



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

# Dissertation

## **Einfluss des Sauerstoffangebots auf die Wärmefreisetzung und Brandrauchzusammensetzung im Controlled-atmosphere Cone Calorimeter**

zur Erlangung des Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**

von der Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik  
der **Bergischen Universität Wuppertal** genehmigt

und vorgelegt von

**Martin Werrel**  
aus Frankfurt am Main

Wuppertal 2022

Erstgutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Fabian Brännström (BU Wuppertal)  
Zweitgutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause (OvGU Magdeburg)

<b>Dissertation:</b>	Martin Werrel
	<i>Einfluss des Sauerstoffangebots auf die Wärmefreisetzung und Brandrauchzusammensetzung im Controlled-atmosphere Cone Calorimeter</i>
	<i>Vitiation-effects and Ventilation-effects on the Heat Release and Smoke Production in a Controlled-atmosphere Cone Calorimeter</i>
Wuppertal	Bergische Universität Wuppertal
Dissertation eingereicht:	6. April 2022
Tag der mündl. Prüfung:	18. Oktober 2022
Vorsitzender:	Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Roland Goertz
Gutachter:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Fabian Brännström
Gutachter:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause
Mitglied:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Uli Barth
Mitglied:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Friederike Deuerler

Ebe' langt's:  
Sylvie und Yoni, für ein gemeinsames herrliches Restleben!

*One basic need is to strengthen  
the grounding of knowledge about fire  
in a body of scientific and engineering theory, so that  
real world problems can be dealt with through predictive analyses.*

Richard E. Bland, 1973.  
Chairman of National Commission On Fire Prevention and Control



# Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren von 2011 bis 2022 - mal in Vollzeit, mal in Teilzeit, mal ruhte jegliches Fortkommen gänzlich.

Meinen Begleitern, die mich während dieser langen Zeit gefördert und gefordert, mir vertraut und mich geliebt haben, danke ich herzlich für ihre Unterstützung!

Frau Univ.-Prof. Dr.-Ing. Friederike Deuerler für die Übernahme der universitären Betreuung, die gewährte gestalterische Freiheit und die akademische Begleitung seit über 15 Jahren bis in den Ruhestand.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause für die ausdauernde fachliche Betreuung und Beratung und die Übernahme des Co-Referats.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Fabian Brännström für die kurzfristige und unterstützende Übernahme des Referats.

Frau Dr. rer. nat. Simone Krüger für die tatkräftige und herzliche Unterstützung in den aktiven Phasen dieser Arbeit und die vertrauensvolle Geduld über die Jahre des langsamen Fortschritts hinweg.

Frau Edith Antonatus für den Mut zu dem Kooperationsprojekt, den leitenden Kooperationspartnern der BASF SE und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) für die Finanzierung, sowie den Mitarbeitern des BASF-Brandlabors und der BAM-Fachgruppe für die freundlichen (Wieder-)Aufnahmen und die tatkräftige Unterstützung während der praktischen Versuchphasen.

Dr. Richard G. Gann, Ph.D. and Dr. William M. Pitts, Ph.D. from the U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST) for their funding, many fruitful discussions, support, and for becoming friends.

Meinen lieben Eltern, die mir den richtigen Kompass mitgaben, den gewählten akademischen Ausbildungsweg ermöglichten, mich in meinen Entscheidungen stets unterstützten und mich immer wieder zum Abschluss dieser Arbeit ermunterten.

Sylvia, die den Abschluss dieses Projekts umgefragt und trotz vieler Entbehrungen voll unterstützte und selbstlos und verständnisvoll Zeitfenster fürs Niederschreiben für mich öffnete, gebührt mein liebevoller Dank! Danke, it's over now!

Yoni, du hast Mama immer dann ganz besonders einfühlsam mit deiner Liebe beschenkt, wenn ich mich zum Schreiben in die Feuerwehr zurück gezogen habe. Das hat es uns allen ein bisschen leichter gemacht. Danke, du bist ein so toller Typ!



## Kurzfassung

Intoxikationen durch Brandrauch sind in der Bundesrepublik Deutschland mit 58% der Fälle die häufigste Ursache tödlicher Verletzungen durch Brände in Gebäuden. Sie sind vor allem festzustellen, wenn ein Brandverlauf die Vollbrandphase erreicht hat – eine Situation hoher Brandleistung, hoher Brandraumtemperaturen und begrenzter Frischluftzufuhr. Insbesondere die Höhe des Sauerstoffangebots für die Brandreaktion beeinflusst die Qualität und Quantität der Brandrauchzusammensetzung. Da labormäßigliche Apparaturen die Ventilationsbedingungen natürlicher Brände nicht hinreichend präzise abbilden, mangelt es an Daten über Produktionsraten von Brandgasen und -rauch für Risikoanalysen entlang relevanter Brandphasen.

Diese Arbeit beurteilt die Eignung eines um eine Atmosphärenkammer ergänzten Cone Calorimeter hinsichtlich der Realisierung ventilationsgesteuerter Brandbedingungen, unerwünschter apparativer Artefakte und geeigneter Berechnungsgleichungen relevanter Brandkenngrößen.

Sie schlussfolgert, dass eine offene Konfiguration des Controlled-atmosphere Cone Calorimeter geeignet ist, die Bedingungen ventilationsgesteuerter Vollbrände im Labormaßstab systematisch darzustellen. Merkmal der offenen Konfiguration ist eine freistehende Atmosphärenkammer unter der mit Messtechnik ausgestatteten Abzugshaube. Apparate- und messtechnische Einflüsse der Verdünnungsluft, die der Apparatur durch die offene Bauweise aus der Laborumgebung stromabwärts der Atmosphärenkammer zuströmt, werden aufgezeigt, quantifiziert und Lösungen zu deren Berücksichtigung werden präsentiert. Insbesondere veränderliche Verdünnungsverhältnisse wirken sich signifikant auf Massenbilanzen für die Berechnung der Wärmefreisetzungsraten und der Brandgasfreisetzung aus. Sie können rechnerisch berücksichtigt werden. Nachverbrennungen in unkontrolliert einströmender Verdünnungsluft wirken sich signifikant auf die Messergebnisse zur Brandrauchzusammensetzung aus. Sie können durch konstruktive Maßnahmen gemildert werden. Undichtigkeiten der Kammerbauteile wirken sich signifikant auf die Brandbedingungen aus und können konstruktiv vermieden werden.

Eine alternative geschlossene Konfiguration dichtet die Atmosphärenkammer gegen die Abzugshaube ab und begrenzt dadurch die Einstellmöglichkeiten der Versuchsparameter. Mit ihr lassen sich ventilationsgesteuerte Brandbedingungen nicht in dem Maß erzeugen, das für ganzheitliche Brandrisikoanalysen von Interesse ist.

Es ist festzustellen, dass der Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Erzeugung ventilationsgesteuerter Brandbedingungen ausübt. Vielmehr ist ein kontrollierter begrenzter Frischgas-Volumenstrom die maßgebliche Steuerungsgröße im Controlled-atmosphere Cone Calorimeter.



# Abstract

Smoke inhalation and sublethal effects of carbon monoxide (CO) and other toxic fire effluents produced from enclosure fires are the most frequent cause of fire deaths in the United States, the United Kingdom and Germany. It is key to assess toxicity hazards carefully and as accurately as possible within fire hazard and risk assessments. Primarily post-flashover fires with vitiated and under-ventilated conditions are relevant as they yield large amounts of partially burned toxic fire effluents.

This study evaluates capabilities, limitations, and appropriate procedures of the controlled-atmosphere cone calorimeter approach. It emphasizes the representation of relevant test and combustion conditions along different fire stages, errors from the test setup, and heat release rate as well as species yield equations.

It concludes that the open controlled-atmosphere cone calorimeter is capable of representing different fire stages and combustion conditions. It allows vitiation and ventilation conditions to be controlled, and thus under ventilated post-flashover fires to be replicated in a bench-scale fire test setup. The open controlled-atmosphere cone calorimeter used in this study is set up by attaching an controlled-atmosphere attachment to the standard cone calorimeter. The attachment is placed underneath the standard exhaust hood without a sealed connection to the hood. This open configuration allows laboratory air to enter the apparatus downstream of the controlled-atmosphere attachment and upstream of the gas measurement. The laboratory ambient air causes dilution. However, it also induces varying dilution ratios during a fire test. It impacts mass balance assumptions and can be addressed with modified equations for heat release rate and species generation rate calculations. Ambient air also allows secondary burning in non-controlled combustion conditions above the controlled-atmosphere attachment. It impacts species measurements. It can be mitigated through an appropriately sized enclosure chimney. Secondary burning in excess air leaking into the controlled-atmosphere attachment can also have a major impact on species generation rates. It can be mitigated through proper sealing of the assembly.

A closed configuration of a controlled-atmosphere cone calorimeter provides limited flexibility to limit the enclosure gas flow rate. It is not capable of representing underventilated combustion conditions as expected for fire risk analyses.

Vitiation effects in the open controlled-atmosphere cone calorimeter seem to have a smaller effect than ventilation effects have. Thus, under-ventilation seems to be responsible for the production of large amounts of unburned CO in the controlled-atmosphere cone calorimeter.



# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Konstanten

$E$	13,1 kJ/gO <sub>2</sub>	[46]	mittlere sauerstoffmassenbezogene Verbrennungswärme
$E_{CO}$	17,6 kJ/gO <sub>2</sub>	[47]	mittlere sauerstoffmassenbezogene Kohlenstoffmonoxid-Verbrennungswärme
$E_{CO_2}$	13,3 kJ/gCO <sub>2</sub>	[57-60]	mittlere kohlendioxidmassenbezogene Verbrennungswärme
$E_{CO}$	11,1 kJ/gCO	[57-60]	mittlere kohlenmonoxidmassenbezogene Verbrennungswärme
$M_a$	$\approx 29 \text{ g/mol}$		Molare Masse von Frischluft
$M_{CO}$	28 g/mol		Molare Masse von Kohlenstoffmonoxid
$M_{CO_2}$	44 g/mol		Molare Masse von Kohlenstoffdioxid
$M_e$	$\approx 28 \text{ g/mol}$		Molare Masse von Abluft
$M_N$	$\approx 28 \text{ g/mol}$		Molare Masse von Stickstoff
$R$	$\approx 8,3145 \text{ J}/(\text{mol K})$		Allgemeine Gaskonstante

## Chemische Symbole und Formeln

Br	Brom
C, C <sub>2</sub>	Kohlenstoff
Cl	Chlor
CO	Kohlenstoffmonoxid, Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid, Kohlendioxid
F	Flour
H, H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HCN	Cyanwasserstoff, <i>Blausäure</i>
N <sub>2</sub>	Stickstoff
O <sub>2</sub>	Sauerstoff

## Lateinische Formelzeichen

$A$	m <sup>2</sup>	Fläche
$A$		Präexponentieller Faktor der ARRHENIUS-Gleichung
$C$		Exposition
$C$	(mgK) <sup>0,5</sup>	Kalibrierkonstante (an Messblende)

## Chemische Symbole und Formeln

---

$\dot{c}$	kg/s	Verbrauchsrate, engl.: <i>Consumption Rate</i>
$c_p$	J/(kg K)	spezifische Wärmekapazität
$D$		Dosis
$d$	m	Dicke
$\delta = d/D$		Verhältnis zwischen Blenden- und Rohrdurchmesser
$E_{A,b}$		Aktivierungsenergie
$\epsilon$		Emissivität
$F(x), f(x)$		Funktion von (x)
$F$		Sichtfaktor
$f$		Verhältnis, Faktor
$\dot{g}$	kg/s	Bildungsrate, engl.: <i>Generation Rate</i>
$\Delta H_c$	kJ/g	Heizwert
$\Delta h_c$	kJ	Verbrennungswärme, engl.: <i>Heat of Combustion</i>
$\Delta H_g$	kJ/g	Zersetzungswärme, engl.: <i>Heat of Gasification</i>
$k$	W/(m K)	Wärmekapazität
$k$		Expositionsdosism $Ct$ , pathophysiologischer Effekt, konstante biologische Wirkung
$l$	m	Länge
$m$	g	Masse
$\dot{m}$	kg/s	Massenstrom
$\dot{m}''$	kg/(s m <sup>2</sup> )	flächenspezifischer Massenstrom
$M$	g/mol	Molare Masse
$n$	mol	Stoffmenge
$n$		Anzahl
$p$	Pa	Druck
$Q$	kJ	Wärmemenge, Verbrennungswärme
$\dot{Q}$	W	Wärmestrom
$Q''$	MJ/m <sup>2</sup>	(flächen-)spezifische Verbrennungswärme
$\dot{q}'$	kW	einwirkender Wärmestrom
$\dot{q}''$	kW/m <sup>2</sup>	flächenspezifische einwirkende Wärmestromdichte
$\dot{q}$	kW	Wärmefreisetzungsr率
$\dot{q}''$	kW/m <sup>2</sup>	(flächen-)spezifische Wärmefreisetzungsr率
$r$		Wiederholgrenze
$r_i$	g/g	stöchiometrischer Koeffizient, massebezogen
$\sigma$		Standardabweichung
$t$	s	Zeit
$T$	K	Temperatur
$\dot{V}$	1/s	Volumenstrom
$X$		Molanteil
$\bar{x}$		empirischer Mittelwert (arithmetisch)
$Y$	g/g	Entstehungsanteil, engl.: <i>Yield</i> , integraler Wert
$y$	g/g	Entstehungsanteil, engl.: <i>Yield</i> , Augenblickswert
$Z$	m	Höhenachse

