden in das Modell implementiert. Der Ansatz basiert auf den realen physikalischen Beobachtungen und Messungen und erhöht den Faktor den Parameter dx , welcher als mittlere Porengröße in der Literatur bezeichnet wird. Durch den Faktor wird eine Vielzahl an Beobachtungen der experimentellen Untersuchungen, wie die Veränderung einer homogenen Poren- und Gaseinschlussverteilung, der Veränderung der Porenform oder des Anstiegs des Anteils der Gaseinschlüsse in den Parameter dx implementiert. Der Parameter dx ist dadurch vielmehr ein Parameter zur Abbildung der gesamten Morphologie der Schaumstruktur. Durch die Multiplikation des Faktors aus Tabelle 4.2 mit dem Parameter dx nimmt der Parameter dx mit zunehmender Bewitterungsstufe zu (siehe Abbildung 4.14). Indem der Parameter dx für die bewitterten Proben vergrößert wird, nimmt die Wärmeleitfähigkeit ebenfalls zu. Dies entspricht den Beobachtungen sowohl der experimentellen Untersuchungen als auch der Analyse der numerischen Simulationen (siehe Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14). In Abbildung 4.15 a) ist die Wärmeleitfähigkeit des RBS in den jeweiligen Bewitterungsstufen dargestellt. Generell muss darauf hingewiesen werden, dass eine Annahme des Modells der Wärmeleitfähigkeit ist, dass eine homogene Struktur vorliegt. Diese Annahme ist bei den bewitterten Proben, insbesondere bei denen nach dem sechsfachen Zyklus Z_1 kritisch zu hinterfragen.

Tabelle 4.2: Ableitung eines Faktors aus der Zunahme des Anteils der Gaseinschlüsse an der Gesamtfläche für die wasserbasierte Richtrezeptur zur Berücksichtigung der Veränderungen der Morphologie in der Wärmeleitfähigkeit

Bewitterungsstufe	Anteil der Gaseinschlüsse an der Gesamtfläche	Faktorielle Zunahme
INI	8,0 %	1,00
1 x Z_1	11,6 %	1,45
3 x Z_1	16,0 %	2,00
6 x Z_1	20,0 %	2,50

Es wird ersichtlich, dass die Verläufe der Wärmeleitfähigkeit besonders im Hochtemperaturbereich ab 400 °C, also nach der maximalen Expansion der Schaumschicht, voneinander abweichen. Dies ist plausibel, da sich der Anteil der Strahlung, bei dem der Parameter dx Berücksichtigung findet, durch den Temperaturterm in der dritten Potenz besonders bei hohen Temperaturen auswirkt. Die Abweichungen der Kurven zu Beginn zwischen der Wärmeleitfähigkeit für die unbewitterten und für die bewitterten RBS sind auf minimale Unterschiede in dem Expansionsfaktor zurückzuführen. Der geringe Unterschied, dass bei den Initialproben bei 200 °C ein Expansionsfaktor von zwei ermittelt wurde, führt dazu, dass die Porosität bereits einen Wert von 0,5 annimmt und somit bereits einen signifikanten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hat.

Mit den unterschiedlichen Verläufen der Wärmeleitfähigkeit für die einzelnen Bewitterungsstufen (siehe Abbildung 4.15 a)) ist eine Validierung des entwickelten numerischen Modells auch für bewitterte Proben möglich. Wie in Abbildung 4.15 b) bis d) zu sehen, kann der Verlauf der Stahltemperatur über die gesamte Versuchsdauer in hoher Genauigkeit abgebildet werden. Im Vergleich zu den numerischen Simulationen aus Abbildung 4.13, bei denen die Veränderungen der Wärmeleitfähigkeit nicht berücksichtigt wurden, wird ebenfalls der erneute Anstieg der Stahltemperatur ab Minute 15 von dem Modell gut abgebildet.

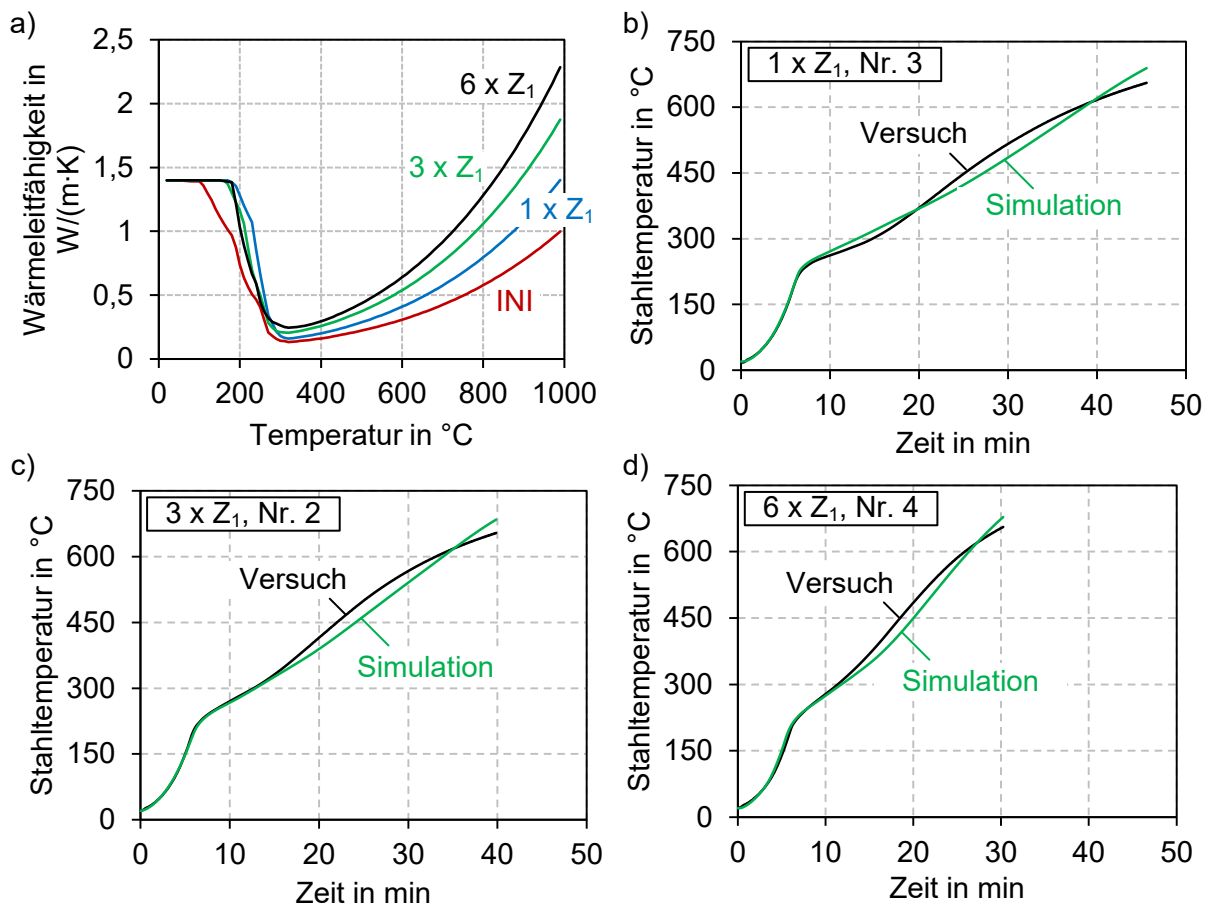


Abbildung 4.15: Validierung des numerischen Modells für bewitterte Proben: a) Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit für die unterschiedlichen Bewitterungsstufen, b) - d) Gegenüberstellung der Temperaturzeitkurven der numerischen Simulationen und der Versuche für die Proben 1 x Z₁, Nr. 3 (b)/ 3 x Z₁, Nr. 2 (c)/ 6 x Z₁, Nr. 4 (d)

Basierend auf den Ergebnissen der numerischen Simulationen zeigt sich, dass mithilfe der Untersuchungen ein numerisches Modell entwickelt wurde, das die physikalischen Einflüsse der Bewitterung aus den experimentellen Untersuchungen berücksichtigt. Das numerische Modell wurde sowohl für die unbewitterten als auch die bewitterten Probekörper anhand der Versuchsdaten validiert. Aus dem numerischen Modell kann abgeleitet werden, dass die maßgebenden Mechanismen, die durch den Einfluss der Bewitterung auftreten, eine Reduktion der

Expansionshöhe sowie eine Veränderung der Morphologie sind (siehe Abbildung 4.14). Diese bereits in der Literatur vorhandene Hypothese (siehe Kapitel 2.3.4) wurde in dieser Arbeit mithilfe experimenteller und numerischer Untersuchungen bestätigt. Erstmals wurden systematische Analysen des Expansionsfaktors sowie der inneren Morphologie bewitterter RBS durchgeführt und diese Beobachtungen sind in der Entwicklung eines numerischen Modells berücksichtigt worden. Durch die Validierung des numerischen Modells anhand der Ergebnisse der Stahlplattenversuche wird die Richtigkeit der Materialkennwerte sowie der prognostizierten Mechanismen der Bewitterung bestätigt. Die physikalischen Auswirkungen der Bewitterung auf die Materialkennwerte werden in dem Modell implementiert. Einzig die Bildung einer harten Schale an der Oberfläche der Schaumstruktur wurde nicht in dem numerischen Modell abgebildet, da das Modell auf der Annahme eines homogen verteilten Materials mit einer homogenen Wärmeleitfähigkeit basiert. Die Einflüsse der Bildung einer oberflächlichen, harten Schale mit zunehmender Bewitterungsdauer, ob positiv oder negativ, können anhand dieses numerischen Modells nicht untersucht werden.

Aussagen zu den ablaufenden chemischen Mechanismen werden anhand der numerischen Untersuchungen dieser Forschungsarbeit nicht getroffen. Die Erkenntnisse der thermoanalytischen Untersuchungen sind in die Ableitung der temperaturabhängigen Dichte sowie spezifischen Wärmekapazität eingeflossen. Allerdings lagen keine signifikanten Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Bewitterungsstufen vor. Die Gründe für die chemischen Veränderungen der Schaumstruktur werden durch Untersuchungen der Literatur gegeben. Wie aus der Analyse des Stands der Forschung in Kapitel 2.3 herausgearbeitet, wird die Migration von Bestandteilen der RBS aufgrund der Feuchtigkeit als ein maßgebender Prozess genannt. In Elementaranalysen (u.a. *Wang, J. & Zhao, M., 2020*) wurden Veränderungen der Elemente, wie Kohlenstoff, Sauerstoff oder Phosphor an der Oberfläche mit zunehmender Bewitterungsdauer festgestellt. Auch in Röntgenfluoreszenzanalysen von *Zhang, T. et al. (2021)* konnte ein erhöhter Anteil von Phosphor an der Oberfläche nach der Bewitterung ermittelt werden. In FTIR-Spektroskopien von *Wang, G. & Yang, J. (2011)* wurden weiße Kristalle an der Oberfläche nach der Bewitterung als eine Kombination aus APP und PER klassifiziert. Darüber hinaus konnten *Daus et al. (2021)* in Untersuchungen Veränderungen der chemischen Zusammensetzung mittels FTIR-Spektroskopie infolge der Bewitterung aufzeigen. Diese Erkenntnisse der Untersuchungen in Verbindung mit physikalischen Beobachtungen, wie beispielsweise einer Rissbildung an der Oberfläche mit zunehmender Bewitterungsdauer, bestätigen die Migration von Bestandteilen der RBS. Die Auswirkungen der Migration und des Auswaschens von Bestandteilen auf die Schaumstruktur sind eine reduzierte Expansion sowie eine Veränderung der Morphologie. Dies konnte in dieser Dissertation mit dem entwickelten numerischen Modell belegt werden.

4.6 Zusammenfassung

Numerische Simulationen sind ein geeignetes Mittel um den Parameterbereich der experimentellen Untersuchungen zu erweitern. Dafür ist es wichtig, dass das verwendete Modell das Verhalten des RBS realitätsnah abbildet. In dieser Dissertation wurde ein numerisches Modell entwickelt, mit dem ergänzende Untersuchungen zu den experimentellen Versuchen durchgeführt wurden. Mithilfe der Validierung des entwickelten Modells für die Abbildung des Verhaltens von bewitterten RBS im Brandfall, kann die Richtigkeit des Modells sowie der implementierten Materialkennwerte bestätigt werden.

Zunächst wurden in diesem Kapitel vorhandene numerische Modelle aus der Literatur präsentiert und herausgearbeitet, dass lediglich von *Wang, L.L. et al. (2013b)* Untersuchungen zur Simulation des Verhaltens von bewitterten RBS durchgeführt wurden. Dabei sind keine physikalisch gemessenen Materialkennwerte implementiert worden, sondern aus Schnittbildern punktuell gemessene Porengrößen als Veränderung durch die Bewitterung in das Modell eingeflossen.

In dieser Arbeit wurden die für die Abbildung des Verhaltens von RBS im Brandfall in den numerischen Simulationen benötigten Materialkennwerte, soweit möglich, aus den Messwerten der experimentellen Untersuchungen abgeleitet (siehe Kapitel 4.2). Die Dichte sowie die spezifische Wärmekapazität wurden für die unterschiedlichen Bewitterungsstufen aus den Ergebnissen der thermoanalytischen Untersuchungen ermittelt. Damit wurde in dieser Arbeit erstmals eine Ableitung der thermischen Materialkennwerte für bewitterte RBS durchgeführt. Die gemessenen Expansionsfaktoren wurden in thermische Ausdehnungskoeffizienten umgerechnet. Mithilfe dieses Materialkennwerts kann das thermisch induzierte Aufschäumen senkrecht zur Stahlplatte für das RBS explizit in dem numerischen Modell berücksichtigt werden. Für die Ermittlung der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit wurde ein weitverbreiteter Ansatz aus der Literatur angewandt. In der sogenannten *Mixture-Rule* werden die Wärmeleitung im Grundmaterial, die Wärmeleitung innerhalb der Poren sowie die Wärmestrahlung innerhalb der Poren und Gaseinschlüsse berücksichtigt und abhängig von der temperaturabhängigen Porosität des Materials gewichtet.

Diese Materialkennwerte wurden unter anderem in einem numerischen Modell implementiert. Die Modellbildung in Abaqus/CAE 2019 ist in Kapitel 4.3 beschrieben. Neben der Geometrie, der Vernetzung, der Materialkennwerte sowie der Brandkurve sind besonders die Wärmeübergangsmechanismen an die Randbedingungen des Versuchsaufbaus angepasst worden. Es wurde ein zusätzlicher Faktor f_A für die beflammete Oberfläche definiert, der die Randbedingungen speziell für den in Kapitel 3.6.2 verwendeten Versuchsaufbau berücksichtigt. Das numerische Modell

wurde in Kapitel 4.4 zunächst für die unbewitterten Probekörper validiert. Dabei wurde sowohl das Verhalten des RBS in den Erwärmungs- als auch in den Expansionsversuchen mit hoher Genauigkeit abgebildet. Das numerische Modell ist in der Lage, das Verhalten von unbewitterten RBS im Brandfall realitätsgetreu abzubilden.

Anschließend wurde basierend auf dem Modell für die Simulation des Verhaltens von unbewitterten RBS im Brandfall, ein numerisches Modell für bewitterte RBS entwickelt. Dabei wurden die Materialkennwerte für bewitterte RBS auf Grundlage der Messungen und Beobachtungen in den experimentellen Untersuchungen abgeleitet. Die Dichte, die spezifische Wärmekapazität und der thermische Ausdehnungskoeffizient wurden analog zu den unbewitterten Kennwerten aus den Messungen der thermoanalytischen Untersuchungen und der Expansionsfaktoren abgeleitet. Die Wärmeleitfähigkeit wurde aufgrund der Erkenntnisse aus den experimentellen Untersuchungen angepasst.