## Griechische Formelzeichen

$\alpha$	-	stöchiometrischer Zunahmefaktor, engl.: <i>Chemical Expansion Factor</i>
$\zeta$	-	Verbrauch
$\zeta$		Durchflusskoeffizient; $\zeta = f(Re_D)$
$\delta, \Delta$	-	Differenz
$\eta$	-	Ausbeute
$\phi$	-	Äquivalenzverhältnis
$\phi$	-	Sauerstoffverbrauchs faktor, engl.: <i>Oxygen Depletion Factor</i>
$\varepsilon, \gamma$	-	Veränderlichkeitsfaktor
$\vartheta$	°C	Temperatur
$\lambda$		Wellenlänge
$\nu_i$	mol/mol	stöchiometrischer Koeffizient, stoffmengenbezogen
$\Psi$	g/g	Verbrauchsanteil, integraler Wert
$\psi$	g/g	Verbrauchsanteil, Augenblickswert
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte
$\tau$		Expansionsfaktor für kompressible Fluide, aus tabellierten Werten
$\omega$	-	Änderungsfaktor

## Indizes und Exponenten

$\infty$	Umgebung, Labor-
0	Referenz, Null-
'	einwirkend
$A$	Analysator
$a$	narkotischer Stoff, engl.: <i>Asphyxiant</i>
air, a	Luft, Frischluft, engl.: <i>air</i>
akt	aktuell, tatsächlich
b	Brandstoff, brandstoffbezogen
c	Atmosphärenkammer, engl. <i>Chamber</i>
con	Leitung, engl.: <i>conduction</i>
e	Abluft, engl.: <i>Exhaust</i>
eff	effektiv
ext	extern
f	Brandstoff, engl.: <i>Fuel</i>
fl	Flamme
g	Gaskomponente
g	global
hyp	Hyperventilation
$i$	Einstrom, engl.: <i>Intake</i>

## **Abkürzungen**

---

<i>i</i>	Laufindex
<i>i</i>	Reizstoff, engl.: <i>Irritant</i>
ign	Zündung, engl.: <i>Ignition</i>
<i>n</i>	Laufindex
k	konvektiv
klass.	klassisch
l	Leitung
<i>l</i>	Kaltgasschicht, engl.: <i>Lower Layer</i>
p,P	Feuerplume, engl.: <i>Plume</i>
p	Probe
py	Pyrolyse
r	Reaktante
r	Reaktion
S	Oberfläche, engl.: <i>Surface</i>
s	Strahlung
stö	stöchiometrisch
<i>u</i>	Heißgasschicht, engl.: <i>Upper Layer</i>
unv	unvollständig
uv	unterventiliert, ventilationsgesteuert, engl.: <i>under-ventilated</i>
vollst	vollständig
v	Verlust
wv	brandlastgesteuert, engl.: <i>well-ventilated</i>

## **Abkürzungen**

**ASET** Verfügbare Fluchtzeit, engl.: *Available Safe Egress Time*

**BAM** Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

**cCACC, Closed-CACC** Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

**CDG** Kohlen(di)oxidbildungsmethode, engl.: *Carbon (Di)Oxid Generation Calorimetry*

**CISRO** Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Australien

**DOW** Dow Chemical Company

**EHC** engl: *Effective Heat of Combustion*

**FEC** Fraktionelle Effektive Konzentration, engl.: *Fractional Effective Concentration*

**FED** Fraktionelle Effektive Dosis, engl.: *Fractional Effective Dose*

**FTT** Fire Testing Technology Ltd.

**GER** Globales Äquivalenzverhältnis, engl.: *Global Equivalence Ratio*

**HRR** Wärmefreisetzungsrat, engl: *Heat Release Rate*

**IBMB** Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig

**LAB** Privatwirtschaftliches Labor für Brandschutztechnik

**LHT** Lunds Tekniska Högskola, Schweden

**LNE** Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, Frankreich

**MLR** Massenverlustrate, engl: *Mass Loss Rate*

**NASA** United States (U.S.) National Aeronautics and Space Administration

**NDIR** Nicht dispersive Infrarotstrahlung; NDIR-Sensor

**NIST** United States (U.S.) National Institute of Standards and Technology

**OC, OCC** Sauerstoffverbrauchsmethode, engl.: *Oxygen Consumption Calorimetry*

**oCACC, Open-CACC** Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

**PMMA** Polymethylmethacrylat

**RedOx** Reduktions-Oxidations-Reaktion

**RISE** Research Institutes of Sweden AB

**RSET** Erforderliche Fluchtzeit, engl.: *Required Safe Escape Time*

**scfh, SCFH** engl.: *Standard Cubic Feet per Hour at 59 °F*

**SwRI** Southwest Research Institute®

**THE** Verbrennungswärme, gesamte freigesetzte Wärmemenge, engl: *Total Heat Evolved*

**UMONS** Université du Mons, Belgien

## **Begriffe und Eigennamen**

**Fire Propagation Apparatus FPA** *Fire Propagation Apparatus* nach Entwicklung der Factory Mutual Research Corporation (FMRC; heute: FM Global Insurance Company Ltd.); *bekannte Standorte*: 1.) FM Global Research Campus in West Gloucester, RI, USA; 2.) INERIS Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques in Verneuil en Halatte, Frankreich; 3.) University of Edinburgh, BRE Center for Fire Safety Engineering, Edinburgh, Schottland; 4.) Worcester Polytechnic Institute (WPI), Fire Protection Engineering Laboratory, Gateway Park Campus, Worcester, MA, USA.

**Rauchgasintoxikation, ICD10** im Sinne der Todesursachenstatistik: Die ICD10 Code-Kombination "X00 Exposition gegenüber nicht unter Kontrolle stehendem Feuer in Gebäuden oder Bauwerken/T51-T65 Toxische Wirkungen von vorwiegend nicht medizinisch verwendeten Substanzen" wird als Brandtote infolge Rauchgasintoxikation während Gebäudebränden verstanden (vgl. [5]). In der Obergruppe T51-T65 wird der (Einzel-)Substanz-Code "T58 Toxische Wirkung von Kohlenmonoxid" am häufigsten zugeordnet. Andere sind summarische Angaben unter "T59 Toxische Wirkung sonstiger Gase, Dämpfe oder sonstigen Rauches". [1, 6]

**Vitiated Air, Vitiation** engl.: *vitiated*, deut.: verschmutzt; sinngem.: „Sauerstoff verbraucht“; reduzierte Sauerstoffkonzentration aufgrund Durchmischung bzw. Verdünnung sauerstoffhaltiger (Frisch-)Luft mit Verbrennungsprodukten [28]

# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Wissenschaftliche Einordnung</b>	<b>3</b>
2.1 Grundlagen . . . . .	3
2.1.1 Der Brand als Vorgang . . . . .	3
2.1.2 Der Brand in Räumen . . . . .	6
2.1.3 Brandkenngrößen . . . . .	9
2.2 Stand der Wissenschaft . . . . .	15
2.2.1 Brandgastoxizität . . . . .	15
2.2.2 Präskriptive Verfahren . . . . .	20
2.2.3 Ingenieurverfahren . . . . .	21
2.2.4 Das physikalische Brandmodell . . . . .	21
2.2.5 Controlled-atmosphere Cone Calorimetry . . . . .	24
<b>3 Experimentelle Untersuchungen</b>	<b>29</b>
3.1 Vorüberlegungen . . . . .	29
3.1.1 Probenmaterial . . . . .	29
3.1.2 Versuchsdurchführung . . . . .	30
3.2 Standard-Cone Calorimeter . . . . .	33
3.2.1 Brandcharakteristik Spanholz . . . . .	34
3.2.2 Brandcharakteristik PMMA . . . . .	36
3.2.3 Brandcharakteristik <i>n</i> -Heptan . . . . .	37
3.3 Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter . . . . .	38
3.3.1 Aufbau . . . . .	38
3.3.2 Durchführung . . . . .	41
3.3.3 Größenberechnung . . . . .	41
3.3.4 Ergebnisse . . . . .	43
3.4 Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter . . . . .	52
3.4.1 Aufbau . . . . .	52
3.4.2 Durchführung . . . . .	57
3.4.3 Größenberechnung . . . . .	58
3.4.4 Ergebnisse . . . . .	73

## **Inhaltsverzeichnis**

---

<b>4 Ergebnisse</b>	<b>105</b>
4.1 Auswertung . . . . .	105
4.1.1 Hauptaspekt: Einfluss des Sauerstoffangebots . . . . .	105
4.1.2 Nebenaspekte: Apparative Einflüsse und Fehlerquellen . . .	112
4.2 Schlussfolgerungen . . . . .	117
4.2.1 Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter . . . . .	118
4.2.2 Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter . . . . .	118
4.2.3 Fazit . . . . .	120
<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xix</b>
<b>Literatur- und Quellenverzeichnis</b>	<b>xxi</b>
<b>Anhänge A - C</b>	<b>xlix</b>

# 1 Einleitung

Während Bränden entstehen energetische und stoffliche Produkte der Verbrennungsreaktion. Unter den stofflichen Produkten entfaltet der Brandrauch reizende und narkotische Wirkungen. Statistische Untersuchungen zeigen, dass die Inhalation von Brandrauch in 60 % bis 80 % der Todesfälle bei Bränden todesursächlich ist [1–7].

Die Gefährdung bei Brandrauchinhaltung ist seit Jahrzehnten bekannt [8]. Dennoch wird die Rauchfreisetzung beim Brand von Bau- und Konstruktionswerkstoffen unsystematisch und in unterschiedlichen Anwendungen inkonsistent beurteilt. Labormaßstäblichen Apparaturen zur Bestimmung experimenteller Rauchkenngrößen mangelt es an Möglichkeiten zur gezielten Steuerung der Ventilationsbedingungen. Dadurch bleibt unberücksichtigt, dass die Brandrauchzusammensetzung qualitativ und quantitativ von der Höhe des Sauerstoffangebots der Verbrennungsatmosphäre beeinflusst wird [9, 10]. Der Vergleich der Ergebnisse und deren Übertragbarkeit auf reale Brandsituationen sind wissenschaftlich nicht gesichert. Dieses Defizit war so lange akzeptabel, solange *relative* Vergleiche des Rauchfreisetzungsvorhalts von Brandstoffen innerhalb bestimmter Anwendungsindustrien ein akzeptiertes Sicherheitsniveau ermöglichten. Mit zunehmendem Einsatz *absoluter* Rauchkenngrößen zu Zwecken Schutzziel-orientierter Ingenieurmethoden im Brandschutz ändert sich dies jedoch. Die Ergebnisse von Brand-Risikobeurteilungen, die die Wirkungen von Brandrauch berücksichtigen, sind von den Werten, der Qualität und der Übertragbarkeit der eingesetzten Rauchkenngrößen abhängig. [11–13].

Der Bedarf und das Defizit an präzisen Rauchkenngrößen wurde in Deutschland mit der Aktualisierung des „Leitfaden Ingenieurmethoden des Brandschutzes“ der Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V. (vfdb) [14] im Jahr 2013 deutlich: Zum Nachweis der Personensicherheit wurde die numerische Strömungssimulation für die Berechnung der Höhe und Zusammensetzung der raucharmen Schicht ergänzend eingeführt. Gleichwohl wurde festgestellt, dass „eine rechnerische Bewertung der Reizgaswirkung mit Hilfe von Ingenieurmethoden zurzeit nur eingeschränkt möglich“ [14, 3. Auflage, Abschn. 8.4, S. 255] (wortgleich: [15, 4. Auflage, Abschn. 8.4, S. 320]) ist. Daten über Produktionsraten von Rauch und Reizgasen von Brandstoffen fehlen.

Ähnlich formulierte 2008 die internationale Konferenz „Hazards of Combustion Products: Toxicity, Opacity, Corrosivity and Heat Release“ [16] die Erkenntnis, dass es an einheitlichen und systematischen Beurteilungswerkzeugen fehle, um die Bestimmung der Brandrauchfreisetzung von Materialien hinreichend präzise vornehmen zu können.

### Motivation

Es mangelt an einer Apparatur, mit der Kenngrößen zur Rauchfreisetzung von Bau- und Konstruktionswerkstoffen unter systematischer Variation der Zersetzung- bzw. Verbrennungsbedingungen ermittelt werden können.

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zur wissenschaftlichen Begründung einer solchen Apparatur. Das Controlled-atmosphere Cone Calorimeter ermöglicht es, zusätzlich zu den thermischen Belastungsbedingungen auch die Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration im Brennraum zu kontrollieren [17–20]. Wenn die labormaßstäbliche Apparatur dadurch die Intensität thermischer und die Höhe stofflicher Umgebungsbedingungen entlang relevanter Phasen eines natürlichen Brandverlaufs abbilden kann, können die Wärme- und Rauchfreisetzung verschiedener Brandstoffe unter systematischer Variation der Einstellparameter der Apparatur charakterisiert werden. Daraus können Hinweise auf die Wärme- und Rauchfreisetzung während natürlicher Brände abgeleitet werden, bei denen die Reaktionsbedingungen denen im Laborversuch ähnlich sind.

### Zielsetzung

Untersucht wird die Eignung des Controlled-atmosphere Cone Calorimeters zur experimentellen Bestimmung der Wärme- und insbesondere Rauchfreisetzung von Brandstoffen unter systematisch variierten Ventilationsbedingungen.

Dabei wird die Fähigkeit eines Bau- und Konstruktionswerkstoffes, unter Brandeinwirkung oder Brandbeteiligung Wärme und Rauch freizusetzen, als ein Potenzial des Materials verstanden, nicht jedoch als spezifische Materialeigenschaft. Das Materialpotenzial entfaltet sich erst in Abhängigkeit von den gegebenen Reaktionsbedingungen seiner Zersetzung bzw. Verbrennung. Dieses Verständnis berücksichtigt, dass Art und Menge der Reaktionsprodukte nur zum Teil auf die chemische und physikalische Struktur eines Brandstoffs zurückzuführen sind. Die Reaktionsbedingungen beeinflussen die Wärme- und Rauchfreisetzung entscheidend.

## 2 Wissenschaftliche Einordnung

### 2.1 Grundlagen

Nachfolgende grundlegende und auszugsweise Zusammenhänge sind für diese Arbeit relevant. Dazu gehören Verbrennungsreaktionen, Brandentwicklungsphasen und Definitionen verwendeter Brandkenngrößen.

#### 2.1.1 Der Brand als Vorgang

Verbrennungsreaktionen sind komplex gekoppelte physikalisch-chemische Prozesse. Sie folgen Oxidations- und Reduktionsmechanismen, deren Energie- und Stofftransportvorgänge, Stoff- und Phasenumwandlungen sowie chemische Stoffumsätze miteinander wechselwirken und eine Selbsterhaltung begründen. [21, 22]

Sauerstoff für die exotherme Oxidation stammt bei den meisten Bränden aus der Verbrennungsatmosphäre. Die Reaktion setzt Reaktionsprodukte und Wärme frei. Die stofflichen Reaktionsprodukte sind Gase, Aerosole und Partikel. In ihrer Gesamtheit bilden sie den Brandrauch. Die freigesetzte Wärme entspricht der Reaktionsenthalpie der an der Verbrennungsreaktion beteiligten Reaktanten und Produkte. Die sequentielle Selbsterhaltung der Reaktion erfolgt in diesen Phasen (siehe Abb. 2.1) [21, 23–25]:

**Phase 1: Stoff- und Phasenumwandlung** Feste oder flüssige Brandstoffe werden in die Gasphase überführt. Es erfolgt dazu eine Stoffumwandlung in der Pyrolysezone und eine Phasenumwandlung an deren Grenzschicht.

**Teilphase 1.1: Energietransport** In Abhängigkeit des Betrags des externen Energiestroms  $\dot{q}'_{\text{ext}}$  und der thermischen Trägheit  $k\rho c$  des Brandstoffs erfährt dieser eine Temperaturerhöhung. Mit Erreichen der Zersetzungstemperatur nimmt die Geschwindigkeit der thermischen Aufbereitung (s. Teilphase 1.2) des Brandstoffs einen signifikanten Betrag an. [21]

**Teilphase 1.2: Stofftransport** Bei organischen, nicht schmelzenden Feststoffen bewirkt die einsetzende Pyrolyse das Lösen inter- und intramonomerer Bindungen. Es entstehen brennbare Monomere sowie andere Polymerfragmente (thermische Zersetzung; Stoffumwandlung). Diese schmelzen, verdampfen oder sublimieren (oder Kombinationen davon) und treten in die Gasphase über (Phasenumwandlung). Es etabliert sich ein Brandgasmassenstrom  $\dot{m}_f$  (engl.: *Fuel*) [24, 26]. Sein Betrag folgt in Abhängigkeit von der Brandstoff-Temperatur dem

ARRHENIUS-Zusammenhang (Temperaturabhängigkeit einer Reaktion) gemäß Gl. (2.1) zu

$$\dot{m}_f = A_{A,b} \cdot e^{-E_{A,b}/(RT)} \quad (2.1)$$

$A_{A,b}$  präexponentieller Faktor, experimentell bestimmt;  
Einheit geeignet gewählt, so dass der Gesamtterm eine  
Massenstrom-Einheit erhält [21]

und entspricht für eine thermische Zersetzung im stationären Zustand dem Verhältnis aus effektiv einwirkendem Wärmestrom  $\dot{q}'_{\text{eff}}$  und der brandstoffspezifischen Zersetzungswärme  $\Delta H_g$  [21, 22, 24]:

$$\dot{m}_f = \frac{\dot{q}'_{\text{eff}}}{\Delta H_g} = \frac{\dot{q}'_f + \dot{q}'_{\text{ext}} - \dot{q}'_v}{\Delta H_g}. \quad (2.2)$$

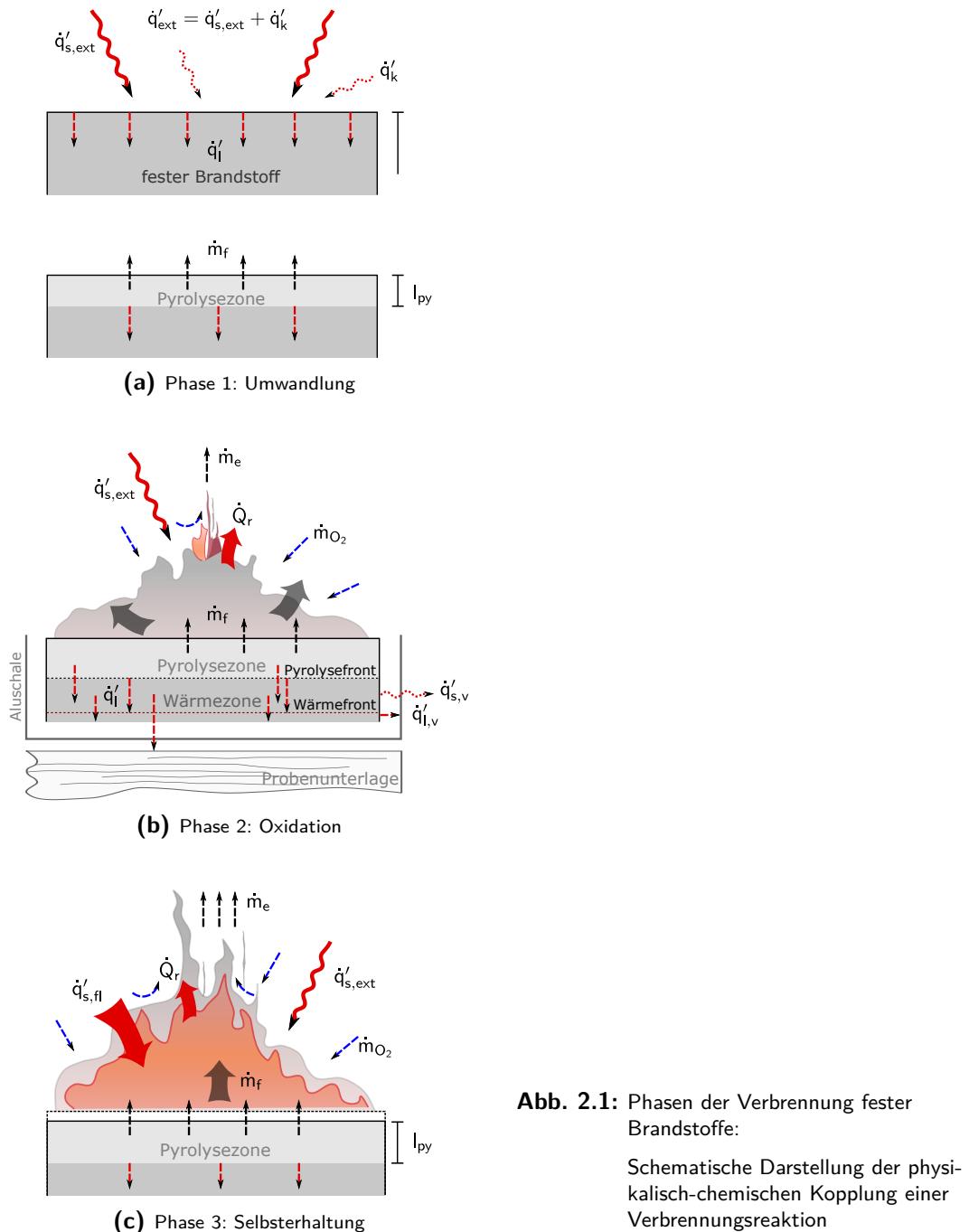
Bei schmelzenden Brandstoffen erfolgt zunächst eine reine Phasen- ohne Stoffumwandlung, bei der eine flüssige Phase an der Oberfläche entsteht. Diese verdampft oder pyrolysiert und verdampft und geht ebenfalls in die Gasphase über [24]. Flüssige Brandstoffe verdampfen oder pyrolyseren und verdampfen in Abhängigkeit ihrer Temperatur und des Dampfdrucks.

**Phase 2: Oxidation** Die Pyrolyseprodukte diffundieren aus der Grenzschicht und durchmischen sich mit Sauerstoff der Umgebung. Bei Erreichen eines reaktionsfähigen Gemisches oxidieren sie in unvollständiger exothermer Reaktion. Es entstehen Reaktionsprodukte (C, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O u.a.). Gleichzeitig wird Reaktionswärme  $\dot{Q}_r$  frei. Die Reaktionsprodukte werden konvektiv abgeführt und reagieren mit weiterem Sauerstoff der ferneren Umgebung fort. Es entsteht Brandrauch. Dessen Dichteunterschied zur Umgebung bedingt den Brandrauchmassenstrom  $\dot{m}_e$  (engl.: *Exhaust Gases*). Der Brandrauchstrom enthält Reaktionsprodukte und Luftbestandteile. Es wird weitere Reaktionswärme frei. Bei Erreichen der Zündtemperatur des reaktionsfähigen Gemisches findet die Reaktion unter Flammenerscheinung statt. [27]

Ein nicht-stöchiometrisches Sauerstoffangebot ist ein Störeinfluss für die Oxidationsreaktion. Die Verbrennung erfolgt unter diesen Bedingungen unvollständig. Es bleiben neben oder anstatt Endprodukten einer vollständigen Reaktion – Kohlenstoffdioxid und Wasser – Zwischenprodukte unvollständiger Reaktionen zurück. Diese sind in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Brandstoffs vor allem Kohlenstoffmonoxid CO, Kohlenstoff C (C<sub>2</sub>, Ruß), Wasserstoff H<sub>2</sub>, Kohlenstoffketten ( $-\text{CH}-$ )<sub>n</sub>, Chorwasserstoff HCl, Zyanwasserstoff HCN, Fluorwasserstoff HF, Bromwasserstoff HBr. [22]

Das Äquivalenzverhältnis  $\phi$  ist ein Maß zur Kennzeichnung der stöchiometrischen Bedingungen eines Brandes (vgl. Abschnitt 2.1.3.9). Reaktionen mit einem Äquivalenzverhältnis  $\phi < 1$  finden unter Sauerstoffüberschuss statt. Brände unter diesen

Bedingungen sind brandlastgesteuert. Reaktionen mit  $\phi > 1$  finden hingegen unter Sauerstoffmangel statt. Entsprechende Brände sind ventilationsgesteuert. [28, 29]



**Abb. 2.1:** Phasen der Verbrennung fester Brandstoffe:

Schematische Darstellung der physikalisch-chemischen Kopplung einer Verbrennungsreaktion

**Phase 3: Selbsterhaltung** Die Flamme der Verbrennung emittiert Wärme. Der Strahlungswärmestromanteil  $\dot{q}'_{s,\text{fl}}$  dominiert das Reaktionsgeschehen [22, 27]. Weitere Brandstoffschichten werden thermisch zersetzt und reaktionsfähige Pyrolyseprodukte werden freigesetzt (vgl. Phase 1). Diese oxidieren exotherm mit dem vorhandenen Sauerstoff. Es wird zusätzliche Wärme freigesetzt (vgl. Phase 2). Es entsteht ein selbsterhaltender Reaktionsablauf.