Mithilfe des entwickelten numerischen Modells wurde gezeigt, dass die Reduktion der thermischen Schutzwirkung mit zunehmender Bewitterungsdauer nicht ausschließlich auf die Abnahme des Expansionsfaktors und damit der Aufschäumhöhe zurückzuführen ist. Die Wärmeleitfähigkeit des RBS wird ebenfalls von der Bewitterung beeinflusst. Die Beobachtungen aus den experimentellen Untersuchungen bestätigten, dass sich die Morphologie der Schaumstruktur verändert und infolge der Bewitterungseinflüsse degradiert. Die Implementierung der Veränderung der Morphologie wurde analysiert und anhand des Parameters dx in der Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt. Der Parameter dx wird als mittlere Porengröße beschrieben, wobei die in der Literatur verwendeten Zahlenwerte nicht direkt aus experimentell ermittelten Werten abgeleitet werden können. Diese Erkenntnis folgt aus dem Vergleich der in der Literatur veröffentlichten Kennwerte (siehe Kapitel 2.1.6) mit den in dieser Arbeit gemessenen Porengrößen (siehe Kapitel 3.7.3). Gleichwohl wird über diesen Parameter in der Gleichung der Wärmeleitfähigkeit die Morphologie der Schaumstruktur berücksichtigt. Der Parameter dx kann als Abbildung der Morphologie verstanden werden. Aus den mikroskopischen Untersuchungen in Kapitel 3.7 wurde geschlossen, dass die Schaumstruktur mit zunehmender Bewitterungsdauer inhomogener wird und der Flächenanteil der Gaseinschlüsse steigt, was in objektiven Messungen festgehalten wurde. Bei der Entwicklung des numerischen Modells basierend auf den Beobachtungen der durchgeführten experimentellen Untersuchungen wurde aus dem Anstieg der Fläche der Gaseinschlüsse ein Faktor abgeleitet und mit diesem der Parameter dx multipliziert. Durch den Anstieg des Parameters dx bei den bewitterten RBS steigt die Wärmeleitfähigkeit ebenfalls und die Degradation der Morphologie der Schaumstruktur durch die Bewitterung wird in dem numerischen Modell berücksichtigt. Es wurde ein numerisches Modell

entwickelt, welches, basierend auf den physikalischen Veränderungen der Schaumstruktur des RBS, das Verhalten von bewitterten RBS im Brandfall realitätsnah simulieren kann.

Durch die Implementierung der Veränderungen der Materialkennwerte sowie der Beobachtungen aus den experimentellen Untersuchungen können die durch die Bewitterung hervorgerufenen Mechanismen innerhalb des RBS bestätigt werden. Die Hauptursache für die Degradation der thermischen Schutzwirkung im Brandfall ist eine Reduktion der Expansionshöhe sowie die gleichzeitige Degradation der inneren Schaumstruktur und die damit verbundene geringere Wärmedämmwirkung. Das Zusammenspiel und die Auswirkungen der Mechanismen wurden mittels numerischer Simulationen bestätigt.

5 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Reaktive Brandschutzsysteme (RBS) werden im baulichen Brandschutz verwendet, wo neben Anforderungen an den Feuerwiderstand auch Ansprüche an die Ästhetik mit dem Wunsch der Sichtbarkeit der schlanken und architektonisch ansprechenden Stahlkonstruktion gestellt werden. Durch die profillfolgende Applikation geringer Schichtdicken sind diese Anforderungen mit RBS zu erfüllen. Die Besonderheit von RBS ist, dass sich die thermische Schutzwirkung erst im Brandfall ausbildet. Durch thermisch induzierte Reaktionsprozesse ab Temperaturen von ca. 200 °C bis 300 °C bildet sich eine porige Schaumstruktur mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit aus, sodass der Temperatureintrag in das Stahlbauteil verzögert wird.

RBS zählen zu den nicht normativ geregelten Bauprodukten und werden auf dem deutschen Markt unter anderem mithilfe von allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen (abZ) oder Europäisch Technischen Bewertungen (ETA) eingeführt. Um eine nationale oder europäische Zulassung zu erhalten, müssen die Produkte Anforderungen in Zulassungsversuchen erfüllen. Dabei wird neben der thermischen Schutzwirkung auch die Dauerhaftigkeit der RBS bewertet. Die Bewertung der Dauerhaftigkeit wird auf nationaler Ebene mithilfe von Kurz- und Langzeitversuchen vorgenommen. Bei den Kurzzeitversuchen werden beschichtete Stahlplatten in einer Klimakammer je nach Anwendungsbereich (Innen, Außen) definierten, beschleunigten Bewitterungs-Zyklen unterzogen. Anschließend werden die Probekörper in Brandversuchen getestet und die Ergebnisse mit der erzielten thermischen Schutzwirkung der, an unbewitterten Probekörpern durchgeführten, Grundprüfungen verglichen. Zusätzlich zu dieser Leistungsprognose wird die thermische Schutzwirkung mithilfe von Langzeitversuchen überprüft, bei denen beschichtete Stahlplatten für zwei, fünf und zehn Jahre bei realen Bewitterungsverhältnissen ausgelagert werden. Sollte die thermische Schutzwirkung in den Brandversuchen der Langzeitversuche wesentlich von den unbewitterten Grundprüfungen abweichen, wird die Zulassung des Produktes nicht verlängert. Aufgrund der klimatischen Unterschiede gibt es diese Leistungsüberprüfung mittels Langzeitversuchen auf europäischer Ebene nicht und die Dauerhaftigkeit wird gemäß *EAD 350402-00-1106 (2017)* ausschließlich auf der Basis von Kurzzeitversuchen bewertet. Bei erfolgreichem Bestehen der Anforderungen wird dem RBS eine Nutzungsdauer von zehn Jahren

attestiert. Es wird auf europäischer Ebene auch die Möglichkeit gegeben, eine Nutzungsdauer von 25 Jahren nachzuweisen, allerdings fehlt es dafür an definierten Prüfscenarien. Die Entwicklung eines Vorschlags für ein Prüfkonzept für RBS mit einer Nutzungsdauer von mehr als zehn Jahren war eines der Ziele des Forschungsprojektes IGF 20470 N (*Schaumann et al., 2022*), an welchem der Autor dieser Dissertation beteiligt war. Nichtsdestotrotz ist zunächst die Kenntnis über die maßgebenden ablaufenden Mechanismen infolge der Bewitterung für die Bewertung der Dauerhaftigkeit beziehungsweise allgemeiner des Einflusses der Bewitterung auf RBS unverzichtbar. Aus diesem Grund war das Hauptziel dieser Forschungsarbeit, die wesentlichen Mechanismen der Bewitterung auf wasserbasierte RBS zu identifizieren und den Einfluss auf die thermische Schutzwirkung zu analysieren.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde zunächst eine umfassende Analyse des Stands der Technik und Forschung durchgeführt. Zunächst ist auf Basis der Analyse der Einzelbestandteile festzuhalten, dass die Bestandteile in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich, insbesondere hinsichtlich der Wasserbeständigkeit, verbessert wurden. Beispielhaft dafür ist die Verwendung von gekapseltem Ammoniumpolyphosphat (APP), welches mittlerweile zum Standard bei neuentwickelten Produkten gehört. Aber auch über Additive ist eine Verbesserung der Wasserbeständigkeit zu erzielen. Wie in Untersuchungen von *Daus et al. (2021)* gezeigt wurde, kann durch gezieltes Austauschen von Bestandteilen die Witterungsbeständigkeit des Gesamtsystems verbessert werden. Darüber hinaus wurde in Untersuchungen mit thermoanalytischen Verfahren wie TG-Analysen, aber auch FTIR-Spektroskopie oder Elementaranalysen an unterschiedlich bewitterten Proben gezeigt, dass der Einfluss der Bewitterung die chemische Zusammensetzung ändert. Insbesondere konnte in Elementaranalysen mehr Phosphor, Stickstoff und Sauerstoff an der Oberfläche der Proben nach der Bewitterung ermittelt werden. Als Hauptmechanismus der Bewitterung, insbesondere durch Feuchtigkeit, wird in der Literatur die Migration von Hauptbestandteilen wie APP, Pentaerythrit (PER) und Melamin (MEL) an die Oberfläche festgehalten. Außerdem wurde in Brandversuchen einiger Forschungsarbeiten gezeigt, dass eine zunehmende Bewitterungsdauer zu einer Reduktion der Schaumhöhe und einer Reduktion der thermischen Schutzwirkung führt. Diese Erkenntnis ist abhängig von der Art des RBS sowie der Vielzahl von unterschiedlichen Beanspruchungen durch variierende Bewitterungsszenarien. In den Untersuchungen der Literatur werden einzelne Einflussfaktoren, wie Salzwasser, bis hin zu einer zyklischen Beanspruchung nach den definierten Bewitterungs-Zyklen auf europäischer Ebene als Belastung aufgebracht. Oftmals wurde zudem eine Veränderung der inneren Struktur, also größere Poren in dem Schaum, festgestellt, ohne dies systematisch zu quantifizieren. Eine Korrelation der Degradation der Oberflächen (Risse, Löcher etc.) und der Reduktion der thermischen Schutzwirkung wird in einigen, aber nicht allen Untersuchungen vermutet.

Basierend auf den Erkenntnissen aus der Literatur wurde die Zielsetzung dieser Arbeit, die wesentlichen Mechanismen der Bewitterung von RBS zu ermitteln und den Einfluss auf die thermische Schutzwirkung zu quantifizieren, abgeleitet und in fünf Unterpunkte gegliedert. Neben dem Gewinn von Erkenntnissen zum Einfluss der Bewitterung auf die thermische Schutzwirkung in einem umfassenden Versuchsprogramm mit beschichteten und bewitterten Stahlplatten, wurde der Fokus in weiteren experimentellen Untersuchungen auf das Expansionsverhalten sowie die Veränderung der Morphologie infolge der Bewitterung gelegt. Darüber hinaus sollten Materialkennwerte für bewitterte RBS aus den experimentellen Untersuchungen abgeleitet werden und darauf aufbauend ein numerisches Modell entwickelt werden, welches in der Lage ist, das Verhalten von bewitterten RBS im Brandfall realitätsnah abzubilden. Zudem sollten die maßgebenden Mechanismen der Bewitterung auf RBS basierend auf den experimentellen und numerischen Untersuchungen abgeleitet werden. Zur Erfüllung der gesamtheitlichen Zielsetzung wurden experimentelle und numerische Untersuchungen durchgeführt. Insgesamt wurden für zwei wasserbasierte RBS ohne Decklack jeweils 14 Erwärmungs- und 16 Expansionsversuche durchgeführt sowie thermoanalytische und optische Messverfahren angewandt. Die wesentlichen Erkenntnisse der eigenen experimentellen und numerischen Untersuchungen werden im Folgenden zusammengefasst und bewertet:

- **Experimentelle Untersuchungen – Thermoanalytische Verfahren und Brandversuche**

In dieser Forschungsarbeit wurde die künstliche Bewitterung der RBS auf Stahlbauteilen systematisch auf Basis der europäischen Zulassungsrichtlinie *EAD 350402-00-1106 (2017)* durchgeführt. Dabei wurde der definierte Zyklus Typ Z₁ für den feuchten Innenraum, der für eine Nutzungsdauer von zehn Jahren gilt, mehrfach wiederholt, um die Mechanismen, die durch die Bewitterung in dem RBS ablaufen, analysieren zu können. Dabei wurde mithilfe einer wasserbasierten Richtrezeptur eine möglichst breitgefächerte Aussage für wasserbasierte Produkte angestrebt. Die Ergebnisse wurden anhand experimenteller Untersuchungen an einem kommerziellen, wasserbasierten Produkt überprüft.

Es wurden thermoanalytische Verfahren (TG-DSC-Analyse) angewandt, um die ablaufenden chemischen Reaktionen während der Erwärmung und die Veränderungen durch die Bewitterung zu ermitteln. Bei den TG-Analysen war auffällig, dass ein zusätzlicher Massenverlust im Bereich von 100 °C bei den bewitterten Proben aufgrund der Feuchtigkeitsabgabe beobachtet wurde. Zudem hat sich im Vergleich der unbewitterten und bewitterten Proben der Peak zwischen 220 °C und 280 °C bei den bewitterten Proben zu geringeren Temperaturen verschoben und in der Intensität

geändert. Unterschiede zwischen den einzelnen Bewitterungsstufen wurden nicht festgestellt. Bei den DSC-Analysen wurde lediglich ein signifikant abweichender Verlauf des Wärmestroms für die sechsfach bewitterte Probe ermittelt. Insgesamt ist kein deutlicher Unterschied zwischen den Bewitterungsstufen in den thermoanalytischen Verfahren zu erkennen. Ein quantitativer Rückschluss auf die thermische Schutzwirkung ist anhand dieser chemischen Verfahren nicht möglich. Aus den Analysen wurden die temperaturabhängigen Materialkennwerte Dichte und spezifische Wärmekapazität je Bewitterungsstufe abgeleitet.

Des Weiteren wurden Expansionsversuche durchgeführt, bei denen der Aufschäumvorgang während des Versuchs mit einer Endoskopkamera aufgezeichnet wurde. Die temperaturabhängigen Expansionsfaktoren wurden in einer sequentiellen digitalen Bildanalyse ermittelt. Insgesamt konnte für beide wasserbasierten RBS eine Reduktion des Expansionsfaktors mit zunehmender Bewitterungsdauer ermittelt werden. Darüber hinaus wurden Erwärmungsversuche an kleinskaligen Stahlplatten zur Bewertung der Leistungsfähigkeit der RBS durchgeführt. Mittels der Erwärmungsversuche konnte gezeigt werden, dass die thermische Schutzwirkung mit zunehmender Bewitterungsdauer abnimmt. Dabei lieferten die wasserbasierte Richtrezeptur und das kommerzielle Produkt vergleichbare Ergebnisse. Auffällig war zudem eine Veränderung der Oberfläche der Schaumstruktur nach dem Brandversuch mit zunehmender Bewitterungsdauer hin zu einer harten, glatten Schale.

- **Experimentelle Untersuchungen – Optische Oberflächenanalyse und Analyse der Morphologie**

Die Oberfläche der RBS wurde nach unterschiedlicher Bewitterungsdauer bildbasiert analysiert. Es ist auffällig, dass mit zunehmender Bewitterungsdauer zunehmend Risse, Aufplatzungen sowie Löcher zu beobachten waren. Dies wurde durch lichtmikroskopische Aufnahmen bestätigt und um die Lokalisierung von Mikrorissen erweitert. Zudem konnte mit zunehmender Bewitterungsdauer ein Quellen der Beschichtung durch die eingedrungene Feuchtigkeit, resultierend in einer höheren TSD, festgestellt werden. Anhand von Schliffbildern wurden bei dem sechsfach bewitterten RBS zusätzliche Poren im Querschnitt sichtbar und gezeigt, dass der Einfluss der Bewitterung nicht auf die Oberfläche zu begrenzen ist. Die qualitativ beobachtete Degradation wurde mit einer quantitativen Messung der Rauheit der Oberfläche ergänzt. Eine Zunahme der Rauheit wurde bei den bewitterten Proben im Vergleich zu den unbewitterten Proben gemessen. Allerdings wurde kein Unterschied zwischen den unterschiedlichen Bewitterungsstufen

festgestellt, sodass eine Korrelation zwischen Rauheit und thermischer Schutzwirkung nicht möglich ist. Die optisch mit dem Auge beobachtete Degradation der Oberfläche mit zunehmender Bewitterungsdauer konnte nicht durch die Messungen der Rauheit mit dem 3D-Profilometer bestätigt werden.