Die Energie- und Stofftransporteigenschaften verkohlender Brandstoffe (z. B. Holz) verändern sich, wenn die Pyrolysezone in den Brandstoff voranschreitet: Pyrolyse und Oxidation des Brandstoffs hinterlassen ein poröses Kohlenstoffgerüst mit Anteilen von Wasserstoff und anderen Elementen (Holzkohle, engl.: *Char*) [21]. Die geringe Wärmeleitfähigkeit der porösen Schicht wirkt isolierend gegenüber dem Wärmestrom einer externen Energiequelle oder der Flamme (Isolationswirkung). Die Zersetzungsr率 nimmt ab. Zudem ist die poröse Schicht ein strömungsmechanisches Hindernis für den Stofftransport (Diffusionssperrschicht). Der resultierende Brandgasmassenstrom nimmt ab. Die zurückbleibende Holzkohle-Schicht oxidiert zu Kohlenstoffmonoxid und Anteile zu Kohlenstoffdioxid (*Char-Oxidation*). Anorganische Bestandteile des Brandstoffs bleiben als Asche zurück. [21, 23, 24, 30–32]

### 2.1.2 Der Brand in Räumen

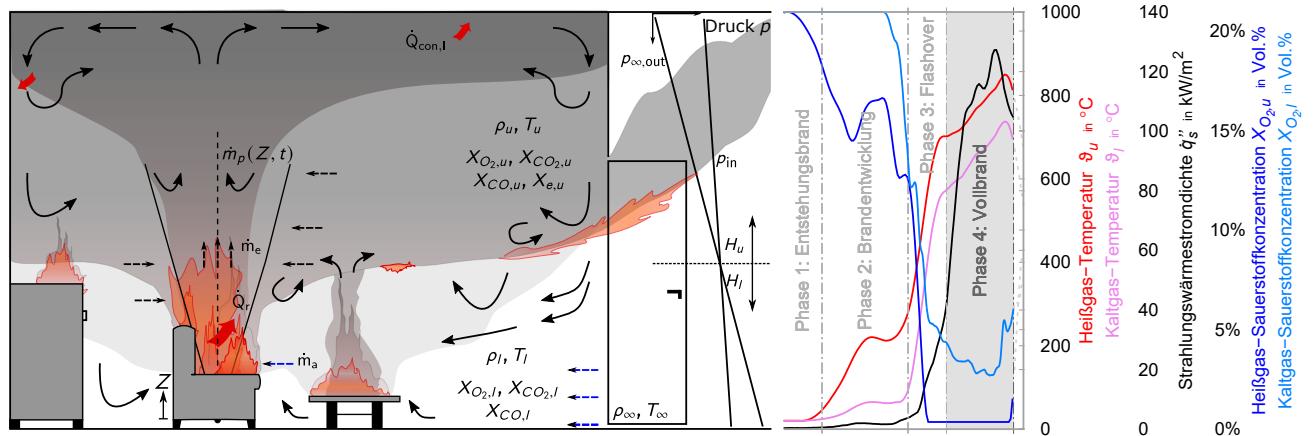
Bei Bränden in Räumen unterliegen die Brandreaktionen und Wechselwirkungen weiteren Einflüssen. Durch Strömungsöffnungen und -hindernisse, unterschiedlich gerichtete Wärmeströme von und zu Bauteilen, Anordnung und Beteiligung unterschiedlicher Brandstoffe, uvm. wird die Brandentwicklung beeinflusst. Im Verlauf des Brandes verändern sich die thermischen und stofflichen Reaktionsbedingungen. Vergleichbare Ausprägungen charakteristischer Reaktionsbedingungen werden in idealisierten Brandphasen gruppiert. Die Prozesse und Merkmale der Phasen sind Gegenstand einschlägiger Fachliteratur und Lehrbücher. [15, 22, 29, 33–37]

In der Entstehungsphase werden die Entzündung und die Brandfortleitung von lokalen Wechselwirkungen gemäß Abschnitt 2.1.1 geprägt. Der Brand breitet sich entlang der Pyrolysezone des Brandstoffs aus. Die gegenüber der Umgebungstemperatur  $T_\infty$  höhere Temperatur der Verbrennungsprodukte  $T_e$  bedingt einen Dichteunterschied. Verbrennungsprodukte strömen aus der Reaktionszone konvektiv ab. Zersetzungspprodukte brennen mit Flammenerscheinung (Diffusionsflamme) in einem relativ zur Verbrennungszone großen, gut ventilirten Raum (freie Verbrennung, vgl. [15, 36]). Der Brand ist **brandlastgesteuert**.

Während der Entwicklungs- und Ausbreitungsphase transportiert der Brandrauchmassenstrom  $\dot{m}_p$  (engl.: *Plume*; Feuerplume [38]) Gase und Partikel des Brandes sowie verbleibende Luftanteile entlang der Höhenkoordinate  $Z$  des Raums. Umgebungsluft  $\dot{m}_a$  strömt nach. Bei Erreichen der Raumdecke breitet sich der Feuerplume radial aus [15, 25]. Antrieb dieser Strömung bleibt der Auftrieb des Feuerplume (Dichteunterschiede zur Umgebungsluft). Durch Wärmeverluste an Umfassungsbauteilen und

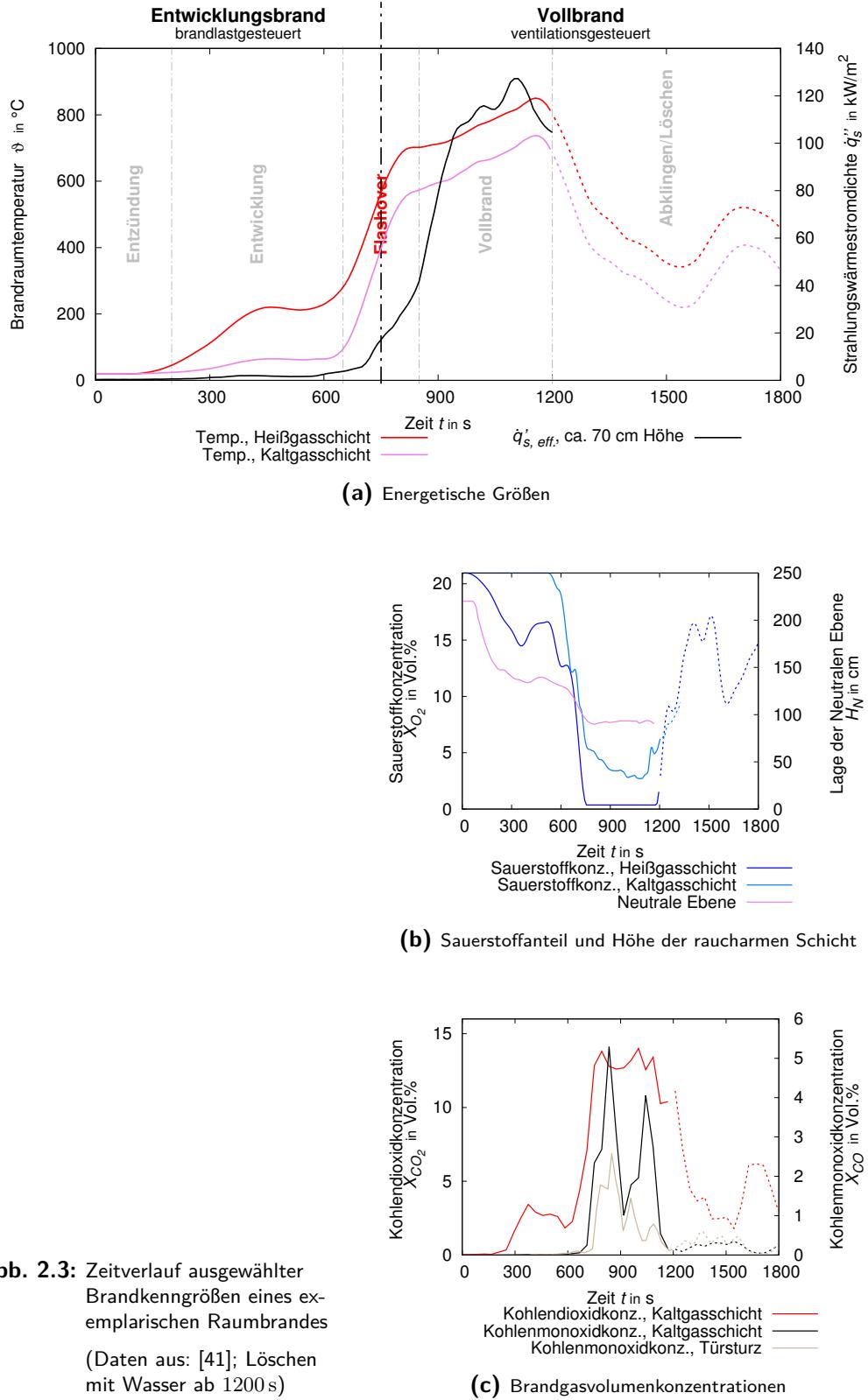
anderen Objekten sowie durch Rezirkulation der Strömung in den Kehlen zwischen Decken- und Wandbauteilen entstehen abwärtsgerichtete Strömungen [15]. Es bildet sich eine anwachsende Rauch- und Heißgasschicht im oberen Bereich des Raums aus (Heißgasschicht, engl.: *Upper Layer*). Sie ist gegenüber der raucharmen Schicht (Kaltgasschicht, engl.: *Lower Layer*) darunter abgegrenzt (2-Zonen-Modell, z. B. [39]). Mit zunehmender Branddauer wächst die Dicke der Heißgasschicht an. Der in der unteren Schicht verbleibende Querschnitt für den Frischluftzustrom verengt. Ein abnehmender Zuluftstrom erreicht die Verbrennungszone. Der Sauerstoffanteil  $X_{O_2}$  der Zuluft ist ungleich des atmosphärischen Sauerstoffvolumenanteils, wenn Luftmassen an der Grenzfläche zur Heißgasschicht mitgerissen werden. Temperaturen der Rauch- und Heißgasschicht von  $\vartheta_u = 300^\circ\text{C}$  bis  $650^\circ\text{C}$  [33–35] und die direkte Wärmestrahlung der Flammen erzeugen Strahlungswärmestromdichten  $\dot{q}_s'' > 20 \text{ kW/m}^2$  [22, 33, 37] auf Objekten im Braudraum. Der Wärmestrom bedingt die Pyrolyse aller exponierten Oberflächen. Dieser Übergang vom Brand einzelner Gegenstände hin zum Vollbrand des Raums wird als *Flashover* (deut.: Feuerüberschlag [38]) bezeichnet.

Die Vollbrandphase ist von Braudraumtemperaturen  $\vartheta_u, \vartheta_l$  von  $600^\circ\text{C}$  bis  $1200^\circ\text{C}$ , Strahlungswärmestromdichten  $\dot{q}_s''$  von  $35 \text{ kW/m}^2$  bis  $120 \text{ kW/m}^2$  und Brandgasmasenströmen  $\dot{m}_f \approx 5 \text{ kg/min}$  bis  $100 \text{ kg/min}$  geprägt (vgl. Abb. 2.2). [22, 40] Die Rückströmung „verbrauchter“ Luft ( $0 \text{ Vol.\%} < X_{O_2,l} < 20,95 \text{ Vol.\%}$ ; *Vitiated Air*) in die Verbrennungszone und begrenzter Frischluft-Zufluss sind Merkmale der stofflichen Reaktionsbedingungen dieser Phase. Die Höhe des Sauerstoffangebots ist begrenzt. Der Brand ist **ventilationsgesteuert**.



**Abb. 2.2:** Darstellung Vollbrand eines Raumbrandes mit exemplarischem Zeitverlauf ausgewählter Brandkenngrößen (Daten aus: [41])

Die Entwicklungsphasen eines Raumbrandes anhand des Temperaturverlaufs sowie der Volumenkonzentrationsverläufe von Sauerstoff-, Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxidanteilen in der Braudraumatmosphäre sind auf Abb. 2.3 dargestellt. Tabelle 2.1 fasst sie in Anlehnung an ISO 19706:2011-09 [42] tabellarisch zusammen.



**Abb. 2.3:** Zeitverlauf ausgewählter Brandkenngrößen eines exemplarischen Raumbrandes  
(Daten aus: [41]; Löschen mit Wasser ab 1200 s)

**Tab. 2.1:** Brandphasen anhand charakteristischer Kombinationen ausgewählter Brandraumbedingungen in Anlehnung an ISO 19706

No. <sup>a</sup>	Brandzustand	Heißgas-temperatur $\vartheta_u$ in °C	Wärme-strahlung $\dot{q}_s''$ in kW/m <sup>2</sup>	Sauerstoffanteil		Äquivalenz-verhältnis $\phi$
				Zuluft	Abluft	
<b>Entwicklungsbrand</b>						
2	brandlastgesteuert	50-500	0-60	21	≈ 21	< 1
3a	ventilationsgesteuert	50-500	0-30	15-20	5-10	> 1
<b>Vollbrand</b>						
3b	ventilationsgesteuert	> 600	50-150	0-15	0-5	> 1 <sup>b</sup>
<b>Andere (ohne Flammenerscheinung)</b>						
1a	Schmelzbrand	25-85	u.U. keine	21	21	-
1b	Pyrolyse <sup>c</sup> , oxidativ	> 100	> 0	21	21	< 1
1c	Pyrolyse <sup>c</sup> , anaerob	> 100	> 0	0	0	≥ 1

<sup>a</sup> Nummer der Brandphase (engl.: *Fire Stage*) gem. ISO 19706 [42, Tab. 1]

<sup>b</sup> Angabe eines Raum-bilanziellen globalen Äquivalenzverhältnisses nicht gesichert

<sup>c</sup> Thermische Pyrolyse durch externen Wärmestrom  $\dot{q}'_{ext}$

### 2.1.3 Brandkenngrößen

Diese Arbeit wendet nachfolgende Auswahl von Brandkenngrößen an.