Darüber hinaus wurde die Morphologie und die Oberfläche der im Brandversuch gebildeten Schaumstruktur analysiert. Es wurde eine systematische Messung der Poren ($< 300 \mu\text{m}$) und Gaseinschlüsse ($> 300 \mu\text{m}$) anhand von Schnittführungen durch die Schaumstruktur unter dem Mikroskop durchgeführt. Eine Zunahme des Durchmessers der Poren und der Gaseinschlüsse, wie in der Literatur beschrieben, wurde nicht ermittelt. Allerdings wurde ein erhöhter Anteil der Fläche der Gaseinschlüsse an der Gesamtfläche mit zunehmender Bewitterungsdauer gemessen. Eine Degradation der inneren Schaumstruktur und damit eine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit des RBS wurde experimentell festgestellt.

- **Numerische Untersuchungen**

In dieser Arbeit wurde ein numerisches Modell mit expliziter Berücksichtigung des Aufschäumens entwickelt, welches das Verhalten von RBS im Brandfall unter Einfluss der Bewitterung abbilden kann. Dabei wurden für das bewitterte RBS aus den TG-DSC-Analysen der experimentellen Untersuchungen temperaturabhängige Materialkennwerte, die Dichte sowie die spezifische Wärmekapazität und aus den Expansionsversuchen thermische Ausdehnungskoeffizienten abgeleitet. Zudem wurden die Erkenntnisse aus den experimentellen Untersuchungen analysiert und der Einfluss auf die Parameter der numerischen Simulation herausgearbeitet. Die Beobachtungen und Messungen zu den Veränderungen der Morphologie der Schaumstruktur wurden berücksichtigt. Anhand von numerischen Simulationen konnte gezeigt werden, dass die mit zunehmender Bewitterungsdauer höhere Inhomogenität der Schaumstruktur in einem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit resultiert. Die Erhöhung des Flächenanteils der Gaseinschlüsse an der Gesamtfläche mit zunehmender Bewitterungsdauer wurde in der Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt. Damit ist festzuhalten, dass die physikalischen Auswirkungen der Bewitterung auf das RBS in den Materialkennwerten implementiert wurden. Durch die Validierung mit den Messwerten der Erwärmungsversuche wurde die Richtigkeit des numerischen Modells und damit der implementierten Materialkennwerte basierend auf den experimentellen Untersuchungen sowie den Beobachtungen bestätigt. Aus der Analyse mittels des numerischen Modells konnte geschlossen werden, dass die maßgebenden Mechanismen im wasserbasierten RBS, die durch den Einfluss der Bewitterung hervorgerufen werden, eine Reduktion der Expansionshöhe sowie eine

Degradation der inneren Schaumstruktur und damit Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit sind. Die Wärmeleitfähigkeit steigt, da die Schaumstruktur mit zunehmender Bewitterungsdauer immer inhomogener wird und sich ein höherer Anteil an Gaseinschlüssen bildet. Chemisch wird das durch die in der Literatur beschriebene Migration der Bestandteile infolge des Einflusses der Feuchtigkeit an die Oberfläche mit anschließendem Auswaschen begründet.

5.2 Schlussfolgerungen

Die durchgeführten experimentellen und numerischen Untersuchungen dieser Dissertation haben einen wesentlichen Erkenntnisgewinn zur Bewertung des Verhaltens von wasserbasierten RBS im Brandfall unter Berücksichtigung des Einflusses der Bewitterung geliefert. Der Einfluss der Bewitterung wirkt sich maßgeblich auf den Expansionsfaktor sowie die Veränderungen der Morphologie der Schaumstruktur aus. Aus dieser Arbeit ergeben sich folgende Schlussfolgerungen.

- Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen folgt, dass nach dem derzeitigen Kenntnisstand eine brandschutztechnische Bemessung oder Bewertung bestehender, beschichteter Stahlstrukturen nur bedingt möglich ist. Die Anwendung thermoanalytischer Verfahren und der optischen Oberflächenanalyse vor dem Brandversuch haben gezeigt, dass keine Korrelation mit der thermischen Schutzwirkung besteht. Gleichwohl konnte eine zunehmende Degradation der Oberfläche mit zunehmender Bewitterungsdauer festgestellt werden.

Eine Bemessung oder Bewertung bestehender, beschichteter Stahlstrukturen ist aus mehreren Gründen derzeit nicht möglich. Zum einen ist das unterschiedliche Verhalten unterschiedlicher Produkte zu nennen. In diesen Untersuchungen wurden eine wasserbasierte Richtrezeptur sowie ein kommerzielles Produkt verwendet und das Degradationsverhalten quantifiziert. Zum anderen wurden kleinskalige Stahlplattenversuche durchgeführt, aber keine Bauteilversuche. Eine Übertragung der Ergebnisse ist ohne weiteres sowie ohne zusätzliche Brandversuche an bewitterten Bauteilen nicht möglich. Darüber hinaus kann kein Bezug der angewandten Bewitterungs-Zyklen zu einem Zeitraum mit realer Bewitterung gezogen werden. Die angesprochenen Untersuchungen in Kapitel 2.4, die sich auf eine Evaluation von Kurz- und Langzeitversuchen von zugelassenen Produkten beziehen und von dem Autor dieser Forschungsarbeit in *Schaumann et al. (2022)* durchgeführt wurden, liefern einen Hinweis, dass das nationale Prüfverfahren die Dauerhaftigkeit von RBS sicherstellt. Allerdings konnte keine Korrelation der Kurzzeitversuche mit Langzeitversuchen und damit der realen Bewitterungsdauer

abgeleitet werden. Die mehrfache Wiederholung (3x, 6x) der Bewitterungs-Zyklen ist mit keiner Zeitdauer unter realen Umwelteinflüssen zu korrelieren. Des Weiteren ist der Ausgangszustand der applizierten Produkte auf Stahlstrukturen oftmals nicht bekannt. Veränderungen infolge der Bewitterung wurden in dieser Forschungsarbeit mit einem Vergleich mit Initialzustand belegt. Dies macht eine Bewertung der thermischen Schutzdauer von bestehenden, bewitterten Stahlstrukturen ohne einen Brandversuch derzeit nicht möglich.

- In dieser Arbeit wurde ein numerisches Modell entwickelt, mit dem die maßgebenden Mechanismen aufgezeigt werden, die durch die Bewitterung hervorgerufen wurden. Das Modell kann das Verhalten der bewitterten RBS im Brandfall realitätsgetreu abbilden. Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden für zwei wasserbasierte RBS, eine Richtrezeptur und ein kommerzielles Produkt, durchgeführt. Allerdings zeigt die Analyse der Fachliteratur, dass das Verhalten von unterschiedlichen Produkten abweichen kann. Eine Übertragung auf andere Produkte ist nicht ohne weiteres möglich. Allerdings werden in die maßgebenden Materialkennwerte inklusive ihrer Herleitung in dieser Arbeit quantifiziert. Eine Übertragbarkeit der angewandten Verfahren auf andere RBS ist möglich. Zudem ist eine Einbettung in vereinfachte Bemessungstools, wie beispielsweise von *Weisheim (2022)* möglich, wenn die maßgebenden Materialparameter bekannt sind.
- Die Ergebnisse dieser Arbeit können eine Grundlage für die Entwicklung eines Prüfkonzeptes für den Nachweis einer Nutzungsdauer von mehr als zehn Jahren bilden. Ein Vorschlag für ein Prüfkonzept, der auf wesentlichen Untersuchungen dieser Forschungsarbeit basiert, wird in *Schaumann et al. (2022)* geliefert.

5.3 Ausblick

Aus dem Erkenntnisgewinn zum Verhalten bewitterter, wasserbasierter RBS im Brandfall ergeben sich aus den experimentellen Untersuchungen weitere Fragestellungen, aus denen weiterführende Forschungspunkte abgeleitet werden können.

In dieser Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen an kleinskaligen Stahlplatten durchgeführt, ein numerisches Modell zur Simulation des Verhaltens von bewitterten RBS entwickelt und die wesentlichen Auswirkungen der Bewitterung auf die Beschichtung identifiziert. Es wurden zunächst nur Versuche an kleinskaligen Proben und nicht an Bauteilen durchgeführt. In weiterführenden Untersuchungen ist zu überprüfen, inwiefern die Erkenntnisse sowie das numerische Modell auf bewitterte Bauteile zu übertragen sind. Dabei ist ein möglicher Skaleneinfluss der durchgeführten Versuche zu untersuchen.

In den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Oberfläche der RBS mit zunehmender Bewitterungsdauer degradiert. Es wurden zunehmend Risse, Löcher und Abplatzungen beobachtet. Ein Insitu-Messverfahren zur Bestimmung der thermischen Schutzwirkung von applizierten RBS ohne, dass das exakte Alter oder die Bewitterung bekannt sind, war nicht das Ziel dieser Forschungsarbeit. Nichtsdestotrotz wurden die Rauheit und die Entwicklung der Schichtdicke zerstörungsfrei gemessen und mittels Proben im Bereich von zehn Milligramm chemische Analysen (TG-DSC-Analysen) durchgeführt. Eine Korrelation der Messverfahren und der thermischen Schutzwirkung konnte aus mehreren Gründen nicht abgeleitet werden. Es ist aus den Untersuchungen dieser Arbeit allerdings festzuhalten, dass eine Degradation sichtbar, aber bisher nicht objektiv bewertbar ist. Um die thermische Schutzwirkung des RBS direkt am Bauteil bei den vorgeschriebenen Inspektionen der Beschichtung zweifelsfrei bestimmen zu können, ist die Entwicklung eines objektiven Insitu-Messverfahrens für die Bewertung in weiteren Forschungsvorhaben wünschenswert.

Literaturverzeichnis

Normen und Richtlinien

- ASTM B117 (2019). *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D 4587 (1991). *Standard Practice for Fluorescent UV-Condensation Exposures of Paint and Related Coatings*. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D 529 (2004). *Standard Practice for Enclosed Carbon-Arc Exposures of Bituminous Materials*. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D 6695 (2003). *Standard Practice for Xenon-Arc Exposures of Paint and Related Coatings*. American Society for Testing and Materials.
- DIBt (1997). *Zulassungsgrundsätze für reaktive Brandschutzsysteme auf Stahlbauteilen - DIBt Mitteilung*.
- DIBt (2017). *Informationen zu neuen Bescheidtypen - DIBt Mitteilung*, Berlin.
- DIN 4102-2 (1977). *Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen - Bauteile, Begriffe, Anforderungen und Prüfungen*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 4102-8 (2003). *Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen - Teil 8: Kleinprüfstand*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 4760 (1982). *Gestaltabweichungen - Begriffe und Ordnungssystem*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 50017 (1982). *Kondenswasser-Prüfklimate*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 51005 (2019). *Thermische Analyse (TA) - Begriffe*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 51006 (2005). *Thermische Analyse (TA) - Thermogravimetrie (TG) - Grundlagen*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 51007 (2019). *Thermische Analyse (TA) - Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) - Allgemeine Grundlagen*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 12224 (2000). *Geotextilien und geotextilverwandte Produkte - Bestimmung der Witterungsbeständigkeit*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.

- DIN EN 13381-8 (2013). *Prüfverfahren zur Bestimmung des Beitrages zum Feuerwiderstand von Bauteilen - Teil 8: Reaktive Ummantelung von Stahlbauteilen*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 1363-1 (2020). *Feuerwiderstandsprüfungen - Teil 1: Allgemeine Anforderungen*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 1363-2 (1999). *Feuerwiderstandsprüfungen - Teil 2: Alternative und ergänzende Verfahren*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 1991-1-2 (2010). *Eurocode 1: Einwirkungen auf Tragwerke - Teil 1-2: Allgemeine Einwirkungen - Brandeinwirkungen auf Tragwerke*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 1993-1-2 (2010). *Eurocode 3: Bemessung und Konstruktion von Stahlbauteilen - Teil 1-2: Allgemeine Regeln - Tragwerksbemessung für den Brandfall*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 11357-1 (2017). *Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 11358-1 (2014). *Kunststoffe - Thermogravimetrie (TG) von Polymeren - Teil 1: Allgemeine Grundsätze*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 11925-2 (2011). *Prüfungen zum Brandverhalten - Entzündbarkeit von Produkten bei direkter Flammeneinwirkung - Teil 2: Einzelflammentest*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 16474-2 (2014). *Beschichtungsstoffe - Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten - Teil 2: Xenonbogenlampen*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 16474-3 (2014). *Beschichtungsstoffe - Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten - Teil 3: UV-Fluoreszenzlampen*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 25178-2 (2012). *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 25178-3 (2012). *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 3: Spezifikationsoperatoren*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 4287 (2010). *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.

- DIN EN ISO 4892-2 (2013). *Kunststoffe - Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten - Teil 2: Xenonbogenlampen*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 4892-3 (2016). *Kunststoffe - Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten - Teil 3: UV-Leuchtstofflampen*. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- EAD 350402-00-1106 (2017). *Fire Protective Products - Reactive Coatings for Fire Protection of Steel Elements*. European Organisation for Technical Approvals.
- ETAG 018-2 (2011). *Guideline for european technical approval of fire protective products - Part 2 - Reactive coatings for fire protection of steel elements*. European Organisation for Technical Approvals.
- ISO 11503 (1995). *Paints and varnishes - Determination of resistance to humidity (intermittent condensation)*. International Organization for Standardization.
- UL 1709 (1994). *Rapid rise fire tests of protection materials for structural steel*. Underwriters Laboratories Inc.

Monographien, Handbücher und Beiträge in Fachzeitschriften

- Ahmad, F., Ullah, S., Haswina bt H. Merican, N., Oñate, E., Al-Sehemi, A.G. & Yeoh, G.H. (2019). An investigation on thermal performance of wollastonite and bentonite reinforced intumescent fire-retardant coating for steel structures. *Construction and Building Materials*, 228.
- Almeras, X., Le Bras, M., Hornsby, P., Bourbigot, S., Marosi, G., Anna, P. & Delobel, R. (2004). Artificial Weathering and Recycling Effect on Intumescent Polypropylenenebased Blends. *Journal of Fire Sciences*, 22, S. 143–160.
- Alongi, J., Han, Z. & Bourbigot, S. (2015). Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review. *Progress in Polymer Science*, 51, S. 28–73.
- Anderson, C.E., Dziuk, J., Mallow, W.A. & Buckmaster, J. (1985). Intumescent reaction mechanisms. *Journal of Fire Sciences*, 3, S. 161–194.
- Andersson, A., Lundmark, S. & Maurer, F. (2007). Evaluation and Characterization of Ammoniumpolyphosphate-Pentaerythritol-Based Systems for Intumescent Coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, S. 748–753.
- Anees, S.M. & Dasari, A. (2018). A review on the environmental durability of intumescent coatings for steels. *Journal of Materials Science*, 53, S. 124–145.
- Ankang, K. & Houde, H. (2013). Effective Thermal Conductivity of Open Cell Polyurethane Foam Based on the Fractal Theory. *Advances in Materials Science and Engineering*.
- Arogundade, A.I., Ahmad, F., Bhat, A.H., Gillani, Q.F. & Megat-Yusoff, P. (2016). Investigating the Synergistic Effect of Bauxsol in an Epoxy Intumescent Coating System. *Procedia Engineering*, 148, S. 223–227.