#### 2.1.3.1 Wärmefreisetzungsraten

Die durch eine Verbrennungsreaktion pro Zeiteinheit freigesetzte Wärmemenge (Wärmefreisetzungsraten; engl.: *Heat Release Rate*, HRR) ist die aussagestärkste Brandkenngröße für die Beschreibung von Brandgefahren ([43, Abstract]: „[...] single most important variable in fire hazard.“) [43]. Sie gibt die Leistung eines Brandes an. Bei ihrer messtechnischen Bestimmung wird zur Vermeidung der Effekte thermischer Trägheit auf die Sauerstoffverbrauchs- oder Kohlendioxidbildungsmethode zurückgegriffen. [44]

**Sauerstoffverbrauchsmethode** Die Sauerstoffverbrauchsmethode (engl.: *Oxygen Consumption Principle, -Calorimetry*; OC-) bedient sich des von THORNTON [45] 1917 beobachteten und von HUGGETT [46] für die Anwendung für gasförmige, flüssige und feste organische Brandstoffe formulierten Zusammenhangs. Sie beschreiben, dass die durch den Brand eines organischen Brandstoffs freigesetzte Wärmemenge zur durch selbigen Brand verbrauchten Sauerstoffmenge bzw. -masse proportional

ist:

$$Q \sim \Delta m_{O_2} \quad (2.3a)$$

$$= \Delta h_c / r_{O_2} \cdot \Delta m_{O_2} \quad (2.3b)$$

Die Proportionalitätskonstante  $E$  ergibt sich aus dem Verhältnis der stoffspezifischen Verbrennungswärme eines Brandstoffs und dem stöchiometrischen Sauerstoffmassenbedarf für seine vollständige Verbrennung als arithmetischer Mittelwert einer Vielzahl organischer Brandstoffe zu  $\Delta h_c / r_{O_2} = 13,1 \text{ kJ/gO}_2 \pm 5\%$  [46], so dass gilt:

$$\dot{q} = 13,1 \text{ kJ/gO}_2 \cdot (\dot{m}_{O_2}^0 - \dot{m}_{O_2}). \quad (2.4)$$

Die Berechnung erfolgt unter Berücksichtigung unvollständiger Reaktionspfade durch CO-Bildung gemäß der Herleitung durch PARKER [47, 48] und Darstellung von JANSSENS [44, 49] mit Daten aus Sauerstoff-, Kohlenstoffdioxid- und Kohlenstoffmonoxidmessungen anhand [50, 51]

$$\dot{q} = \left[ E\phi - (E_{CO} - E) \frac{1 - \phi}{2} \frac{X_{CO}^A}{X_{O_2}^A} \right] \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi(\alpha - 1)} \frac{M_{O_2}}{M_a} (1 - X_{H_2O}^0) X_{O_2}^{A^0} \quad (2.5a)$$

$$= E \cdot 1,10 X_{O_2}^{A^0} \cdot C \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \left[ \frac{\phi - 0,172(1 - \phi) X_{CO}^A / X_{O_2}^A}{(1 - \phi) + 1,105\phi} \right] (1 - X_{H_2O}^0) \quad (2.5b)$$

mit

$$\phi = \frac{X_{O_2}^{A^0} (1 - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) - X_{O_2}^A (1 - X_{CO_2}^{A^0})}{(1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) X_{O_2}^{A^0}}. \quad (2.6)$$

Die Wärmefreisetzungsrates wird aus Cone Calorimeter-Versuchen als auf die Probenfläche bezogene, spezifische Brandkenngröße  $\dot{q}'' = \dot{q}/A_p$  angegeben [51]. Eine Berücksichtigung unvollständiger Reaktionspfade durch Ruß-Bildung ist in dieser Arbeit nicht vorgesehen [19, 52].

Messfehlerfortpflanzungsanalysen zur Sauerstoffverbrauchsmethode im Cone Calorimeter haben BROHEZ [53], ENRIGHT/FLEISCHMANN [54] und PITTS [55] vorgelegt. ENRIGHT/FLEISCHMANN berichteten von einer summarischen prinzipiellen und apparautespezifischen Messunsicherheit von  $\pm 5\%$ . Ein Cone Calorimeter-Rundversuch des ISO TC92/SC1 wies (Interlabor-)Reproduktionsfehler von  $\pm 23\%$  und (Intralabor-)Wiederholungsfehler von  $\pm 17\%$  aus (vgl. ISO 5660-1:2015-03 [51]). Dies verdeutlicht, dass die prinzipiellen systematischen Fehler der Sauerstoffverbrauchsmethode im Vergleich zu zufälligen Fehlern durch Bedienung, Probenverhalten, Kalibrierung uvm. verhältnismäßig gering sind. [44, 56]

**Kohlendioxidbildungsmethode** Die Kohlendioxidbildungsmethode (engl.: *Carbon Dioxide Generation Principle, -Calorimetry; CDG-* [57, 58]; korrekterweise: Kohlenstoff(mono/di)oxidbildungsmethode [44]) bedient sich einer ähnlichen Proportionalität zwischen freigesetzter Wärme durch die Verbrennung eines Brandstoffs und der durch die Verbrennung freigesetzten stöchiometrischen Kohlenstoffdioxidmasse bzw. Kohlenstoffmonoxidmasse. Werte der Proportionalitätskonstanten berichtete TEWARSON [57–60] zu  $\Delta h_c/r_{CO_2} = 13,3 \text{ kJ/gCO}_2 \pm 11\%$  und  $\Delta h_c/r_{CO} = 11,1 \text{ kJ/gCO} \pm 18\%$ . Der Zusammenhang ergibt sich zu:

$$Q \sim \Delta m_{CO_2} + \Delta m_{CO} \quad (2.7a)$$

$$= E_{CO_2} \cdot \Delta m_{CO_2} + E_{CO} \cdot \Delta m_{CO} \quad (2.7b)$$

$$\dot{q} = E_{CO_2} \cdot (\dot{m}_{CO_2} - \dot{m}_{CO_2}^0) + E_{CO} \cdot \dot{m}_{CO} \quad (2.7c)$$

$$= 13,3 \text{ kJ/gCO}_2 \cdot (\dot{m}_{CO_2} - \dot{m}_{CO_2}^0) + 11,1 \text{ kJ/gCO} \cdot \dot{m}_{CO}. \quad (2.7d)$$

Und die Berechnung erfolgt analog JANSSENS Notation oben nach [44]:

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \left[ E_{CO_2} \cdot \frac{X_{CO_2}^A (1 - X_{O_2}^{A^0}) - X_{CO_2}^{A^0} (1 - X_{O_2}^A - X_{CO}^A)}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \frac{M_{CO_2}}{M_a} \right. \\ &\quad \left. + E_{CO} \cdot \frac{X_{CO}^A (1 - X_{O_2}^{A^0} - X_{CO_2}^{A^0})}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \frac{M_{CO}}{M_a} \right] \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi(\alpha - 1)} (1 - X_{H_2O}^0) \end{aligned} \quad (2.8)$$

mit dem Sauerstoffverbrauchsfaktor  $\phi$  aus Gl. (2.6) zu

$$\phi = \frac{X_{O_2}^{A^0} (1 - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) - X_{O_2}^A (1 - X_{CO_2}^{A^0})}{(1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) X_{O_2}^{A^0}}, . \quad (2.9)$$

### 2.1.3.2 Verbrennungswärme

Die Verbrennungswärme  $Q$  (engl.: *Total Heat Evolved, THE*) gibt die Gesamtmenge der während eines Brandes freigesetzten Wärme an. Sie ist das Integral der Wärmefreisetzungsraten während eines Betrachtungszeitraums/Branddauer:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{q}(t) \delta t. \quad (2.10)$$

### 2.1.3.3 Effektive Verbrennungswärme

Die auf die Brandstoffmasse  $m_f$  bezogene Verbrennungswärme  $Q$  wird als spezifische effektive Verbrennungswärme  $\Delta h_{c,\text{eff}}$  bezeichnet [61]. Als Einzelwert wird sie als Quotient aus dem Integral der Wärmefreisetzungsraten und der im gleichen Betrachtungszeitraum umgesetzten Brandstoffmasse angegeben:

$$\Delta h_{c,\text{eff}} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \dot{q}(t) \delta t}{\Delta m_f} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \dot{q}''(t) \delta t}{\int_{t_1}^{t_2} \dot{m}_f''(t) \delta t}. \quad (2.11)$$

Die Augenblickswertangabe des Quotienten kann dienlich sein, um abgrenzbare Zersetzungsprozesse zu identifizieren oder Phänomene im zeitlichen Verlauf eines Brandversuchs zu deuten. Sie ergibt sich dann als brandstoffbezogene Wärmefreisetzungsraten  $\dot{q}_b$  zu

$$\dot{q}_b = \frac{\dot{q}}{\dot{m}_f} = \frac{\dot{q}''}{\dot{m}_f''}. \quad (2.12)$$

Die spezifische effektive Verbrennungswärme bzw. brandstoffbezogene Wärmefreisetzungsraten wird in englischsprachiger Literatur als *Effective Heat of Combustion* (EHC; deut.: Effektive Verbrennungswärme) bezeichnet. Sie wird dort sowohl als Einzelwert angegeben als auch als Augenblickswerte grafisch dargestellt. [25]

### 2.1.3.4 Massenverlustrate

Die Massenverlustrate einer Probe  $\dot{m}_p$  (engl.: *Mass Loss Rate*, MLR) wird als Näherung für den Brandgasmassenstrom bzw. die Abbrandrate  $\dot{m}_f$  verstanden. Sie ist ein Maß für die Zersetzung eines Brandstoffs pro Zeit. Als spezifische Massenverlustrate  $\dot{m}_f''$  wird sie aus Cone Calorimeter-Versuchen auf die Probenfläche  $A_p$  bezogen.

$$\dot{m}_f = \frac{\Delta m_f}{\Delta t}; \quad \dot{m}_f'' = \frac{\Delta m_f}{\Delta t \cdot A_p}. \quad (2.13)$$

### 2.1.3.5 Bildungsrate

Der durch einen Brand freigesetzte Massenstrom der Braudauch-Komponente  $i$  wird als deren Bildungsrate  $\dot{g}_i$  (engl.: *Species Generation Rate*) verstanden [62]. In dynamischen Brandmodellen ergibt sie sich als Augenblickswert

$$\dot{g}_i = \dot{m}_i - \dot{m}_i^0 \quad (2.14)$$

aus Messungen des Volumenanteils gasförmiger Komponenten und dem Gesamtmas-  
senstrom im Abzugsrohr  $\dot{m}_e$

$$\dot{g}_i = (X_i - X_i^0) \cdot \dot{m}_e \frac{M_i}{M_e}. \quad (2.15)$$

Die Verbrauchsrate  $\dot{c}_i$  einer Komponente  $i$  (engl.: *Species Consumption Rate*) ergibt sich aus dem Massenverbrauch der Komponente pro Zeiteinheit und aus Messungen ihres Volumenanteils analog

$$\dot{c}_i = (X_i^0 - X_i) \cdot \dot{m}_e \frac{M_i}{M_e}. \quad (2.16)$$

### 2.1.3.6 Entstehungsanteil

Der Quotient der durch einen Brand freigesetzten Masse der Komponente  $i$  und der umgesetzten Brandstoffmasse  $m_f$  wird als Entstehungsanteil  $y_i$  der Komponente  $i$  bezeichnet. Durch den Brandstoffbezug wird die Skalierung möglich [22, 24, 63, 64]. Entstehungsanteile sind damit die wichtigste Beurteilungsgröße für das Stofffreisetzungspotenzial eines Brandstoffs in einer definierten Brandsituation [64]. Für den integralen Einzelwert gilt

$$Y_i = \frac{m_i}{\Delta m_f} \quad (2.17)$$

bzw. für Augenblickswerte in dynamischen Brandmodellen der Quotient der Bildungsrate der Komponente  $\dot{g}_i$  und Abbrandrate  $\dot{m}_f$

$$y_i = \frac{\dot{g}_i}{\dot{m}_f}. \quad (2.18)$$

Der Entstehungsanteil mit Bezug zur zersetzen Brandstoffmasse wird in englischsprachiger Literatur zum Brandschutzingenieurwesen als *Species Yield, Yield of Product* definiert [58, Eq. (36.46) u.a.].

In dieser Arbeit wird zugunsten der Lesbarkeit der Begriff des Yield gleichbedeutend mit dem Begriff des Entstehungsanteils verwendet.

### 2.1.3.7 Verbrauchsanteil

In Analogie zum Entstehungsanteil  $Y_i$ ,  $y_i$  ist der Quotient der während eines Brandes verbrauchten Masse der Oxidationsmittel-Reaktante  $o$  und der umgesetzten Brand-

stoffmasse der Verbrauchsanteil  $\Psi_o$ . Er entspricht der massebezogenen Stöchiometrienzahl der Reaktante in der Brandreaktion.

$$\Psi_o = \frac{m_r}{\Delta m_f}; \quad \psi_o = \frac{\dot{c}_r}{\dot{m}_f}. \quad (2.19)$$

Dem Konzept des Yield-Begriffs folgend, wird der Sauerstoff-Verbrauchsanteil  $\Psi_{O_2}$ ,  $\psi_{O_2}$  in vorliegender Arbeit gleichbedeutend auch als Sauerstoff-Yield bezeichnet (siehe dazu auch [65, S. 488]).