- Aziz, H. & Ahmad, F. (2016). Effects from nano-titanium oxide on the thermal resistance of an intumescent fire retardant coating for structural applications. *Progress in Organic Coatings*, 101, S. 431–439.
- Ballistreri, A., Foti, S., Montaudo, G. & Scamporrino, E. (1980). Evolution of Aromatic Compounds in the Thermal Decomposition of Vinyl Polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18, S. 1147–1153.
- Bartholmai, M. & Schartel, B. (2007). Assessing the performance of intumescent coatings using bench-scaled cone calorimeter and finite difference simulations. *Fire and Materials*, 31, S. 187–205.
- Bernes, B. (2006). *Simulation der Gasblasenentwicklung von im Brandfall aufschäumenden Materialien*. Dissertation. Bergische Universität Wuppertal.
- Bilotta, A., de Silva, D. & Nigro, E. (2016). Tests on intumescent paints for fire protection of existing steel structures. *Construction and Building Materials*, 121, S. 410–422.
- Bilotta, A., de Silva, D., Nigro, E. & Ponticelli, L. (2015). Tests on intumescent paints for fire protection of existing steel structures. *Proceedings of International Fire Safety Symposium (IFireSS), Coimbra, Portugal, 20th - 23rd April 2015*.
- Bodzay, B., Bocz, K., Bárkai, Z. & Marosi, G. (2011). Influence of rheological additives on char formation and fire resistance of intumescent coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 96, S. 355–362.
- Bozzoli, F., Mocerino, A., Rainieri, S. & Vocale, P. (2018). Inverse heat transfer modeling applied to the estimation of the apparent thermal conductivity of an intumescent fire retardant paint. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 90, S. 143–152.
- Bub, R., Kordina, K. & Zwingmann, R. (1981). *Brandschutz im Bauwesen - Brandverhalten von Bauteilen*. Erich Schmidt Verlag, Berlin, ISBN 3-503-01937-5.
- Butler, K.M. (2002). *A Numerical Model for Combustion of Bubbling Thermoplastic Materials in Microgravity - Bericht NISTIR 6894*.
- Butler, K.M., Baum, H.R. & Kashiwagi, T. (1997). Three-dimensional Modeling of Intumescent Behavior in Fires. In: International Association for Fire Safety Science (Ed.) *Proceedings of the fifth international symposium*, pp. 523–534.
- Camino, G. & Costa, L. (1986). Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 8, S. 69–100.
- Camino, G., Costa, L. & Martinasso, G. (1989). Intumescent Fire-retardant Systems. *Polymer Degradation and Stability*, 23, S. 359–376.

- Chico, B., López-Delgado, A., Lobo, M.A., de la Fuente, D., Castaño, J.G., López, F.A. & Morcillo, M. (2004). Degradación atmosférica de un recubrimiento de pintura intumescente. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 43(2), S. 216–219.
- Chico, B., López-Delgado, A., Lobo, M.A., de la Fuente, D., Castaño, J.G., Morcillo, M. & López, F.A. (2005). Estudio de la capacidad para intumescer de dos sistemas de pintura expuestos a ambientes internos agresivos. *Revista de metalurgia*, S. 423–427.
- Cirpici, B.K. (2015). *Simulating the expansion process of intumescent coating fire protection*. Dissertation. University of Manchester.
- Costa, L. & Camino, G. (1988). Thermal behaviour of Melamine. *Journal of Thermal Analysis*, 34, S. 423–429.
- Daus, L.-H. (2022). *Alterungsverhalten wasserbasierter intumeszierender Beschichtungen infolge künstlicher Bewitterung*. Dissertation. Technische Universität Berlin.
- Daus, L.-H., Korzen, M. & ScharTEL, B. (2018). High-Throughput Fire Tests and Weathering-Induced Degradation Behaviour of Intumescent Coatings. *Journal of Physics: Conf. Series*, 1107, S. 1–6.
- Daus, L.-H., ScharTEL, B., Wachtendorf, V., Mangelsdorf, R. & Korzen, M. (2021). A chain is no stronger than its weakest link: Weathering resistance of water-based intumescent coatings for steel applications. *Journal of Fire Sciences*, 39(1), S. 72–102.
- de Sá, S.C., de Souza, M.M., Peres, R.S., Zmozinski, A.V., Braga, R.M., de Araújo Melo, D.M. & Ferreira, C.A. (2017). Environmentally friendly intumescent coatings formulated with vegetable compounds. *Progress in Organic Coatings*, 113, S. 47–59.
- de Silva, D. (2017). *Experimental investigation and numerical simulations on steel elements protected with intumescent coating*. Dissertation. University of Naples Federico II.
- Di Blasi, C. & Branca, C. (2001). Mathematical Model for the Nonsteady Decomposition of Intumescent Coatings. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers*, 47(10), S. 2359–2370.
- Dierke, S. (2009). Erläuterungen der Regelungen von dämmschichtbildenden Baustoffen. *DIBt Mitteilungen*, (1), S. 13–17.
- Dong, Y., Wang, G. & Su, Q. (2014a). Influence of degree of polymerization of ammonium polyphosphate on anti-aging property of waterborne fire resistive coatings. *Surface & Coatings Technology*, 246, S. 71–76.
- Dong, Y., Wang, G. & Su, Q. (2014b). Influence of hydrothermal aging process on components and properties of waterborne fire-resistive coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 11(2), S. 207–216.

- Duquesne, S., Bachelet, P., Bellayer, S., Bourbigot, S. & Mertens, W. (2012). Influence of inorganic fillers on the fire protection. *Journal of Fire Sciences*, 31(3), S. 258–275.
- Duquesne, S., Le Bras, M., Bourbigot, S., Delobel, R., Vezin, H., Camino, G., Eling, B., Lindsay, C. & Roels, T. (2003). Expandable graphite: a fire retardant additive for polyurethane coatings. *Fire and Materials*, 27, S. 103–117.
- Espinós, A., Romero, M.L. & Hospitaler, A. (2010). Advanced model for predicting the fire response of concrete filled tubular columns. *Journal of Constructional Steel Research*, 66, S. 1030–1046.
- Evtushenko, Y.M., Grigoriev, Y.A., Rudakova, T.A. & Ozerin, A.N. (2019). Effect of aluminum hydroxide on the fireproofing properties of ammonium polyphosphate-pentaerythritol-based intumescent coating. *Journal of Coatings Technology and Research*, 16, S. 1389–1398.
- Fan, F.-Q., Xia, Z.-B., Li, Q.-Y. & Li, Z. (2013). Effects of inorganic fillers on the shear viscosity and fire retardant performance of waterborne intumescent coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76, S. 844–851.
- Friederich, B., Laachachi, A., Ferriol, M., Cochez, M., Sonnier, R., Toniazzi, V. & Ruch, D. (2012). Investigation of fire-resistance mechanisms of the ternary system (APP/MPP/TiO₂) in PMMA. *Polymer Degradation and Stability*, 97, S. 2154–2161.
- Gao, M., Wu, W. & Yan, Y. (2009). Thermal degradation and flame retardancy of epoxy resins containing intumescent flame retardant. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95(2), S. 605–608.
- Geburtig, G. (2018). *Baulicher Brandschutz im Bestand - Band 5 - Ausgewählte historische Technische Baubestimmungen von 1925 bis 2000*. Beuth Verlag, Berlin, ISBN 978-3-410-28458-1.
- Ghasemi-Kahrizsangi, A., Neshati, J., Shariatpanahi, H. & Akbarinezhad, E. (2015). Improving the UV degradation resistance of epoxy coatings using modified carbon black nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 85, S. 199–207.
- Gillani, Q.F., Ahmad, F., Mutalib, M., Megat-Yusoff, P., Ullah, S., Messet, P.J. & Zia-ul-Mustafa, M. (2018). Thermal degradation and pyrolysis analysis of zinc borate reinforced intumescent fire retardant coatings. *Progress in Organic Coatings*, 123, S. 82–98.
- Gillani, Q.F., Ahmad, F., Mutalib, M., Melor, P.S., Ullah, S. & Arogundade, A.I. (2016). Effect of Dolomite Clay on Thermal Performance and Char Morphology of Expandable Graphite Based Intumescent Fire Retardant Coatings. *Procedia Engineering*, 148, S. 146–150.
- Gillet, M., Autrique, L. & Perez, L. (2007). Mathematical model for intumescent coatings growth: application to fire retardant systems evaluation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, S. 883–899.

- Gomez-Mares, M., Tugnoli, A., Landucci, G., Barontini, F. & Cozzani, V. (2012). Behavior of intumescent epoxy resins in fireproofing applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, S. 99–108.
- Griffin, G.J. (2010). The Modeling of Heat Transfer across Intumescent Polymer Coatings. *Journal of Fire Sciences*, 28, S. 249–277.
- Griffin, G.J., Bicknell, A.D. & Brown, T.J. (2005). Studies on the Effect of Atmospheric Oxygen Content on the Thermal Resistance of Intumescent, Fire-Retardant Coatings. *Journal of Fire Sciences*, 23, S. 303–328.
- Gu, J.-W., Zhang, G.-C., Dong, S.-L., Zhang, Q.-Y. & Kong, J. (2007). Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings. *Surface & Coatings Technology*, 201, S. 7835–7841.
- Hare, C.H. (1992). The Degradation of Coatings by Ultraviolet Light and Electromagnetic Radiation. *Journal of Protective Coatings & Linings*.
- Hazwani Dzulkafli, H., Ahmad, F., Ullah, S., Hussain, P., Mamat, O. & Megat-Yusoff, P. (2017). Effects of talc on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating. *Applied Clay Science*, 146, S. 350–361.
- Hothan, S. & Häßler, D. (2022). Reaktive Brandschutzsysteme. In: Kuhlmann, U. (Ed.) *Stahlbau Kalender 2022: Türme und Maste, Brandschutz*. Ernst & Sohn: Berlin, pp. 367–400.
- Hu, J., Li, X., Gao, J. & Zhao, Q. (2009). UV aging characterization of epoxy varnish coated steel upon exposure to artificial weathering environment. *Materials and Design*, 30, S. 1542–1547.
- IGSB (2018). *Brandschutzbeschichtungen im Stahlbau - IGSB-INFO 1*, 3rd edition. Düsseldorf.
- Jimenez, M., Bellayer, S., Naik, A., Bachelet, P., Duquesne, S. & Bourbigot, S. (2016). Topcoats versus Durability of an Intumescent Coating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, S. 9625–9632.
- Jimenez, M., Bellayer, S., Revel, B., Duquesne, S. & Bourbigot, S. (2013). Comprehensive Study of the Influence of Different Aging Scenarios on the Fire Protective Behavior of an Epoxy Based Intumescent Coating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, S. 729–743.
- Jimenez, M., Duquesne, S. & Bourbigot, S. (2006). Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action. *Thermochimica Acta*, 449, S. 16–26.
- Kang, S., Choi, J.Y. & Choi, S. (2019). Mechanism of Heat Transfer through Porous Media of Inorganic Intumescent Coating in Cone Calorimeter Testing. *Polymers*, 11.
- Kang, S., Choi, S. & Choi, J.Y. (2017). Coupled thermo-physical behaviour of an inorganic intumescent system in cone calorimeter testing. *Journal of Fire Sciences*, 35(3), S. 207–234.
- Kirsch, T. (2013). *Brandverhalten von Schraubenverbindungen*. Dissertation. Leibniz Universität Hannover.

- Kordina, K. & Neisecke, J. (1978). *Untersuchung von Verfahren zur Ermittlung der Alterungsbeständigkeit dämmschichtbildender Brandschutzanstriche für Stahlbauteile - Abschlussbericht*, Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig.
- Krüger, S., Gluth, G., Watolla, M.-B., Morys, M., Häßler, D. & Schartel, B. (2016). Neue Wege: Reaktive Brandschutzbeschichtungen für Extrembedingungen. *Bautechnik*, 93(8), S. 531–542.
- Kunze, R., Schartel, B., Bartholmai, M., Neubert, D. & Schriever, R. (2002). TG-MS and TG-FTIR applied for an unambiguous thermal analysis of intumescent coatings. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70, S. 897–909.
- Lesaffre, N., Bellayer, S., Fontaine, G., Jimenez, M. & Bourbigot, S. (2016). Revealing the impact of ageing on a flame retarded PLA. *Polymer Degradation and Stability*, 127, S. 88–97.
- Li, G., Liang, G., He, T., Yang, Q. & Song, X. (2007). Effects of EG and MoSi₂ on thermal degradation of intumescent coating. *Polymer Degradation and Stability*, 92, S. 569–579.
- Li, G.Q., Han, J., Lou, G.-B. & Wang, Y.C. (2016). Predicting intumescent coating protected steel temperature in fire using constant thermal conductivity. *Thin-Walled Structures*, 98, S. 177–184.
- Li, H., Hu, Z., Zhang, S., Gu, X., Wang, H., Jiang, P. & Zhao, Q. (2015). Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants. *Progress in Organic Coatings*, 78, S. 318–324.
- Liu, Z., Dai, M., Hu, Q., Liu, S., Gao, X., Ren, F. & Zhang, Q. (2019). Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on the durability and fire resistance of waterborne intumescent fire-retardant coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 16(1), S. 135–145.
- Longdon, P.J., Houyoux, C., Zhao, B. & Chico, B. (2005). *Development of alternative technologies for off-site applied intumescent coatings*. European Communities, Luxembourg, ISBN 92-894-9165-5.
- Lucherini, A. (2020). *Fundamentals of thin intumescent coatings for the design of fire-safe structures*.
- Lucherini, A. & Maluk, C. (2019). Intumescent coatings used for the fire-safe design of steel structures: A review. *Journal of Constructional Steel Research*, 162, S. 1–12.
- Maciulaitis, R., Grigonis, M. & Malaiskiene, J. (2018). The impact of the aging of intumescent fire protective coatings on the fire resistance. *Fire Safety Journal*, 98, S. 15–23.
- Mariappan, T. (2016). Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. *Journal of Fire Sciences*, 34(2), S. 120–163.
- Maxwell, J.C. (1904). *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 3rd edition. Oxford University Press.

- Mensingher, M., Schaumann, P., Kraus, P. & Tabeling, F. (2014). *Optimierter Einsatz intumeszierender Anstriche im Stahlbau - Schlussbericht zu IGF-Vorhaben Nr. 17200 N.*
- Mesquita, L., Piloto, P., Vaz, M. & Pinto, T. (2009). Decomposition of Intumescent Coatings: Comparison between a Numerical Method and Experimental Results. *Acta Polytechnica*, 49(1), S. 60–65.
- Morys, M., Illerhaus, B., Sturm, H. & Schartel, B. (2017). Revealing the inner secrets of intumescence: Advanced standard time temperature oven (STT Mufu⁺)- μ -computed tomography approach. *Fire and Materials*, 41, S. 927–939.
- Neggens, J. (2022). *Jann5s/measuretool* - <https://de.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/25964-jann5s-measuretool> (abgerufen am 28. März 2022).
- Neisecke, J. (1986). *Zeitrafferprüfung zur Witterungsbeständigkeit dämmschichtbildender Brandschutzanstriche für Stahlbauteile, die der freien Bewitterung ausgesetzt sind - Abschlussbericht*, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, Technische Universität Braunschweig.
- Nørgaard, K.P., Dam-Johansen, K., Català, P. & Kiil, S. (2014). Laboratory and gas-fired furnace performance tests of epoxy primers for intumescent coatings. *Progress in Organic Coatings*, 77, S. 1577–1584.
- Nørgaard, K.P., Dam-Johansen, K. & Kiil, S. (2016). Engineering Model for Intumescent Coating Behavior in a Pilot-Scale Gas-Fired Furnace. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers*, 62(11), S. 3947–3962.
- Olcese, T. & Pagella, C. (1999). Vitreous fillers in intumescent coatings. *Progress in Organic Coatings*, 36, S. 231–241.
- Pirig, W.-D. & Thewes, V. (2001). *Flame-retardant coating*. US 6251961 B1.
- Proschek, P. (2021). Brandschutzbekleidungen und -beschichtungen. In: Fouad, N.A. (Ed.) *Bauphysikkalender 2021: Brandschutz*. Ernst & Sohn: Berlin, pp. 79–90.
- Puri, R.G. & Khanna, A.S. (2016). Effect of cenospheres on the char formation and fire protective performance of water-based intumescent coatings on structural steel. *Progress in Organic Coatings*, 92, S. 8–15.
- Puri, R.G. & Khanna, A.S. (2017). Intumescent coatings: A review on recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, 14(1), S. 1–20.
- Rabek, J.F. (1995). *Polymer Photodegradation - Mechanisms and experimental methods*. Springer Science+Business Media, Dordrecht, ISBN 978-94-010-4556-8.
- Raveglia, E.A. (2008). *Grundlagen der Bemessung von intumeszierenden Brandschutzsystemen im Stahlbau*. Dissertation. ETH Zürich.

- Rimez, B., Rahier, H., Biesemans, M., Bourbigot, S. & van Mele, B. (2015). Flame retardancy and degradation mechanism of poly(vinyl acetate) in combination with intumescent flame retardants: I. Ammonium poly(phosphate). *Polymer Degradation and Stability*, 121, S. 321–330.
- Roberts, T.A., Shirvill, L.C., Waterton, K. & Buckland, I. (2010). Fire resistance of passive fire protection coatings after long-term weathering. *Process Safety and Environmental Protection*, 88, S. 1–19.
- Rudolf Hensel GmbH (2021). Dauerhaftigkeit von reaktiven Brandschutz-Beschichtungen: Erweiterung der Nutzungsdauer auf 25 Jahre gemäß der europäischen Zulassungsrichtlinie, S. 1–5.
- Russell, H.W. (1935). Principles of Heat Flow in Porous Insulators. In: A.C.Society (Ed.) *Symposium on Heat Transfer through Refractories and Insulation in Industrial Furnaces*. Cincinnati, Ohio.
- Sakumoto, Y., Nagata, J., Kodaira, A. & Saito, Y. (2001). Durability Evaluation of Intumescent Coating for Steel Frames. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 13(4), S. 274–281.
- Schartel, B., Korzen, M. & Daus, L.-H. (2019). *Beständige reaktive Brandschutzbeschichtung mit Selbstdiagnoseeigenschaft - Abschlussbericht zu MNPQ Projekt Nr. 18/14*, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.
- Schaumann, P., Mund, M., Hothan, S., Häßler, D., Schartel, B., Yahyaoui, H. & Daus, L.-H. (2022). *Bewertung des Feuerwiderstandes von Stahlkonstruktionen mit reaktiven Brandschutzsystemen unter Berücksichtigung des Alterungsverhaltens - Schlussbericht zu IGF-Vorhaben Nr. 20470N*.
- Schaumann, P., Tabeling, F. & Weisheim, W. (2017). Anwendung von reaktiven Brandschutzsystemen im Stahlbau. *Bautechnik*, 94(6), S. 368–374.
- Schaumann, P. & Weisheim, W. (2017). Reaktive Brandschutzsysteme sichern mit aufschäumenden Dämmschichten filigrane Stahlbautragwerke: Ihre Nutzungsdauer beträgt nach EU-Zulassungsrichtlinien zehn Jahre - sie kann aber auf 25 Jahre erweitert werden. *Der Prüflingenieur*, S. 1–8.
- Schaumann, P. & Weisheim, W. (2019). Aktuelle Forschung und Verwendbarkeit von reaktiven Brandschutzsystemen im Stahlbau. *Stahlbau*, 88(1), S. 11–21.
- Schulz, U. (2007). *Kurzzeitbewitterung - Natürliche und künstliche Bewitterung in der Lackchemie*. Vincentz Network, Hannover, ISBN 978-3866-3089-92.
- Simon, S. (2006). *Untersuchungen zur systematischen Entwicklung von intumeszierenden Hochleistungsbrandschutzbeschichtungen*. Dissertation. Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.
- Sothmann, J. (2013). *Zur Modellierung geschützter und ungeschützter Verbunddeckenträgersysteme im Brandfall*. Dissertation. Leibniz Universität Hannover.

- Staggs, J. (2003). Heat and mass transport in developing chars. *Polymer Degradation and Stability*, 82, S. 297–307.
- Staggs, J. (2010). Thermal conductivity estimates of intumescent chars by direct numerical simulation. *Fire Safety Journal*, 45, S. 228–237.
- Staggs, J., Crewe, R.J. & Butler, R. (2012). A theoretical and experimental investigation of intumescent behaviour in protective coatings for structural steel. *Chemical Engineering Science*, 71, S. 239–251.
- Sun, L., Qu, Y. & Li, S. (2013). Co-microencapsulate of ammonium polyphosphate and pentaerythritol in intumescent flame-retardant coatings. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111, S. 1099–1106.
- Tabeling, F. (2014). *Zum Hochtemperaturverhalten dämmschichtbildender Brandschutzsysteme auf Stahlbauteilen*. Dissertation. Leibniz Universität Hannover.
- Tang, B., Feng, W., Guo, J., Sun, J., Zhang, S., Gu, X., Li, H. & Yang, W. (2020). Hydrophobic modification of pentaerythritol and its application in fire-retardant coatings for steel structures. *Progress in Organic Coatings*, 138.
- Thewes, V. (2009). Emergency services. *European Coatings Journal*, (5), S. 1–9.
- Thewes, V. (2016). Farben für langlebigen Brandschutz. *Ernst & Sohn Special - Brandschutz*, S. 54–57.
- Ullah, S., Ahmad, F., Megat-Yusoff, P. & Hazwani Binti Azmi, N. (2011). A Study of Bonding Mechanism of Expandable Graphite Based Intumescent Coating on Steel Substrate. *Journal of Applied Sciences*, 11(9), S. 1630–1635.
- Ullah, S., Ahmad, F., Shariff, A.M. & Bustam, M.A. (2014). Synergistic effects of kaolin clay on intumescent fire retardant coating composition for fire protection of structural steel substrate. *Polymer Degradation and Stability*, 110, S. 91–103.
- Ullah, S., Ahmad, F., Shariff, A.M., Rafi Raza, M. & Masset, P.J. (2017). The role of multi-wall carbon nanotubes in char strength of epoxy based intumescent fire retardant coating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, S. 149–160.
- Vandersaal, H.L. (1971). Intumescent Coating Systems, Their Development and Chemistry. *Journal of Fire & Flammability*, 2, S. 97–140.
- Wachtendorf, V. & Geburtig, A. (2012). Alterungseffekte bei Polymerwerkstoffen messen. *Nachrichten aus der Chemie*, 60, S. 1018–1022.
- Wang, D.-Y., Liu, Y., Ge, X.-G., Wang, Y.-Z., Stec, A., Biswas, B., Hull, T.R. & Price, D. (2008). Effect of metal chelates on the ignition and early flaming behaviour of intumescent fire-retarded polyethylene systems. *Polymer Degradation and Stability*, 93, S. 1024–1030.

- Wang, G. & Yang, J. (2011). Influences of glass flakes on fire protection and water resistance of waterborne intumescent fire resistive coating for steel structure. *Progress in Organic Coatings*, 70, S. 150–156.
- Wang, G. & Yang, J. (2012). Influences of molecular weight of epoxy binder on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating. *Surface & Coatings Technology*, 206, S. 2146–2151.
- Wang, J. (2016). The protective effects and aging process of the topcoat of intumescent fire-retardant coatings applied to steel structures. *Journal of Coatings Technology and Research*, 13(1), S. 143–157.
- Wang, J., Song, W.-H., Zhang, M. & Chen, Z. (2014a). Experimental Study of the Acid Corrosion Effects on an Intumescent Coating for Steel Elements. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, S. 11249–11258.
- Wang, J., Song, W.-H., Zhang, M. & Chen, Z. (2014b). Study and prediction for the fire resistance of acid corroded intumescent coating. *Procedia Engineering*, 84, S. 524–534.
- Wang, J. & Wang, G. (2014). Influences of montmorillonite on the fire protection, water and corrosion resistance of waterborne intumescent fire retardant coating for steel structure. *Surface & Coatings Technology*, 239, S. 177–184.
- Wang, J. & Zhao, M. (2020). Study on the effects of aging by accelerated weathering on the intumescent fire retardant coating for steel elements. *Engineering Failure Analysis*, 118, S. 1–17.
- Wang, L. L., Wang, Y. C. & Li, G. Q. (2010). Experimental Study of Aging Effects on Insulative Properties of Intumescent Coating for Steel Elements. *Proceedings of the Sixth International Conference on Structures in Fire*, S. 735–742.
- Wang, L.L., Wang, Y.C. & Li, G.Q. (2013a). Experimental study of hydrothermal aging effects on insulative properties of intumescent coating for steel elements. *Fire Safety Journal*, 55, S. 168–181.
- Wang, L.L., Wang, Y.C., Li, G.Q. & Zhang, Q.Q. (2020). An experimental study of the effects of topcoat on aging and fire protection properties of intumescent coatings for steel elements. *Fire Safety Journal*, 111, S. 102931.
- Wang, L.L., Wang, Y.C., Yuan, J.F. & Li, G.Q. (2013b). Thermal conductivity of intumescent coating char after accelerated aging. *Fire and Materials*, 37, S. 440–456.
- Wang, W., Zhang, W., Zhang, S. & Li, J. (2014). Preparation and characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate with UMF and its application in WPCs. *Construction and Building Materials*, 65, S. 151–158.

- Wang, X., Weinell, C.E., Ring, L. & Kiil, S. (2021). Thermal insulation performance and char formation and degradation mechanisms of boron-containing hydrocarbon intumescent coatings. *Fire Safety Journal*, 123.
- Wang, Y., Tang, G., Zhao, J. & Han, Y. (2020). Effect of flaky graphite with different particle sizes on flame resistance of intumescent flame retardant coating. *Results in Materials*, 5.
- Wang, Z., Han, E. & Ke, W. (2005). Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating. *Progress in Organic Coatings*, 53, S. 29–37.
- Wang, Z., Han, E. & Ke, W. (2006). Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating. *Surface & Coatings Technology*, 200, S. 5706–5716.
- Wang, Z., Han, E. & Ke, W. (2007a). Fire-Resistant Effect of Nanoclay on Intumescent Nanocomposite Coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, S. 1681–1689.
- Wang, Z., Han, E., Liu, F. & Ke, W. (2007b). Thermal Behavior of Nano-TiO₂ in Fire-Resistant Coating. *Journal of Materials Science & Technology*, 23(4), S. 547–550.
- Wang, Z., Han, E., Liu, F. & Ke, W. (2010). Fire and Corrosion Resistances of Intumescent Nano-coating Containing Nano-SiO₂ in Salt Spray Condition. *Journal of Materials Science & Technology*, 26(1), S. 75–81.
- Wang, Z., Lv, P., Hu, Y. & Hu, K. (2009). Thermal degradation study of intumescent flame retardants by TG and FTIR: Melamine phosphate and its mixture with pentaerythritol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, S. 207–214.
- Weil, E.D. (2011). Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings - A State-of-the-Art Review. *Journal of Fire Sciences*, 29, S. 259–296.
- Weisheim, W. (2022). *Intumescent Coatings on Steel Structures Exposed to Natural Fires*. Dissertation. Leibniz Universität Hannover.
- Weisheim, W., Schaumann, P., Sander, L. & Zehfuß, J. (2020). Numerical model for the fire protection performance and the design of intumescent coatings on structural steel exposed to natural fires. *Journal of Structural Fire Engineering*, 11(1), S. 33–50.
- Władyka-Przybylak, M. & Kozłowski, R. (1999). The Thermal Characteristics of Different Intumescent Coatings. *Fire and Materials*, 23, S. 33–43.
- Wu, K. & Wang, Z. (2008). Intumescent Flame Retardation of EVA Using Microencapsulated Ammonium Polyphosphate and Pentaerythritols. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47, S. 247–254.
- Xu, Q., Li, G.Q., Jiang, J. & Wang, Y.C. (2018). Experimental study of the influence of topcoat on insulation performance of intumescent coatings for steel structures. *Fire Safety Journal*, 101, S. 25–38.

- Xue, Y., Zhang, S. & Yang, W. (2015). Influence of expanded vermiculite on fire protection of intumescent fireproof coatings for steel structures. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(2), S. 357–364.
- Yang, X.F., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P., Croll, S.G. & Rohlik, S. (2002). Blistering and degradation of polyurethan coatings under different accelerated weathering tests. *Polymer Degradation and Stability*, 77, S. 103–109.
- Yasir, M., Ahmad, F., Megat-Yusoff, P., Ullah, S. & Jimenez, M. (2019). Quantifying the effects of basalt fibers in thermal degradation and fire performance of epoxy-based intumescent coating for fire protection of steel substrate. *Progress in Organic Coatings*, 132, S. 148–158.
- Yasir, M., Ahmad, F., Megat-Yusoff, P., Ullah, S. & Jimenez, M. (2020). Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review. *Surface Engineering*, 36(4), S. 334–363.
- Yew, M.C., Ramli Sulong, N.H., Yew, M.K., Amalina, M.A. & Johan, M.R. (2015). Eggshells: A novel bio-filler for intumescent flame-retardant coatings. *Progress in Organic Coatings*, 81, S. 116-124.
- Yew, M.C., Yew, M.K., Saw, L.H., Ng, T.C., Durairaj, R. & Beh, J.H. (2018). Influences of nano bio-filler on the fire-resistive and mechanical properties of water-based intumescent coatings. *Progress in Organic Coatings*, 124, S. 33–40.
- Yuan, J.F. (2009). *Intumescent coating performance on steel structures under realistic fire conditions*. Dissertation. University of Manchester.
- Zehfuß, J., Schaumann, P., Sander, L. & Weisheim, W. (2018). *Prüfverfahren für thermische Materialkennwerte von Brandschutzbekleidungen und reaktiven Brandschutzsystemen für die Bemessung von Stahltragwerken bei Naturbränden - Schlussbericht zu IGF-Vorhaben Nr. 19176 N*.
- Zhan, W., Chen, L., Cui, F., Gu, Z. & Jiang, J. (2020a). Effects of carbon materials on fire protection and smoke suppression of waterborne intumescent coating. *Progress in Organic Coatings*, 140.
- Zhan, W., Gu, Z., Jiang, J. & Chen, L. (2020b). Influences of surface area of graphene on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating. *Process Safety and Environmental Protection*, 139, S. 106–113.
- Zhang, T., Huang, H., Ge, X., Zhang, Z. & Li, P. (2021). Experimental study of UV/water-spray coupled hydrothermal accelerated aging on fire resistive of intumescent coatings for steel structures. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2044, S. 1–8.

Zhang, Y., Wang, Y.C., Bailey, C.G. & Taylor, A.P. (2012). Global modelling of fire protection performance of intumescent coating under different cone calorimeter heating conditions. *Fire Safety Journal*, 50, S. 51–62.

Zoleta, J.B., Itao, G.B., Resabal, V., Lubguban, A.A., Corpuz, R.D., Ito, M., Hiroyoshi, N. & Tabelin, C.B. (2020). Improved pyrolysis behavior of ammonium polyphosphate-melamine-expandable (APP-MEL-EG) intumescent fire retardant coating system using ceria and dolomite as additives for I-beam steel application. *Heliyon*, 6.

Internetquellen

Rudolf Hensel GmbH (2019). *Umwelt-Produktdeklarationen - EPD-RHG-20190097-IAC1-DE*. URL: https://www.rudolf-hensel.de/wp-content/uploads/download/EPD_410KS_420KS_421KS_DE.pdf [Zuletzt aufgerufen: 14.11.2022].