### 2.1.3.8 Ausbeute und Verbrauch

Als Ausbeute  $\eta_i$  der Komponente  $i$  (engl.: *Normalized Yield* [66]) wird das Verhältnis des gemessenen Entstehungsanteils  $y_i$  aus einem Brand in gegebenen Verbrennungsbedingungen und des (maximalen/minimalen) Entstehungsanteils der Komponente  $i$  für stöchiometrische Verbrennungsbedingungen  $(y_i)_{\text{stö}}$  bzw. brandlastgesteuerte (engl.: *well-ventilated*) Verbrennungsbedingungen  $(y_i)_{\text{wv}}$  bezeichnet.

$$\eta_i = \frac{y_i}{(y_i)_{\text{stö}}}; \quad \eta_i = \frac{y_i}{(y_i)_{\text{wv}}} \quad (2.20)$$

Der Begriff der Ausbeute wird in der Synthesechemie als entstandene Stoffmenge eines isolierten Produkts im Verhältnis zur theoretisch maximal zu gewinnenden Produktstoffmenge definiert und dimensionslos angegeben. Diesem Verständnis lehnt sich die Verwendung des Ausbeutebegriffs in dieser Arbeit an. Die Ausbeute wird damit als Indikator für die Vollständigkeit einer Brandreaktion verstanden.

Analog wird in vorliegender Arbeit das Verhältnis des Sauerstoff-Verbrauchsanteils  $\Psi_{O_2}, \psi_{O_2}$  zum stöchiometrisch maximalen Verbrauchsanteil  $\Psi_{O_2, \text{stö}} = r_{O_2, \text{stö}}, (\psi_{O_2})_{\text{stö}}$  als Sauerstoff-Verbrauch  $\zeta_{O_2}$  bezeichnet.

### 2.1.3.9 Äquivalenzverhältnis

Das Äquivalenzverhältnis  $\phi$  ist ein Maß für die stöchiometrischen Reaktionsbedingungen einer Verbrennung. Es beschreibt das Verhältnis des für eine Verbrennung zur Verfügung stehenden Brennstoff-Luft(Sauerstoff)-Verhältnisses  $\dot{m}_f/\dot{m}_{\text{air}}$  und des stöchiometrischen für die vollständige Verbrennung benötigten Brennstoff-Luft(Sauerstoff)-Verhältnisses  $(\dot{m}_f/\dot{m}_{\text{air}})_{\text{stö}}$ . Es berechnet sich allgemein nach

$$\phi = \frac{m_f/m_{\text{air}}}{(\dot{m}_f/\dot{m}_{\text{air}})_{\text{stö}}} = \frac{m_f/m_{O_2}}{(\dot{m}_f/\dot{m}_{O_2})_{\text{stö}}}. \quad (2.21)$$

In dynamischen Systemen ergibt es sich anhand des in einen Bilanzraum einströmenden

den Luft- oder Sauerstoffmassenstroms global zu (Globales Äquivalenzverhältnis)

$$\begin{aligned}\phi_g &= \frac{\dot{m}_f/\dot{m}_{air}}{(\dot{m}_f/\dot{m}_{air})_{stö}} = \frac{\dot{m}_f/\dot{m}_{O_2}}{(\dot{m}_f/\dot{m}_{O_2})_{stö}} \\ &= r_{air,stö} \cdot \left( \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{air}} \right)_{akt} \quad (2.22a)\end{aligned}$$

$$= r_{O_2,stö} \cdot \left( \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{O_2}} \right)_{akt}. \quad (2.22b)$$

Das effektive Äquivalenzverhältnis folgt analog, aber aus der tatsächlich verbrauchten Luft- oder Sauerstoffmasse. Es kann auch als Äquivalenzverhältnis in der Reaktionszone oder Plume  $\phi_p$  verstanden werden:

$$\phi_{eff} = \phi_p = \frac{\dot{m}_f/\dot{c}_{air}}{(\dot{m}_f/\dot{m}_{air})_{stö}} = \frac{\dot{m}_f/\dot{c}_{O_2}}{(\dot{m}_f/\dot{m}_{O_2})_{stö}} \quad (2.23a)$$

$$= r_{O_2,stö} \cdot \left( \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{O_2}^i - \dot{m}_{O_2}} \right)_{akt} \quad (2.23b)$$

$$= r_{O_2,stö} \cdot \left( \frac{\dot{m}_f}{\dot{c}_{O_2}} \right)_{akt}. \quad (2.23c)$$

Das Äquivalenzverhältnis ist eine aussagekräftige Größe, durch deren Bezug und in deren Abhängigkeit die Stofffreisetzungspotenziale eines Brandstoffs bewertet werden können.

## 2.2 Stand der Wissenschaft

Nachfolgender Kenntnisstand über die Bedeutung der Brandgastoxizität, Bildung von Kohlenstoffmonoxid während Bränden, Verfahren zur Bewertung der Brandrauchfreisetzung, und die Beschreibung von physikalischen Brandmodellen im Allgemeinen bzw. des Controlled-atmosphere Cone Calorimeter-Ansatzes im Speziellen ist Ausgangspunkt für diese Arbeit.

### 2.2.1 Brandgastoxizität

Brandrauch und insbesondere die enthaltenen Gase beeinflussen das Fluchtverhalten von Personen und können deren Tod hervorrufen. Die optischen Eigenschaften von Partikeln verdunkeln und beeinträchtigen die Erkennbarkeit von Fluchtwegen und Beschilderung. Toxisch-narkotisch wirkende Substanzen (Kohlenstoffmonoxid, Zyan-

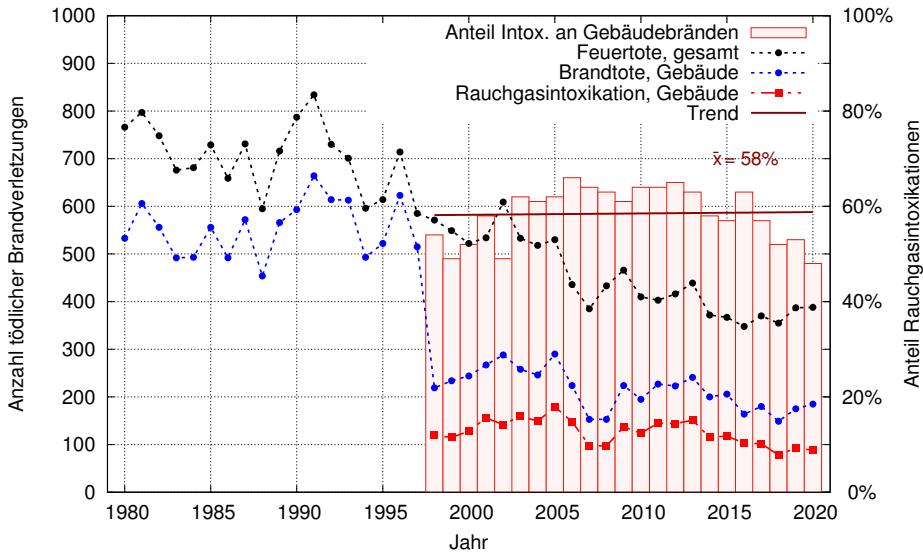
wasserstoff) beeinträchtigen die Innere Atmung und verursachen Bewusstlosigkeit bis Tod. Reizend wirkende Stoffe (Stickoxide NO<sub>X</sub>, Halogenwasserstoffe uvm.) stören physiologische Prozesse und wirken sich unter anderem auf das Konzentrations- und Sehvermögen sowie Schmerzempfinden aus. Kohlenstoffdioxid ist die Leitkomponente der Medulla Oblongata und bewirkt in Abhängigkeit von der Blutgaskonzentration erhöhte Atemfrequenz bis hin zur Aufhebung des Atemreizes. Erstickende Substanzen (z. B. Stickstoff N<sub>2</sub>, Edelgase) wirken ähnlich toxischer Substanzen auf die äußere Atmung. Ein reduzierter Sauerstoffanteil in der Einatemluft bewirkt in Abhängigkeit von der Expositionsdauer ab ca. 14 Vol.% Sauerstoff die Abnahme menschlicher Leistungsfähigkeit. Orientierungsschwierigkeiten sind ab 12 Vol.% O<sub>2</sub> zu erwarten. Fluchtunfähigkeit tritt bei einem Sauerstoffgehalt von weniger als 10 Vol.% ein. [67]

Die dominierenden Brandgase Kohlenstoffmonoxid, Zyanwasserstoff und Kohlenstoffdioxid entfalten relevante Wirkungen auf die Reaktionsfähigkeit des Menschen bis hin zum (sofortigen) Tod bei Anteilen in der Einatemluft zwischen 0,05 Vol.% und 8 Vol.% (CO), 0,01 Vol.% und 0,03 Vol.% (HCN) und von 2 Vol.% bis 10 Vol.% (CO<sub>2</sub>) [68–70].

Für die Selbstrettungsmöglichkeiten und Überlebensfähigkeit vom Brand direkt betroffener Personen sind die Umgebungsbedingungen in *frühen* Brandphasen vor dem Flashover maßgeblich (vgl. Abb. 2.3). Allerdings zeigten statistische Auswertungen bereits in den 1970er Jahren, dass eine Vielzahl tödlicher Brandverletzungen auf Brandrauchinhaltungssyndrome zurückzuführen waren, die mit *späten* Flashover- und Vollbrandphasen korrelierten [2, 3, 8, 9, 71, 72]. Die Auswertungen zeigen, dass 60 % bis 80 % der während Brandereignissen tödlich Verletzten durch die Einwirkungen von Brandgasen versterben. Dies trifft für Europa [7] ebenso zu wie für die Vereinigten Staaten von Amerika [73, 74]. Das Statistische Bundesamt berichtet für die Bundesrepublik Deutschland gleichermaßen: Im Zeitraum 1998 bis 2020 erlagen im Durchschnitt 58 % der Sterbefälle im Zusammenhang mit Bränden den Folgen einer Rauchgasintoxikation [1] (vgl. Abb. 2.4; Angaben zur ICD10-Kodierung im Glossar). Die Statistiken kommen zu unterschiedlichen Schlüssen darüber, ob die tödliche Brandrauchinhaltung häufiger im Brandraum oder in Nachbarräumen stattfindet. Konsens besteht jedoch darüber, dass tödliche Rauchgasintoxikationen mit Brandereignissen korrelieren, die einen Flashover durchlaufen und die Vollbrandphase eines Raumbrandes erfahren haben. [8, 67, 75] Für Brand-Risikoanalysen mit Berücksichtigung der Personensicherheit ist es daher essentiell, die Bedingungen und Vorgänge eines Vollbrandes zu berücksichtigen.

### 2.2.1.1 Risikobewertung

Zur Abschätzung und Bewertung toxischer Gefahren von Brandgasen wird für die Wirkung toxisch-narkotischer Substanzen eine Dosis-Beziehung gemäß HABER'scher Regel zur Dosis-Dauer-Beziehung von Giftwirkungen [76] nach  $c \times t = k$  vorausgesetzt. Diese beschreibt den Eintritt eines pathophysiologischen Effektes  $k$  (konstante biologische Wirkung, z. B. Tod; auch: Expositionszeit  $Ct$ ) als Zusammenhang



**Abb. 2.4:** Entwicklung der jährlichen Anzahl von Todesfällen aufgrund von Expositionen gegenüber Feuer in der Bundesrepublik Deutschland in den Jahren 1980 bis 2020

Quelle: Todesursachenstatistik, Statistisches Bundesamt, Zweigstelle Bonn [1]

zwischen der Exposition  $C$  gegenüber einer Substanz und der Expositionsduer  $t$ . Ist die Höhe der Exposition zeitveränderlich, ergibt sich die Dosis als Integral der Dosis-Funktion. [77] Die Expositionsdosise, zu der eine Substanz  $i$  eine bestimmte Wirkung  $E$  (engl.: *Effect*) hervorruft, ist die Effektive Expositionsdosise. So tritt bei  $ED_{50}(i) = EC_{t50}(i) = EC_{50}(i) \times t$  für 50 % der experimentell betrachteten Population ein Effekt ein.

Über die summarische Toxizität von  $n$  wechsel- und zusammenwirkenden narkotisch und erstickend wirkenden Substanzen  $a$  (engl.: *Asphyxiants*) im Brandrauch gibt die Fraktionelle Effektive Dosis (engl.: *Fractional Effective Dose*, FED) Auskunft. Sie ist die Summe der nach Expositionsduer  $t$  erfahrenen Dosis  $Ct(a)$  bezogen auf die Effektive Dosis  $EC_{t50}(a)$ . Die Fraktionelle Effektive Konzentration (engl.: *Fractional Effective Concentration*, FEC) schätzt analog die summarische Wirkung reizend wirkender Stoffe  $i$  (engl.: *Irritants*) ab. [71, 77].