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: RBS vor und nach einer thermischen Beanspruchung.....	1
Abbildung 2.1: Anwendungsbeispiele für reaktive Brandschutzsysteme auf Stahlbauteilen (v.l.n.r.): Bürogebäude <i>The Squire</i> in Frankfurt (Foto: Tom Bauer), Bürogebäude <i>Dockland</i> in Hamburg (Foto: Rudolf Hensel GmbH), Shoppingcenter <i>Europapassage</i> in Hamburg (Foto: www.dr-ing-binnewies.de), Hochhaus <i>Shanghai Tower</i> (Foto: www.genseler.com).....	5
Abbildung 2.2: Anwendungsbeispiele für reaktive Brandschutzsysteme auf Stahlbauteilen (v.l.n.r.): <i>Heinz von Heiden Arena</i> in Hannover (Foto: Ulrich Stamm), U-/ S-Bahnhaltestelle <i>Elbbrücken</i> in Hamburg (Foto: Sika Deutschland GmbH), Lagerhalle einer Logistikfirma in Lüttich (Foto: Tom Bauer), denkmalgeschütztes Industriegebäude nach Umnutzung als Bürogebäude in Wuppertal (Foto: Tom Bauer)	6
Abbildung 2.3: Zulassungsmöglichkeiten für die Verwendung von reaktiven Brandschutzsystemen in Deutschland (nach <i>Schaumann & Weisheim (2019)</i>)	7
Abbildung 2.4: Komponenten von reaktiven Brandschutzsystemen auf einem Stahlbauteil	8
Abbildung 2.5: Hauptbestandteile der reaktiven Komponente von RBS	9
Abbildung 2.6: Strukturformel von Ammoniumpolyphosphat (APP) (<i>Weisheim, 2022</i>)	10
Abbildung 2.7: Strukturformel von Pentaerythrit (PER) (<i>Nørgaard et al., 2014</i>).....	11
Abbildung 2.8: Strukturformel von a) Melamin (MEL) und b) Melaminphosphat (MP) (nach <i>Camino et al., 1989; Weisheim, 2022</i>).....	12
Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der thermisch induzierten chemischen Reaktionen innerhalb eines RBS basierend auf APP, PER, MEL und TiO ₂	19
Abbildung 2.10: Temperaturbereiche der Reaktionen der Hauptbestandteile APP, PER, MEL und wasserbasiertem Bindemittel (nach <i>Weisheim (2022)</i> basierend auf Daten von <i>Ballistreri et al. (1980), Wang, Z. et al. (2006)</i> und <i>Rimez et al. (2015)</i>).....	19
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Phasen des thermisch induzierten Aufschäum- vorgangs eines RBS inklusive der Änderungen der inneren Morphologie (nach <i>Weisheim</i> (2022))	20
Abbildung 2.12: Darstellung der verschiedenen Phasen der Porenbildung inklusive der charakteristischen Merkmale: a) Während des Schmelzens der Bindemittelmatrix, b) Wabenstruktur der aufgeschäumten Kohlenstoffschicht, c) Einfluss der Pyrolyse auf die Schaumstruktur	21

Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Wärmeübertragungsmechanismen innerhalb des RBS anhand einer Einzelpore (nach <i>Kang et al. (2017)</i>).....	21
Abbildung 2.14: Übersicht gemessener und in der Numerik angesetztter Porendurchmesser für RBS – Bildhafte Darstellung ausgewählter Messmethoden von <i>Cirpici (2015)</i> , <i>Wang, L.L. et al. (2013a)</i> und <i>Tabeling (2014)</i>	23
Abbildung 2.15: Bewitterungs-Zyklus der Kurzzeitversuche für die Außenanwendung von reaktiven Brandschutzsystemen nach der Zulassungsrichtlinie von 1977 (Anmerkungen: Zyklus ist vierfach zu wiederholen. Die Angabe der relativen Luftfeuchte ist nicht durchgehend definiert.).....	26
Abbildung 2.16: Modifizierter Bewitterungs-Zyklus der Kurzzeitversuche für die Außenanwendung von reaktiven Brandschutzsystemen nach <i>Kordina & Neisecke (1978)</i> (Anmerkungen: Zyklus ist vierfach zu wiederholen. Die Angabe der relativen Luftfeuchte ist nicht durchgehend definiert.).....	27
Abbildung 2.17: Versuchsergebnisse von <i>Jimenez et al. (2013)</i> von einer unbewitterten und einer für einen Monat in ein Wasserbad mit Natriumchloridlösung (5 g/l) getauchten Stahlplatte mit einer epoxidharzbasierten Beschichtung (TSD = 1,5 mm).....	33
Abbildung 2.18: Schematische Darstellung des Eindringvorgangs von Natrium- und Chlorid-Ionen bei der Lagerung von beschichteten Stahlplatten in Salzwasser (nach <i>Jimenez et al. (2013)</i>)	34
Abbildung 2.19: Versuchsergebnisse von <i>Wang, J. et al. (2014a)</i> an in Salzsäure eingetauchten Stahlplatten mit einer lösemittelhaltigen Beschichtung (TSD = 0,7 mm): a) Temperaturzeitkurven der Brandversuche, b) Mikroskopaufnahmen der Schaumstruktur (100x).....	35
Abbildung 2.20: Versuchsergebnisse von <i>Jimenez et al. (2013)</i> von einer unbewitterten, einer für zwei Monate bei hoher Luftfeuchte (80 %) und hoher Temperatur (70 °C) bewitterten und einer für einen Monat in destilliertem Wasser eingetauchten Stahlplatte mit einer epoxidharzbasierten Beschichtung (TSD = 1,5 mm).....	37
Abbildung 2.21: a) FTIR-Spektroskopie von <i>Wang, G. & Yang, J. (2011)</i> von APP, PER und weißen Kristallen, die nach 600-stündigem Eintauchen in Wasser an der Oberfläche der Beschichtung entdeckt wurden, b) REM-Aufnahmen von zwei RBS jeweils vor und nach dem Eintauchen in Wasser für 600 Stunden.....	38
Abbildung 2.22: Ergebnisse der Untersuchungen von <i>Wang, J. & Zhao, M. (2020)</i> mit einem kommerziellen, lösemittelhaltigen RBS (TSD = 0,7 mm, Stahlplatte 80 x 40 x 1,2 mm): a) Zeit t_{538} sowie Endschichtdicke der Probekörper nach dem Brandversuch gemäß ETK	

abhängig von der Bewitterungsdauer (siehe Tabelle 2.3), b) Korrelation von Kontaktwinkel und Alterungsrate	41
Abbildung 2.23: Vergleich der DTA-Signale der unbewitterten und nach <i>ASTM D 529 (2004)</i> bewitterten lösemittelhaltigen Beschichtung von <i>Wang, Z. et al. (2006)</i> inklusive Darstellung der Veränderungen der Reaktionspeaks.....	43
Abbildung 2.24: Ergebnisse der Brandversuche von <i>Dong et al. (2014b)</i> an unbewitterten und für 4, 6, 15 sowie 20 Tage nach <i>DIN EN ISO 16474-2 (2014)</i> beanspruchten Probekörpern mit einer epoxidharzbasierten Beschichtung (TSD = 2 mm): a) Temperaturzeitkurven der Brandversuche, b) Zugehörige Expansionsfaktoren	44
Abbildung 2.25: Ergebnisse der Untersuchungen von <i>Maciulaitis et al. (2018)</i> für beschichtete I-Profile, die Frost-Tau-Wechsel ausgesetzt wurden: a) Bild der Probekörper mit dem kommerziellen lösemittelhaltigen Produkt nach dem Brandversuch, b) Reduktion der Feuerwiderstandsdauer im Vergleich zu den unbewitterten Probekörpern der drei Produkte ...	46
Abbildung 2.26: Probenoberfläche nach der Freibewitterung für 6, 9, 12 Monate sowie Morphologie der Schaumstruktur nach dem Brandversuch für ein wasserbasiertes RBS ohne Decklack (TSD = 1,2 mm) von <i>Wang, J. (2016)</i>	48
Abbildung 2.27: Ergebnisse der Untersuchungen von <i>Maciulaitis et al. (2018)</i> für beschichtete I-Profile, die für 12 Monate der freien Bewitterung ausgesetzt wurden: a) Bild der Probekörper mit dem kommerziellen wasserbasierten Produkt (Nr.1), b) Reduktion der Feuerwiderstandsdauer im Vergleich zu den unbewitterten Probekörpern der drei Produkte ...	48
Abbildung 2.28: a) Tabellierte Darstellung der Zeit t_{500} für sieben getestete RBS nach 0, 9, 14 und 60 Monaten freier Bewitterung (TSD = 1 mm), b) Vergleich der Temperaturzeitkurven der Brandversuche von bewitterten und unbewitterten Proben (Außen (2)) nach <i>Kordina & Neisecke (1978)</i> (Anmerkung: Wiederholungsversuche gestrichelt dargestellt.).....	50
Abbildung 2.29: FTIR-Spektrum einer auf Acrylkautschuk basierenden Beschichtung nach bis zu 16-monatiger Auslagerung innerhalb einer Verzinkerei (<i>Chico et al., 2005</i>).....	51
Abbildung 2.30: Temperaturzeitkurven von Brandversuchen an zwei L-Profilen (60 x 6 mm/ 70 x 8 mm) nach 30-jähriger Freibewitterung (alt) sowie nach dem Auftrag einer neuen Schicht RBS auf der alten Schicht (rep) sowie nach Neubeschichtung (neu) nach <i>Bilotta et al. (2016)</i>	52
Abbildung 2.31: Zyklischer Standard-Bewitterungstest von ProfilArbed (nun ArchelorMittal) für Korrosionsbeschichtungen (nach <i>Longdon et al. (2005)</i>).....	53
Abbildung 2.32: Modifizierter zyklischer Bewitterungstest (nach <i>Longdon et al. (2005)</i>).....	53

Abbildung 2.33: Draufsicht auf die Schaumstruktur nach dem Brandversuch (nach 60 Minuten ETK-Beanspruchung) für eine unbewitterte (a)) und eine bewitterte Probe (b)) (<i>Thewes, 2016</i>).....	54
Abbildung 2.34: Vergleich der Morphologie nach dem Brandversuch anhand von Schnitten durch die Schaumstruktur für die unbewitterte (links) sowie die maximal bewitterte Probe (2 x Z ₁ , rechts) (<i>Wang, L.L. et al., 2013a</i>)	55
Abbildung 2.35: a) Expansionsfaktoren in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer für die zwei verschiedenen RBS sowie der unterschiedlichen TSD (Quotient aus der Endschichtdicke und TSD), b) Stahltemperaturzeitkurven der Brandversuche der Probekörper beschichtet mit dem 1K-lö RBS (A) mit einer TSD von 1 mm (nach <i>Wang, L.L. et al. (2013a)</i>)	56
Abbildung 2.36: Effektive Wärmeleitfähigkeit berechnet nach <i>DIN EN 13381-8 (2013)</i> für die verschiedenen Bewitterungsstufen des RBS (A) (TSD = 1 mm) (nach <i>Wang, L.L. et al. (2013a)</i>).....	57
Abbildung 2.37: REM-Aufnahmen der Morphologie der unterschiedlich bewitterten Schaumstrukturen des RBS (A) (Anmerkung: 0,5 x Z ₁ = 11 Zyklen, 1 x Z ₁ = 21 Zyklen, 2 x Z ₁ = 42 Zyklen) (<i>Wang, L.L. et al., 2013a</i>)	57
Abbildung 2.38: Vergleich der FTIR-Spektroskopie der unbewitterten und der bewitterten Proben für das RBS (A) (TSD = 1 mm) inklusive Zuordnung der Bindungen und Bestandteile des RBS zu Wellenlängenbereichen (nach <i>Wang, L.L. et al. (2013a)</i>)	58
Abbildung 2.39: Stahltemperaturzeitkurven nach <i>Wang, L.L. et al. (2020)</i> für ein lösemittelhaltiges RBS (TSD = 1 mm) ohne Decklack (a) und mit Decklack (b), die mehrfach gemäß Typ Z ₁ der <i>EAD 350402-00-1106 (2017)</i> bewittert wurden (Anmerkung zu b): ein Unterschied zwischen den verschiedenen Bewitterungsstufen 1x, 2x, 3x, 4x Z ₁ kann nicht gekennzeichnet werden.)	60
Abbildung 2.40: DSC-Signale sowie Tabelle mit kennzeichnenden Werten nach <i>Wang, L.L. et al. (2020)</i> : a) lösemittelhaltiges RBS ohne Decklack (unbewittert sowie nach 3 x Z ₁ gemäß <i>EAD 350402-00-1106 (2017)</i> bewittert), b) lösemittelhaltiges RBS mit duroplastischem sowie thermoplastischem Decklack (jeweils 2 Lagen)	61
Abbildung 2.41: Einfluss der unterschiedlichen Anzahl an Lagen des Decklacks auf die Stahlplattentemperatur nach 30 Minuten ETK in Abhängigkeit von der Bewitterungsstufe (= unterschiedliche Anzahl an Wiederholungen der Bewitterung des 21-fachen Zyklus nach Typ Z ₁ (<i>EAD 350402-00-1106, 2017</i>)): a) mit einem thermoplastischen Decklack, b) mit einem duroplastischen Decklack (nach <i>Wang, L.L. et al. (2020)</i>)	62

Abbildung 2.42: a) Oberfläche der für neun Wochen bewitterten Probe (APP, PER, MEL, TiO ₂ , PVAC), b) Masseverlust der unbewitterten und bewitterten Proben in Abhängigkeit der Temperatur und Bewitterungsdauer (nach <i>Daus et al. (2018)</i>)	63
Abbildung 2.43: a) Oberfläche der Referenzprobe (APP, PER, MEL, PVAC) nach der Bewitterung (eine Variante des Typs X nach <i>EAD 350402-00-1106 (2017)</i>), b) Stahltemperaturzeitkurven der unbewitterten und bewitterten Referenzprobe (nach <i>Schartel et al. (2019)</i>).....	65
Abbildung 2.44: Stahltemperaturzeitkurven für unbewitterte und bewitterte Probekörper mit alternativen Bestandteilen: a) mit einem PU-Bindemittel, b) mit DiPER (nach <i>Schartel et al. (2019)</i>)	66
Abbildung 2.45: Vergleich der Ableitung des Masseverlustes sowie der Verläufe von FTIR-Signalen von maßgebenden Wellenlängen von unbewitterten und bewitterten Probekörpern inklusive Kennzeichnung der Temperaturbereiche der entscheidenden Reaktionsprozesse im Aufschäumvorgang (nach <i>Daus et al. (2021)</i>), links: RBS aus den Hauptbestandteilen APP, PER, MEL, PVAC, TiO ₂ , rechts: mit DiPER statt PER	68
Abbildung 2.46: Ergebnisse der Brandversuche, Röntgenfluoreszenzanalyse sowie der Messung der Adhäsionskraft von <i>Zhang, T. et al. (2021)</i> an zwei kommerziellen, wasserbasierten RBS mit Decklack (bewittert nach Typ X der <i>EAD 350402-00-1106 (2017)</i>)	69
Abbildung 3.1: Übersicht zur Bewitterung der Proben in der Klimakammer.....	79
Abbildung 3.2: Aussehen der Oberfläche der Probekörper beschichtet mit der wasserbasierten Richtrezeptur nach der Bewitterung (Anmerkung: Eine repräsentative Probe ist je Bewitterungsstufe dargestellt. Verfärbungen der Probekörper sind auf Verunreinigungen durch die Handhabung zurückzuführen.)	80
Abbildung 3.3: Detailbetrachtung eines ausgewählten Probekörpers beschichtet mit der wasserbasierten Richtrezeptur nach der Bewitterung gemäß 6 x Z ₁	81
Abbildung 3.4: Mikroskopaufnahme bei 100x Vergrößerung eines Probekörpers beschichtet mit der wasserbasierten Richtrezeptur nach der Bewitterung nach 6 x Z ₁ (Anmerkung: Feine Risse sind nachgezeichnet.).....	81
Abbildung 3.5: Mikroskopaufnahmen eines Probekörpers beschichtet mit der wasserbasierten Richtrezeptur nach der Bewitterung gemäß 6 x Z ₁ – b) Übersichtsbild bei 5-facher Vergrößerung, a) + c) - f) Detailaufnahmen bei 50-facher Vergrößerung (Anmerkungen: a) + d) Runde Poren und Verfärbungen; c) Offensichtliche großflächige Risse und Aufplatzungen; e) Feine Risse; f) keine Auffälligkeiten)	82