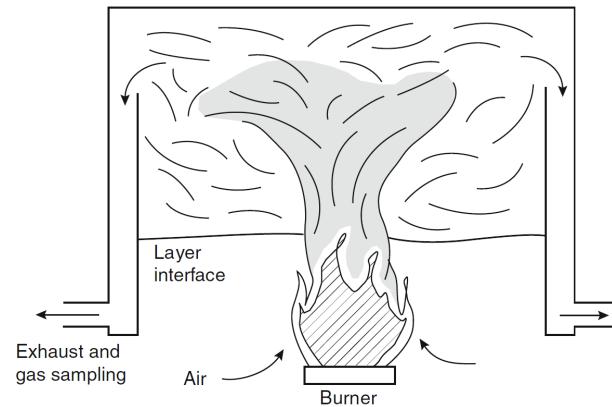
$$FED = \left( \sum_{i=1}^n \frac{\int_0^t c_a(t) \delta t}{EC_{t50}(a)} + \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{EC_{50}(i)} \right) \times V_{Hyp}(t) + F(c_{CO_2}) + F(c_{O_2}) \quad (2.24)$$

Toxikologisch und brandtechnologisch wird Kohlenstoffmonoxid als Leitkomponente der Brandgastoxizität verstanden [69, 78].

### 2.2.1.2 Kohlenstoffmonoxid - Entstehung während Bränden

Maßgebliche Forschungsarbeiten über die Eigenschaften und die Zusammensetzung von Heißgasschichten von Raumbränden unternahmen BEYLER [79–81], TONER [82, 83] bzw. MOREHART [84,85] [86,87]. Die Untersuchungen zielten darauf ab, 1.) Brände nachzustellen, deren Flamme in die Heißgasschicht eines Brandes hineinragten, und 2.) die Brandrauchzusammensetzung in der Schicht zu bestimmen.

Der Aufbau aus Abb. 2.5a ermöglichte BEYLER Messungen zu Brandgaskonzentrationen in der Heißgasschicht [28, 33, 88]. Die Verbrennungsreaktion wurde unterbrochen und setzte Produkte unvollständiger Reaktion frei, sobald die Flamme in die Heißgasschicht ragte. Dort strömte ihr „verbrauchte“ Luft (*Vitiated Air*) mit reduziertem Sauerstoff-Volumenanteil zu. Der gemessene Kohlenstoffmonoxidanteil der



(a) Darstellung des Versuchsaufbaus des 2-Zonen-Verbrennungssystems nach BEYLER (aus [65, Fig. 16.4])

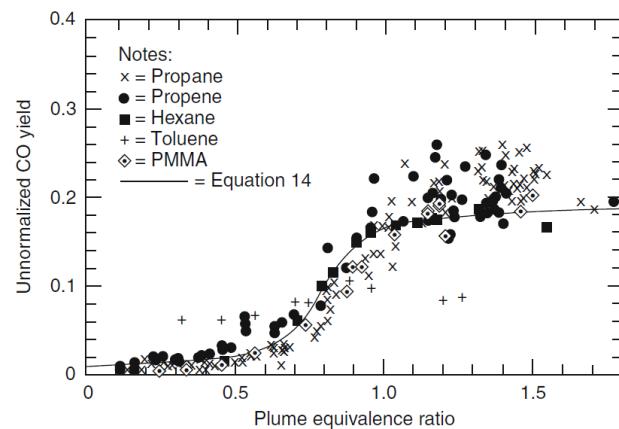


Abb. 2.5: Versuchsaufbau und prinzipielle Ergebnisse der Hauben-Experimente von BEYLER

(b) Ergebnisse nach BEYLER: Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil in  $g_{CO}/g_{Fuel}$  in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses für ausgewählte Gas-, Flüssigkeits- sowie Polymethylmethacrylat-Feststoffbrände; aus: [65, Fig. 16.6]

Heißgasschicht stieg an, sobald der Brand unterventilierten Reaktionsbedingungen unterlag und das Äquivalenzverhältnis  $\phi \geq 0,7$  erreichte. Nach Abb. 2.5b wird ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffmonoxidfreisetzung und dem Äquivalenzverhältnis der Heißgasschicht deutlich. BEYLER identifizierte zwei charakteristische Bereiche sowie einen Übergangsbereich

- $\phi_p < 0,7$ : Brandlastgesteuerte (magere) Verbrennung
- $\phi_p \approx 1$ : Übergangsbereich
- $\phi_p > 1,2$ : Ventilationsgesteuerte (fette) Verbrennung,

für die insbesondere für  $\phi_p > 1,2$  brandstoffspezifische Werte des Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteils abzuleiten waren. [28] Die Brandstoffabhängigkeit ist aus der Darstellung in Abb. 2.5b nicht explizit ersichtlich. Sie wird in der Darstellung der Ausbeute (*Normalized Yield*; vgl. Abschn. 2.1.3.8) erkennbar [65].

Von 1989 bis 1994 griff PITTS [28, 89–91] die Ergebnisse in einem Schwerpunkt-Forschungsprojekt zur Kohlenstoffmonoxid-Bildung und -Vorhersage während Bränden am Center for Fire Research des U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST) auf (engl. Originaltitel: *Priority Project on Carbon Monoxide Production and Prediction*). Er untersuchte die chemischen und physikalischen Vorgänge, kinetischen Voraussetzungen der Kohlenstoffmonoxidbildung und Modelle zur Risikobeurteilung von Kohlenstoffmonoxid im Brandfall. Gestützt durch weiterführende Arbeiten am Virginia Polytechnic Institute and State University [92–95] sowie anhand experimenteller Arbeiten am NIST beschrieb er die Vorgänge, durch die Kohlenstoffmonoxid während Raumbränden entsteht, zu: [28, 88–91, 96–108]

1. Unterbrechung des radikalischen RedOx-Reaktionsschritts einer flammenden Verbrennung infolge 1.) der Wegnahme reaktiver z. B. OH<sup>·</sup>-Radikale nach Verbrauch initial erforderlichen Sauerstoffes oder 2.) eines Überangebots reaktiver Radikale bei einem Minderangebot an Sauerstoff für die Weiterreaktion;
2. (lokale) Einmischung von Sauerstoff in eine mit Brennstoff-Radikalen angereicherte Heißgasschicht mit  $T_u$  mind. 900 K und bevorzugte Bildung von CO aus Brennstoff-Radikalen mit Sauerstoff als die Weiterreaktion von vorhandenem CO zu CO<sub>2</sub> [98];
3. anaerobe Pyrolyse von Holz (und ggf. weiterer organischer Brandstoffe, auch: [22, 97]) bei zur Pyrolyse hinreichend hohen Temperaturen in der Heißgasschicht;
4. Erreichen chemischen CO-Gleichgewichts bei sehr hohen Temperaturen in der Heißgasschicht  $T_u > 1200$  K, d.h. Weiterreaktion von bereits vorhandenen Brandstoff-Radikalen in sehr hohen Temperaturregimen.

Zur Vorhersage der CO-Bildung während Bränden prüfte PITTS die Anwendbarkeit des *Globalen Äquivalenzverhältnis*-Konzepts (engl.: *Global Equivalence Ratio* GER). Es nutzt das Kontrollvolumen eines Brandraumes für eine gesamtbilanzielle Betrachtung der Zuluftmassenströme entlang der Öffnungen. Das Konzept erwies sich aufgrund der unbegründeten Annahme, das Äquivalenzverhältnis sei in der Heißgasschicht, dem Feuerplume und dem Raum (global) identisch  $\phi_u = \phi_p = \phi_g$ , jedoch als unzutreffend. Stattdessen empfahl PITTS zunächst einen Entscheidungsbaum-Algorithmus für Risikobetrachtungen und später eine diskrete Betrachtung der Plume-, Heißgasschicht- und Raum-Äquivalenzverhältnisse. [97, 99, 106, 108–110]

MULHOLLAND [111, 112] schlug zur Vorhersage der CO-Bildung während Bränden eine deterministische Abschätzung vor. Anhand einer Studie über Brandversuche im mittleren und großen Maßstab und anhand realer Brandereignisse empfahl er, für brandlastgesteuerte Brände einen CO-Entstehungsanteil  $y_{CO,wv} = 0,002 \text{ gCO/gFuel}$  anzusetzen. Für Vollbrandbedingungen schlug er vor, vereinfacht und in der Regel materialunabhängig  $y_{CO,uv} = 0,2 \text{ gCO/gFuel}$  bzw., wenn Holz maßgeblich am Brand beteiligt ist  $y_{CO,uv,wood} = 0,3 \text{ gCO/gFuel}$ , zu verwenden<sup>1</sup>. [113]

### 2.2.2 Präskriptive Verfahren

Kriterien und Anforderungen an das Brandverhalten von Bau- und Konstruktionswerkstoffen formulieren nationale Regelwerke unterschiedlich. Die geforderten Prüfverfahren sehen eine gezielte Einstellung der Ventilationsbedingungen nicht vor. [67, 114].

Die Wärmefreisetzung von Bau- und Konstruktionswerkstoffen wird in Europa mittels Kalorimetern vom Klein- bis Großmaßstab unter brandlastgesteuerten Bedingungen bestimmt (z.B. nach EN ISO 1182:2020-11 [115], EN ISO 1716:2018-10 [116], EN 13823:2020-09 [117]). Die Rauchentstehung wird als Summenparameter der Lichttrübung in Prüfverfahren für die Wärmefreisetzung unter brandlastgesteuerten Bedingungen mitbestimmt (z. B. im *Single Burning Item*-Test nach EN 13823). Das toxische Potenzial des Brandrauchs von Bau- und Konstruktionswerkstoffen wird nicht bestimmt (vgl. EN 13501-1:2019-05 [118]).

Im Bereich des schienengebundenen Personenverkehrs und der Schifffahrt bestehen Anforderungen an das toxische Potenzial des Brandrauchs verbauter Werkstoffe. Für den Einsatz in der Handelssseeschifffahrt müssen Werkstoffe Grenzwerte anhand einer Prüfung in der Rauchdichtekammer (engl.: *Smoke Density Chamber*, SDC) gem. ISO 5659-2:2017-05 [119] in Kombination mit ISO 19702:2015-08 [120] erfüllen. [121, 122] Werkstoffe zum Einsatz im Schienenverkehr dürfen Grenzwerte des toxischen Potenzials in einer Prüfung in selbiger Rauchdichtekammer und in Kombination mit einem Messverfahren nach EN 17084:2020-10 [123] nicht überschreiten. Das Prüfverfahren wird als ungeeignet beurteilt (*in:* [114, S. 124]), weil es die für die Messung toxischen Materialpotenzials erforderlichen Randbedingungen [7, 8, 71] nicht abbildet.

---

<sup>1</sup>George MULHOLLAND in Persönlicher Korrespondenz an Richard G. GANN [111] und William M. PITTS [112]

### 2.2.3 Ingenieurverfahren

Anhand des Kriterium  $FED = 1 \approx$  Fluchtunfähigkeit [124] lässt sich ein Wert der verfügbaren Fluchtzeit (engl.: *Available Safe Egress Time*, ASET) bestimmen. Durch den Vergleich mit der erforderlichen Fluchtzeit (engl.: *Required Safe Escape Time*, RSET) ist ein Nachweis der Personensicherheit möglich. Diese Strategie verfolgt das ISO TC92/SC3-Normungskomitee „Fire Threat to People and the Environment“ [64, 114, 125, 126]:

1. Berücksichtigung toxischer Wirkungen des Brandrauchs in Risikobewertungen mittels numerischer oder deterministischer Ingenieurverfahren durch
2. hinreichend genaue Bestimmung materialspezifischer Daten zur Rauchfreisetzung entlang charakteristischer und relevanter Brandbedingungen in validierten **Physikalischen Brandmodellen** (engl.: *Physical Fire Model*) und
3. basierend darauf die Abschätzung des toxischen Potenzials des Brandrauchs in den Betrachtungsszenarien mittels geeigneter Methoden, z. B. der Fractional Effective Dose FED, um
4. per resultierend berechneter verfügbarer Fluchtzeit ASET das Sicherheitsniveau festzustellen.

Materialspezifische Daten sind hinsichtlich Qualität und Anzahl nicht ausreichend vorhanden. Es besteht der Bedarf an einer normativ beschriebenen, wissenschaftlich begründeten sowie wirtschaftlich betreibbaren Methode zur experimentellen Bestimmung von Daten über die Potenziale von Materialien im Brandfall entlang identifizierter Brandphasen.

### 2.2.4 Das physikalische Brandmodell

Die Richtigkeit der Daten hängt insbesondere vom Grad der Abbildung relevanter Reaktionsbedingungen durch das gewählte Bestimmungsverfahren ab. Es ist entscheidend, dass Messaufbau, -technik und -umgebung die prägenden Bedingungen des Bewertungsszenarios (Brandphase) hinreichend genau abbilden.

Nach ISO 13943:2018-01 [38] ist ein *Physikalisches Brandmodell* ein

„Laborverfahren, einschließlich des Versuchsaufbaus, der Umgebungsbedingungen und der Versuchsdurchführung, das eine bestimmte Brandphase repräsentieren soll“ [38, S. 71, Nr. 3.298].