Abbildung 3.6: Schliffbilder durch die bewitterte Schicht des RBS senkrecht zur Stahlplatte für die unterschiedlichen Bewitterungsstufen bei 300-facher Vergrößerung (Anmerkung: Unterschiedliche Schichtdicken sind durch die große Vergrößerung und die kleinen Ausschnitte zu begründen.).....	83
Abbildung 3.7: Mikroskopische Aufnahmen der bewitterten Oberfläche je Bewitterungsstufe vor dem Brandversuch bei einer 100-fachen Vergrößerung.....	83
Abbildung 3.8: Schema für die Messung der Linien- sowie Oberflächenrauheit der Probekörper	85
Abbildung 3.9: a) Schematische Darstellung der Wellenlängenbereiche für die Anteile des Primärprofils nach <i>DIN EN ISO 4287 (2010)</i> inklusive der Oberflächen(-filter) nach <i>DIN EN ISO 25178-2 (2012)</i> , b) Beispielhafte Darstellung des Primärprofils, der Form und Welligkeit sowie der Rauheit.....	86
Abbildung 3.10: Messung der Linienrauheit (a) sowie der Oberflächenrauheit (b) anhand der Probekörper der Erwärmungsversuche mit dem kommerziellen, wasserbasierten RBS für die unterschiedlichen Bewitterungsstufen.....	87
Abbildung 3.11: Darstellung der Ergebnisse der TG-DSC-Analysen für die wasserbasierte Richtrezeptur bei einer Heizrate von 10 K/min: a) Temperaturabhängige Masse, b) Ableitung der Masse über die Zeit, c) Gemessener Wärmestrom/ DSC-Signal (Anmerkung: Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird lediglich eine Messung je Bewitterungsstufe dargestellt.)	90
Abbildung 3.12: Versuchsaufbau zur Ermittlung des temperaturabhängigen Expansionsfaktors ...	94
Abbildung 3.13: Übersicht über repräsentative Probekörper der Expansionsversuche mit der wasserbasierten Richtrezeptur (RR) nach dem Brandversuch.....	96
Abbildung 3.14: Übersicht über repräsentative Probekörper der Expansionsversuche mit dem kommerziellen, wasserbasierten RBS (K) nach dem Brandversuch	97
Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Aufnahme der Expansionsversuche – 3D-Probekörper wird auf eine 2D-Fläche projiziert.....	98
Abbildung 3.16: Darstellung der gemittelten Verläufe der Expansionsfaktoren für die vier Bewitterungsstufen: a) wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) kommerzielles, wasserbasiertes RBS (K)	99
Abbildung 3.17: Versuchsaufbau der Erwärmungsversuche im Elektroofen: a) Schematische Darstellung, b) Beschichtete Stahlplatte (75 x 75 x 5 mm) in der Vermiculiteplatte inklusive der Thermolemente (TE) (Anmerkung: TE für die Messung der Stahltemperatur ($TE_{\text{Stahl},i}$) wurden an der Rückseite der Stahlplatte angeschweißt und sind nicht sichtbar.)	103

Abbildung 3.18: Beispielhafte Darstellung der gemessenen Temperaturen eines Erwärmungsversuchs inklusive der ETK (Anmerkung: Die durchgezogene sowie die gestrichelte schwarze Linie stellen die gemessene Stahltemperatur (zwei Thermoelemente) dar.)	104
Abbildung 3.19: Entwicklung der Trockenschichtdicke der Beschichtung auf den Stahlplatten (75 x 75 x 5 mm) über die Bewitterungsstufen: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur, b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS	105
Abbildung 3.20: Übersicht über repräsentative Probekörper der Erwärmungsversuche mit der wasserbasierten Richtrezeptur (RR) nach dem Brandversuch.....	106
Abbildung 3.21: Übersicht über repräsentative Probekörper der Erwärmungsversuche mit dem kommerziellen, wasserbasierten RBS (K) nach dem Brandversuch	106
Abbildung 3.22: Gemessene Endsichtdicke nach dem Brandversuch der bewitterten Proben: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur, b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS.....	107
Abbildung 3.23: Gemessene Stahltemperaturen an der Rückseite der Stahlplatten (75 x 75 x 5 mm): a) für die wasserbasierte Richtrezeptur, b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS.....	110
Abbildung 3.24: Auswertung der Zeit $t_{500, \text{korrr}}$ nach <i>DIN EN 13381-8 (2013)</i> , Anhang D.2 der Erwärmungsversuche über die Bewitterungs-Zyklen: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K)	111
Abbildung 3.25: Darstellung des Temperaturunterschieds ΔT zwischen den mit reaktiven Brandschutzsystem geschützten Probekörper im Vergleich zu einer ungeschützten Stahlplatte (siehe Abbildung 3.23): a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K) (Anmerkung: Am Anfang wird ein minimal negativer Temperaturunterschied berechnet, der auf Streuungen innerhalb des Versuchsrahmens zurückzuführen ist.)	111
Abbildung 3.26: Berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit nach <i>DIN EN 13381-8 (2013)</i> je Bewitterungsstufe über die Versuchsdauer aufgetragen a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K)	113
Abbildung 3.27: Vergleich der Ergebnisse der wasserbasierten Richtrezeptur (RR) und dem kommerziellen, wasserbasierten RBS (K): a) gemessene Stahltemperaturen über die Zeit (gemittelt je Bewitterungsstufe), b) Zeit t_{500} über die Bewitterungsstufen	113
Abbildung 3.28: Einblicke in die Morphologie der Schaumstruktur anhand von repräsentativen Schnittbildern je Bewitterungsstufe für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR).....	114
Abbildung 3.29: Schema der Porenmessung zur Quantifizierung der Morphologie der Schaumstruktur der wasserbasierten Richtrezeptur.....	116

Abbildung 3.30: Darstellung der Porendurchmesserverteilung (0 – 300 µm) für den oberen und unteren Probenbereich anhand der 3 x Z ₁ bewitterten Probe (Anmerkung: Bereiche sind in Abbildung 3.29 dargestellt.).....	117
Abbildung 3.31: Ergebnisse der Messung der Porendurchmesser (0 – 300 µm) für alle Bewitterungsstufen der wasserbasierten Richtrezeptur: a) Darstellung der Porendurchmesser-verteilung bis 100 µm, b) Entwicklung des Mittelwertes des Porendurchmessers in Abhängigkeit der Bewitterung.....	118
Abbildung 3.32: Ergebnisse der Messung der Durchmesser der Gaseinschlüsse (> 300 µm) für alle Bewitterungsstufen der wasserbasierten Richtrezeptur: a) Darstellung der Verteilung des Durchmessers der Gaseinschlüsse bis 7 mm, b) Entwicklung des Mittelwertes des Durchmessers der Gaseinschlüsse in Abhängigkeit der Bewitterungsstufe, c) Entwicklung des prozentualen Flächenanteils der Gaseinschlüsse an der gesamten Querschnittsfläche des jeweiligen Schnittes in Abhängigkeit der Bewitterungsstufe	119
Abbildung 3.33: Darstellung repräsentativer Schnittflächen der Morphologie je Bewitterungsstufe der Probekörper mit der wasserbasierten Richtrezeptur (Anmerkung: Bei der Probe 6 x Z ₁ fehlt die harte Schale an der Oberfläche).....	120
Abbildung 3.34: Ergebnisse der Messung des Durchmessers der Gaseinschlüsse (> 300 µm) für alle Bewitterungsstufen des kommerziellen, wasserbasierten Produktes: Entwicklung des prozentualen Flächenanteils der Gaseinschlüsse an der gesamten Querschnittsfläche des jeweiligen Schnittes in Abhängigkeit der Bewitterungsstufe sowie Darstellung repräsentativer Schnittflächen der Morphologie je Bewitterungsstufe	120
Abbildung 3.35: 3D-Ansicht der Oberflächen repräsentativer Probekörper der Erwärmungsversuche mit der wasserbasierten Richtrezeptur (RR) je Bewitterungsstufe	121
Abbildung 3.36: Lichtmikroskopische Detailaufnahmen der Oberfläche der Schaumstruktur des kommerziellen, wasserbasierten RBS nach dem Brandversuch für die Bewitterungsstufen a) 1 x Z ₁ , b) 3 x Z ₁ , c) 6 x Z ₁	122
Abbildung 3.37: Detailbetrachtung der glatten, harten oberflächlichen Schale der Schaumstruktur des Probekörpers mit der wasserbasierten Richtrezeptur bewittert nach 6 x Z ₁ : a) und b) Iso-metrische Darstellung der Schale, c) Messung der Dicke bei 50-facher Vergrößerung, d) Innenansicht der Schale, e) Detailansicht bei 30-facher Vergrößerung der Innenseite der Schale (Anmerkung: Oberflächenschale konnte von der restlichen Schaumstruktur getrennt werden und separat betrachtet werden.).....	123
Abbildung 3.38: Zeit t, bei der eine Temperatur von 500 °C/ 550 °C/ 600 °C/ 650 °C an der Stahlplattenrückseite erreicht wird: a) bei der wasserbasierten Richtrezeptur (RR), b) bei dem kommerziellen, wasserbasierten RBS (K).....	125

Abbildung 3.39: Vergleich der Expansionsfaktoren am Ende der Expansionsversuche (Kapitel 3.5) sowie dem Faktor ermittelt aus der Endschichtdicke der Erwärmungsversuche (Kapitel 3.6) bezogen auf die TSD: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K).....	126
Abbildung 3.40: Prozentuale Zu- bzw. Abnahme der TSD, des maximalen Expansionsfaktors α_{\max} , der Zeit t_{500} sowie der Linienrauheit R_a abhängig von der Bewitterungsdauer: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K) (Anmerkung: Die Linienrauheit R_a wurde nur bei dem kommerziellen, wasserbasierten RBS gemessen.)	129
Abbildung 3.41: Korrelation der thermischen Schutzwirkung und der TSD (a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), c) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K) sowie der ESD und der TSD (b) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), d) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K) (Anmerkung: Mit einer roten Linie ist in b) und d) jeweils die Winkelhalbierende eingezeichnet.).....	131
Abbildung 3.42: Korrelation der thermischen Schutzwirkung und der ESD: a) für die wasserbasierte Richtrezeptur (RR), b) für das kommerzielle, wasserbasierte RBS (K).....	132
Abbildung 4.1: Materialkennwerte für die wasserbasierte Richtrezeptur im unbewitterten Zustand: a) Temperaturabhängiger Expansionsfaktor sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient; b) Temperaturabhängige Dichte sowie spezifische Wärmekapazität	142
Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Zusammensetzung der Wärmeleitfähigkeit von RBS: a) Verschiedene Anteile der Wärmeübertragung innerhalb RBS, b) Porosität	143
Abbildung 4.3: Materialkennwerte für die wasserbasierte Richtrezeptur im unbewitterten Zustand: a) Temperaturabhängiger Verlauf des äquivalenten Porendurchmessers; b) Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit	145
Abbildung 4.4: Übersicht über das FE-Modell zur Abbildung der Erwärmungsversuche mit einer beschichteten Stahlplatte - Abmessungen und Bauteile	147
Abbildung 4.5: FE-Modell zur Abbildung der Erwärmungsversuche mit einer beschichteten Stahlplatte mit Verweis auf die Materialkennwerte, den Kontaktbedingungen und der Beflammung	148
Abbildung 4.6: Versuchsaufbau der Erwärmungsversuche inkl. Darstellung einer aufgeschäumten Probe (unbewittert).....	148
Abbildung 4.7: FE-Modell bei Definition einer Beflammung von allen Seiten: a) Darstellung eines Schnittes inklusive der einzelnen Elemente des FE-Netzes; b) Skizze zur Beschreibung des Kompatibilitätsproblems zwischen den äußeren und den inneren	

Elementreihen (Anmerkung: Beispielhaft sind drei Temperaturbereiche farbig markiert: orange – hohe Temperatur, grün – mittlere Temperatur, blau – niedrige Temperatur).....	149
Abbildung 4.8: a) Temperaturabhängiger Verlauf des Faktors f_A , b) Varianten zur Implementierung des Faktors f_A in das numerische Modell, zur indirekten Berücksichtigung eines erhöhten Wärmeeintrags.....	151
Abbildung 4.9: Gegenüberstellung der Stahltemperaturzeitkurven des Erwärmungsversuchs INI, Nr. 2 sowie der numerischen Simulationen	152
Abbildung 4.10: Temperatur- sowie Verschiebungsfeld der numerischen Simulation des Probekörpers INI, Nr. 2 am Ende des Versuchs (nach 47 min; Darstellung in Schnitten durch die Schaumstruktur sowie der Stahl- und Vermiculiteplatte)	153
Abbildung 4.11: FE-Modell zur Abbildung der Expansionsversuche mit einer beschichteten Stahlplatte (\varnothing 30 mm) – links: im Ausgangszustand vor der Analyse, rechts: im aufgeschäumten Zustand nach der thermo-mechanischen Analyse (ETK für $t = 30$ min) (Anmerkung: Die rote Kennzeichnung des RBS ist gleichbedeutend mit der beflamnten Fläche des RBS. Vermiculiteplatte ist ebenfalls beflamnt.)	154
Abbildung 4.12: Auswertung zur numerischen Simulation des Expansionsversuchs von Probekörper INI, Nr. 2; a) Darstellung des Verschiebungsfeldes nach 30 min, b) Gegenüberstellung des in dem Versuch ermittelten Expansionsfaktors und dem aus den numerischen Simulationen berechneten Expansionsfaktors, c) Darstellung des Temperaturfeldes nach 30 min, d) Gegenüberstellung der in dem Versuch gemessenen RBS-Temperaturen und den Temperaturen innerhalb der Schaumstruktur aus den numerischen Simulationen	155
Abbildung 4.13: Implementierung der aus Messwerten abgeleiteten Materialkennwerte ρ_p , c_p und α in das numerische Modell für die Simulation der bewitterten Probekörper 1 x Z_1 , Nr. 3 und 3 x Z_1 , Nr. 2	157
Abbildung 4.14: Implementierung der Effekte der Bewitterung in die Materialkennwerte inklusive Auswirkung der Bewitterung auf die Parameter des numerischen Modells.....	159
Abbildung 4.15: Validierung des numerischen Modells für bewitterte Proben: a) Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit für die unterschiedlichen Bewitterungsstufen, b) - d) Gegenüberstellung der Temperaturzeitkurven der numerischen Simulationen und der Versuche für die Proben 1 x Z_1 , Nr. 3 (b)/ 3 x Z_1 , Nr. 2 (c)/ 6 x Z_1 , Nr. 4 (d)	163

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Kurzzeitversuche zur Bewertung des Verhaltens von RBS gemäß den Zulassungsgrundsätzen des <i>DIBt</i> (1997).....	29
Tabelle 2.2: Kurzzeitversuche zum Nachweis der Dauerhaftigkeit von RBS gemäß <i>EAD 350402-00-1106</i> (2017) (RH = relative Luftfeuchte).....	32
Tabelle 2.3: Untersuchungen von RBS unter zyklischer Beanspruchung, bestehend aus UV-Strahlung und Kondensation	40
Tabelle 2.4: Untersuchungen von RBS unter zyklischer Beanspruchung bestehend aus UV-Strahlung und Sprühwasser	42
Tabelle 2.5: Vorgeschlagene Versuchsdurchführung für die Bewertung der Dauerhaftigkeit von RBS unter Berücksichtigung hoher Temperaturen und hoher Luftfeuchte nach <i>Sakumoto et al.</i> (2001)	45
Tabelle 2.6: Untersuchungen von RBS unter zyklischer Frost-Tau-Wechsel-Beanspruchung	46
Tabelle 3.1: Zusammensetzung der wasserbasierten Richtrezeptur	77
Tabelle 3.2: Übersicht über das experimentelle Versuchsprogramm.....	79
Tabelle 3.3: Ordnungssystem für die Gestaltabweichungen nach <i>DIN 4760</i> (1982).....	86
Tabelle 3.4: Auswertung der Temperaturen der Zersetzungsstufen der wasserbasierten Richtrezeptur aus dem DTG-Signal je Bewitterungsstufe	92
Tabelle 3.5: Übersicht über die Expansionsversuche inklusive der Temperatur θ_{start} , des maximalen Expansionsfaktors α_{max} mit der zugehörigen Temperatur θ_{amax} , des Expansionsfaktors am Ende des Versuchs α_{end} sowie dem Schrumpfungsmaß $\Delta\alpha$	100
Tabelle 3.6: Übersicht über die gemessene TSD vor sowie nach der Bewitterung, die Endschichtdicke (ESD) nach dem Brandversuch und der Zeit t_{500} der Erwärmungsversuche der wasserbasierten Richtrezeptur sowie des kommerziellen, wasserbasierten RBS	109
Tabelle 4.1: Übersicht über Materialmodelle zur numerischen Simulation des Verhaltens von reaktiven Brandschutzsystemen im Brandfall (Gruppierung nach <i>Weisheim</i> (2022))	138
Tabelle 4.2: Ableitung eines Faktors aus der Zunahme des Anteils der Gaseinschlüsse an der Gesamtfläche für die wasserbasierte Richtrezeptur zur Berücksichtigung der Veränderungen der Morphologie in der Wärmeleitfähigkeit	162

Anhang

A.1: Detaillierte Darstellung der Ergebnisse der TG-Analysen

In Abbildung A.1 werden die Ergebnisse der TG-Analysen mit der wasserbasierten Richtrezeptur präsentiert. Da in dem Hauptteil auf eine Darstellung der Erst- und Wiederholungsmessung verzichtet wurde, werden in Abbildung A.1 beide durchgeführten Messungen dargestellt. Aus Zwecken der Übersichtlichkeit werden die beiden Messungen nicht in einem gemeinsamen Diagramm dargestellt. In Abbildung A.1 sind die Ergebnisse der Erstmessung in den linken Diagrammen und die Ergebnisse der Wiederholungsmessung in den rechten Diagrammen zu sehen. Es sind die Ergebnisse der TG-Analyse in a) und b) sowie der DSC-Analyse in c) dargestellt. Wie in Kapitel 3.4 sind der temperaturabhängige Masseverlust (a), die Ableitung des Masseverlustes nach der Zeit (b) und der gemessene Wärmestrom (c) für die unterschiedlichen Bewitterungsstufen in den Diagrammen aufbereitet.

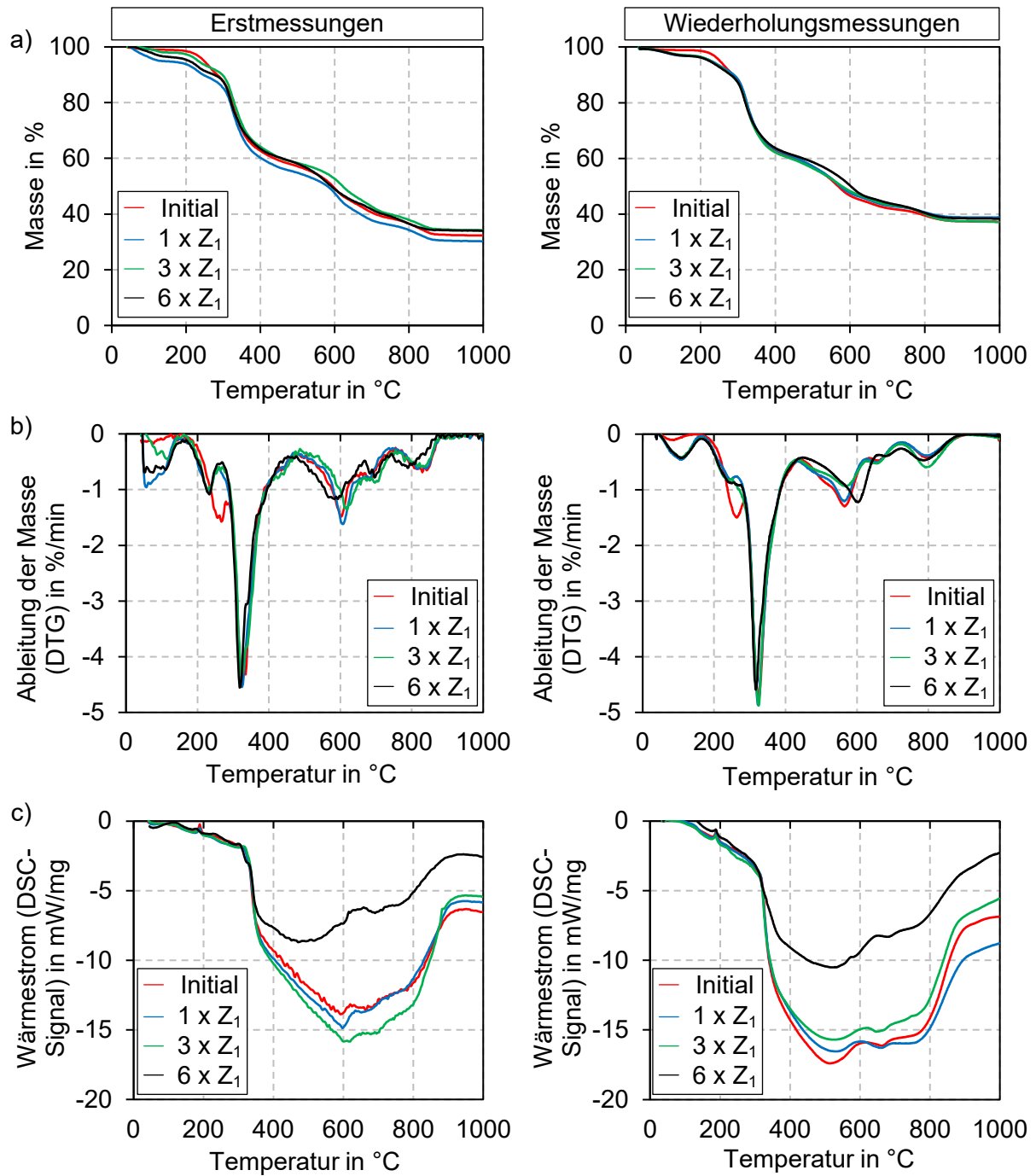


Abbildung A.1: Darstellung der Ergebnisse (Erst- und Wiederholungsmessung) der TG-DSC-Analysen für die wasserbasierte Richtrezeptur bei einer Heizrata von 10 K/min: a) Temperaturabhängige Masse, b) Ableitung der Masse nach der Zeit, c) Gemessener Wärmestrom/ DSC-Signal

A.2: Detaillierte Darstellung der ermittelten Expansionsfaktoren

In diesem Anhang sind die Ergebnisse der durchgeführten Expansionsversuche zur Ermittlung der temperaturabhängigen Expansionsfaktoren im Detail dargestellt. In Abbildung A.2 a) bis d) sind die Ergebnisse der einzelnen Expansionsversuche je nach Bewitterungsstufe für Probekörper mit der wasserbasierten Richtrezeptur zu sehen. In den Diagrammen ist jeweils in Rot der Mittelwert eingezeichnet. Es ist zu sehen, dass die Streuungen im Rahmen der Versuchsdurchführung liegen. Es ist eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erkennbar.

In Abbildung A.3 sind analog die Ergebnisse für das kommerzielle, wasserbasierte RBS dargestellt. Auch für dieses Produkt sind die Ergebnisse in hohem Maß reproduzierbar.

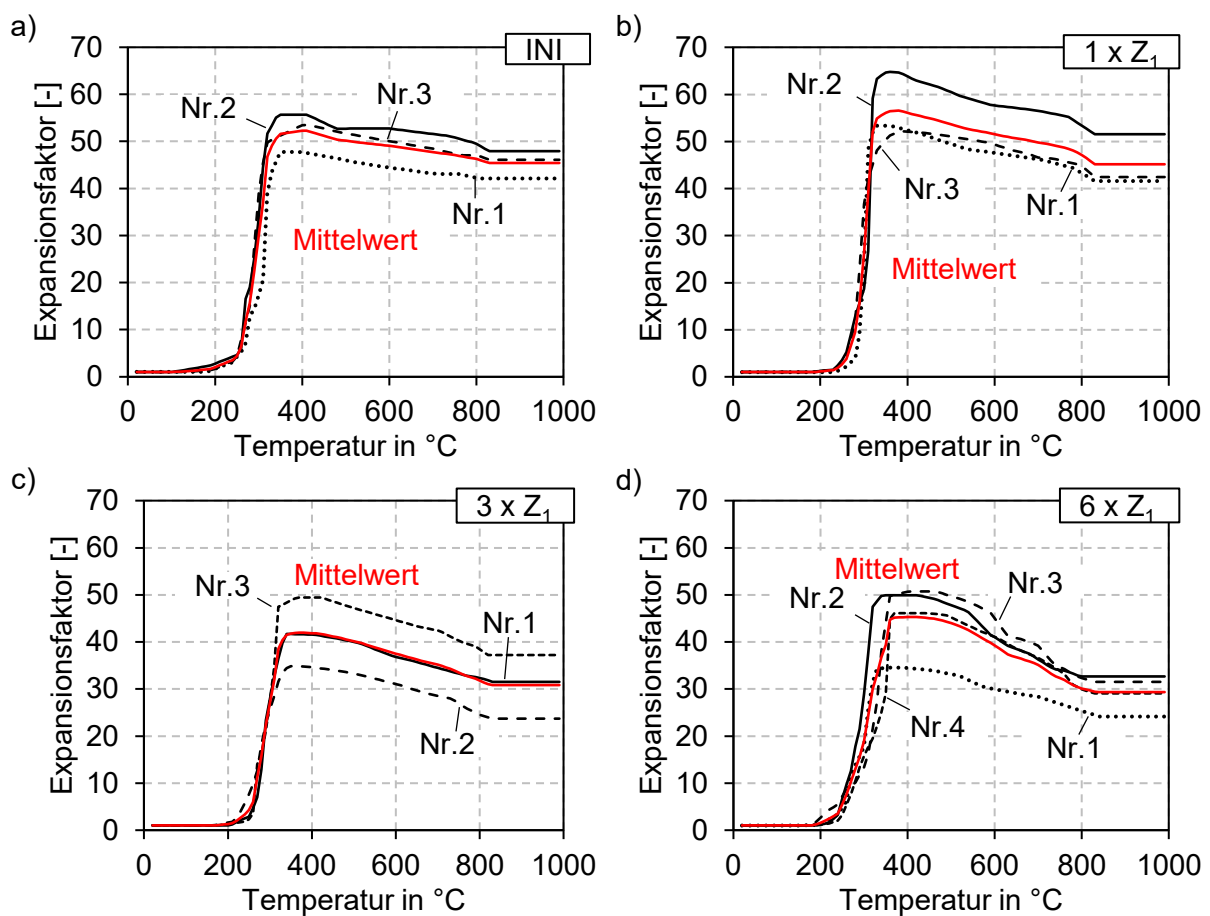


Abbildung A.2: Einzelergebnisse der Expansionsversuche für die wasserbasierte Richtrezeptur

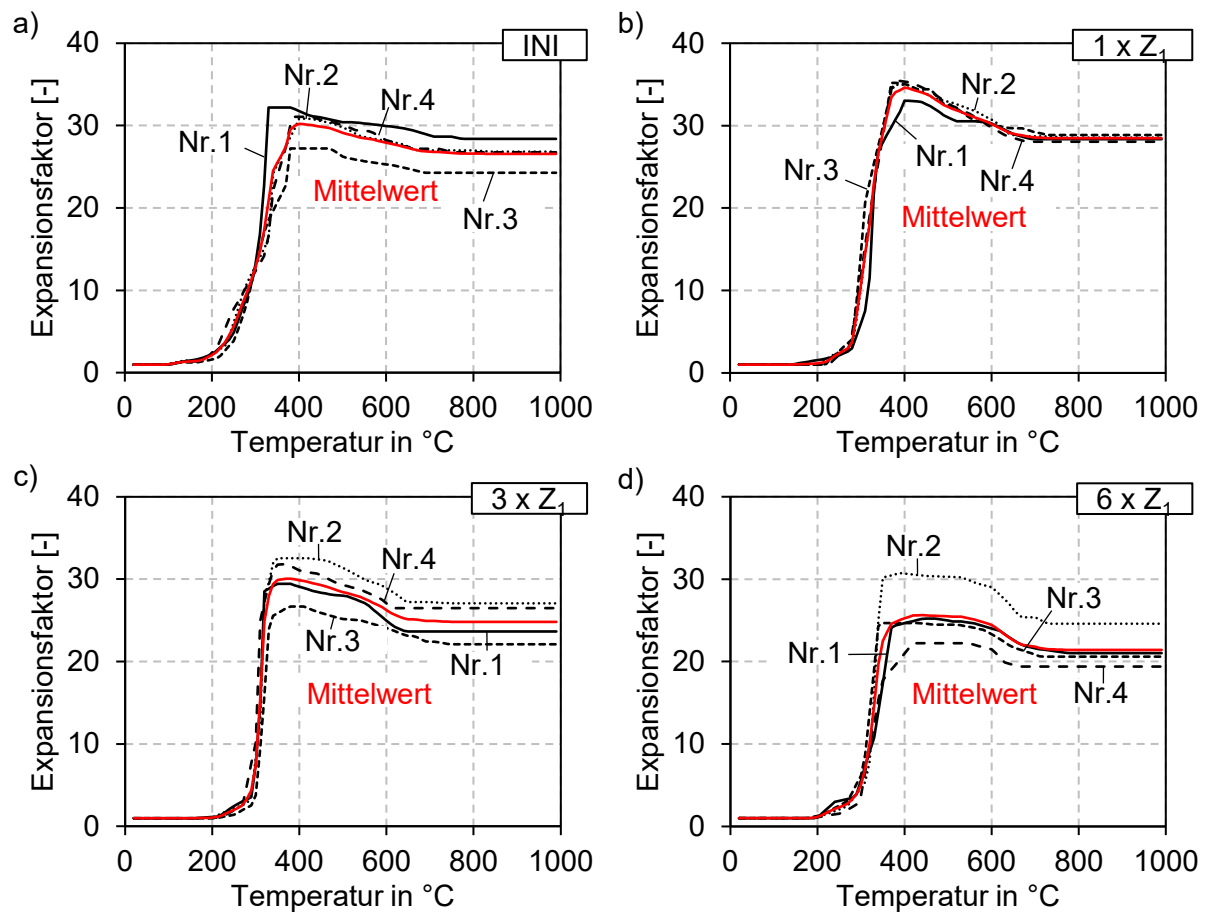


Abbildung A.3: Einzelergebnisse der Expansionsversuche für die kommerziellen, wasserbasierten RBS