Ausgewählte Merkmale von Bränden werden berücksichtigt und andere vernachlässigt [15]. Zur Bestimmung von Materialpotenzialen in labormaßstäblichen Brandmodellen sind durch deren Submodelle die Art und Höhe der thermischen Belastung (Zersetzungsmode), der Betrag des Sauerstoffangebots (Atmosphärenmodell), die Expositionssituation (Expositionsmodell) und der Brandstoff (Probenmodell) zu berücksichtigen und kontrolliert abzubilden.

Diese Modellmerkmale werden durch existierende Brandmodelle unterschiedlich repräsentiert. Einflüsse durch die Apparaturen selbst sind teilweise unbekannt. Zu den anerkannten Apparaturen gehört nachfolgende Auswahl. Eine ausführliche Liste führt ISO 16312-2:2020-12 [127] und die einschlägige Fachliteratur [16, 128, 129].

### 2.2.4.1 Steady-state Tube Furnace

Umfangreiche Daten haben PURSER et. al. im *Steady-state Tube Furnace* (auch: „Purser Furnace“ [130]) erarbeitet und veröffentlicht [7, 77, 128, 131–134]. Die Apparatur ist eine Weiterentwicklung der für Tierversuche entworfenen Rohrofen-Apparatur nach DIN 53436-1:2015-12 [135]. Der Messaufbau ist konzipiert, um stoffliche Reaktionsprodukte eines kontrollierten Brandes zu erzeugen und zu messen. Eine Bestimmung der Wärmefreisetzung erfolgt nicht. Der Aufbau ist in ISO TS 19700:2016-09 [136] als standardisierte Apparatur beschrieben.

**Vorteile:** Die Apparatur ist gut charakterisiert, kann die Reaktionsbedingungen aus allen relevanten Brandphasen abbilden, erlaubt einen quasi-stationären Zustand und somit sind unmittelbare Berechnung charakteristischer Größen, die Präzision ist aus Vergleichsversuchen bekannt und akzeptiert [137], die Korrelation der Ergebnisse mit jenen aus realmaßstäblichen Versuchen scheint gegeben [138].

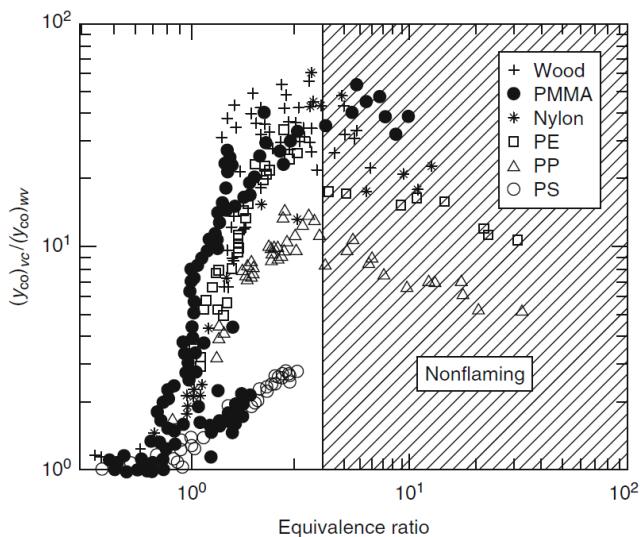
**Nachteile:** Durch die Rohrofen-Geometrie ist das Probenmodell stark eingeschränkt oder auf lineare Produkte begrenzt, Flammen werden ggf. abgelenkt und kühlen durch Berührung des Glaskörpers ab, die Masse der Probe wird nicht kontinuierlich gemessen, lokale Strömungsverhältnisse verändern sich während des Versuchsverlaufs. Die Apparatur wird weltweit in nur wenigen Institutionen betrieben [125, 137].

### 2.2.4.2 Fire Propagation Apparatus

Bereits in den 1970er Jahren entwickelte und nutzte TEWARSON am Research Campus der Factory Mutual Research Corporation (FMRC; heute: FM Global Research, FM Insurance Company Ltd.) den *Fire Propagation Apparatus* (FPA; seinerzeit: „Small-scale Combustibility Apparatus“ [58]) gemäß ASTM E 2085:2019-12 [139] und ISO 12136:2011-08 [140] zur Bestimmung der Wärme- und Rauchfreisetzung von Materialien – auch unter dem Einfluss reduzierter Sauerstoffvolumenanteile [59, 60].

Den von BEYLER in den Hauben-Experimenten untersuchten Zusammenhang zwischen Ventilationsbedingungen und CO-Ausbeute (vgl. Abschn. 2.2.1.2) konnte TEWARSON auch durch Brandversuche im FPA bestätigen (s. Abb. 2.6) [141, 142]. Die umfangreiche Literaturwertsammlung im *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* stammen aus Messungen im Fire Propagation Apparatus. [57, 58]

**Vorteile:** Die Apparatur ist seit 25 Jahren erprobt, umfangreich charakterisiert, relevante Reaktionsbedingungen können über alle zu erwartenden Bandszenarien zu-



**Abb. 2.6:** Kohlenstoffmonoxid-Ausbeute in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses im FPA; aus: [58, Fig. 36.38]

$$\eta_{CO} = (y_{CO})_{UV}/(y_{CO})_{WV}$$

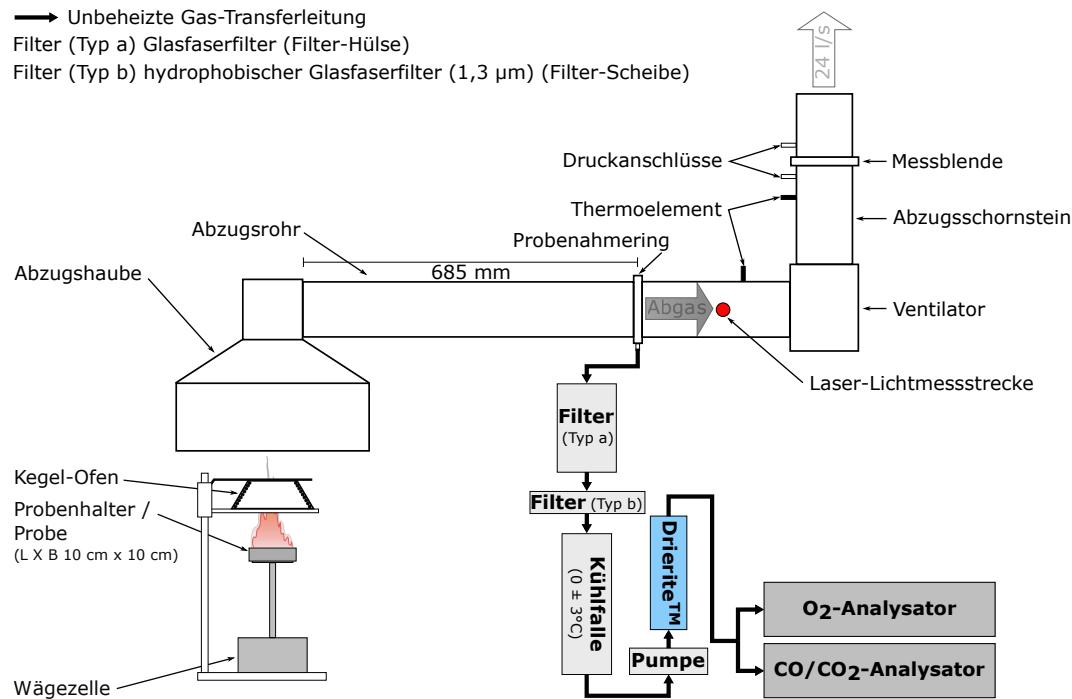
verlässig kontrolliert werden, Ergebnisse sind teils durch realmaßstäbliche Versuche validiert.

**Nachteile:** Die Apparatur ist technisch aufwändig, verursacht vergleichsweise hohe Anschaffungskosten und wird an lediglich wenigen Institutionen betrieben. [127]

#### 2.2.4.3 Cone Calorimeter

Das *Cone Calorimeter* (namensgebend: kegelstumpfartige Form des Heizelements; Kegel-Ofen, engl.: *Cone Heater* [143]) wurde in den frühen 1980er Jahren durch Vytenis BABRAUSKAS [143, 144] am U.S. National Bureau of Standards (NBS; Vorgängerinstitution des U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST)) entwickelt. Es wurde konzipiert, um die Sauerstoffverbrauchsmethode (vgl. Abschn. 2.1.3.1) in einer labormaßstäblichen Apparatur anzuwenden [145–148]. Es diente zunächst der Bestimmung der Wärmefreisetzungsraten von Materialien und Produkten unter Brandbeanspruchung. Später wurde es um eine Lichtmessstrecke zur Bestimmung der optischen Dichte des freigesetzten Brandrauchs erweitert [149]. Durch Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxid-Analysatoren in der Abluftmessstrecke ließ sich die Genauigkeit der HRR-Berechnung mittels Sauerstoffverbrauchsmethode verbessern [47, 48] und die Bestimmung stofflicher Verbrennungsprodukte vornehmen. Der internationale Standard ISO 5660-1:2015-03 [51] (auch: ASTM E 1354:2017-08 [150]) beschreibt die Apparatur als ein genormtes Prüfverfahren (Abb. 2.7, *Standard-Cone Calorimeter*). Apparatetechnische Details sind in Anhang A und in einschlägiger Fachliteratur [145–147] beschrieben.

**Vorteile:** Das Cone Calorimeter ist seit mehr als 25 Jahren weitreichend erprobt, in mehreren Hundert wissenschaftlichen Publikationen er- und begründet und umfänglich charakterisiert. Es bildet die thermischen Bedingungen eines Brandes zu-



**Abb. 2.7:** Schematische Darstellung des Standard-Cone Calorimeter nach ISO 5660-1

treffend ab, erlaubt präzise und zeitaufgelöste Messungen, die Ergebnisse zur Wärmefreisetzung korrelieren gut mit realmaßstäblichen Versuchen und sind vielfach validiert sowie gut wiederhol- und reproduzierbar. Zudem ist die Apparatur weit verbreitet und wird an schätzungsweise 300 Instituten und Laboren betrieben. Das Zersetzung- und Probenmodell ist akzeptiert. [147, 151, 152] Die hohe Verdünnungszahl von Brandrauch bei 24 l/s Abzugsvolumenstrom ist ein Kritikpunkt des ansonsten überzeugenden ExpositionsmodeLLS für analytische Messung.

**Nachteile:** Die offene Hauben-Anordnung des Cone Calorimeter bildet ausschließlich brandlastgesteuerte Brandbedingungen ab. Für die Ermittlung und Bewertung des toxischen Potenzials von Brandrauch in relevanten univentilierten Umgebungsbedingungen ist es ungeeignet. [16, 125, 129, 151] Das Atmosphärenmodell ist unzureichend für die systematische Bestimmung stofflicher Brandkenngrößen.

### 2.2.5 Controlled-atmosphere Cone Calorimetry

Die grundsätzliche Akzeptanz des Cone Calorimeter, seine weite Verbreitung, seine präzisen Messkapazitäten und die gute Wiederhol- und Reproduzierbarkeit sprechen dafür, dem Defizit des Atmosphärenmodells durch eine geeignete apparatetechnische Erweiterung zu begegnen.

Aus der Literatur sind auszugsweise nachfolgende Realisierungen eines *Control-*

led Atmosphere Cone Calorimeter (CACC; deut.: Cone Calorimeter mit Ergänzung einer Atmosphärenkammer zur Steuerung der Ventilationsbedingungen) und Untersuchungsergebnisse bekannt. Eine vollständige, kommentierte Bibliografie befindet sich in Anhang C.

**NIST Controlled-atmosphere Cone Calorimeter** [17, 153] Eine Weiterentwicklung des Cone Calorimeter, die für Brandversuche mit reduzierter Sauerstoffvolumenkonzentration um eine die Reaktionszone umschließende Atmosphärenkammer ergänzt wurde, hatte BABRAUSKAS [17] bald nach der Entwicklung des Cone Calorimeter umgesetzt (Abb. 2.8). Die Kammer war mit der Abzugshaube dichtschließend verbunden. Zur begrifflichen Abgrenzung von Apparaturen, die nicht gegen die Haube abdichten, wird dieser Aufbau im Weiteren als „*Geschlossenes/Closed* Controlled-atmosphere Cone Calorimeter“ (Closed-CACC, cCACC) bezeichnet.

Das maximale Äquivalenzverhältnis der Versuche betrug  $\phi = 0,29$  für PMMA [153, Tab. 1]. Der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil errechnete sich als arithmetischer Mittelwert des Zeitraums flammender Verbrennung für PMMA zu  $\bar{y}_{CO} \approx 0,005\text{-}0,013 \text{ g/g}$  [153, Tab. 1] – eine Steigerung um das 2,5-Fache, dennoch eine Größenordnung kleiner als der Vergleichswert von  $y_{CO,uv} \approx 0,2 \text{ g/g}$  (vgl. BEYLER [81], Abb. 2.5; MULHOLLAND [111, 112]). Zudem korrelierten die maximalen Entstehungsanteile nicht mit großen Äquivalenzverhältnissen. Es zeigten sich signifi-

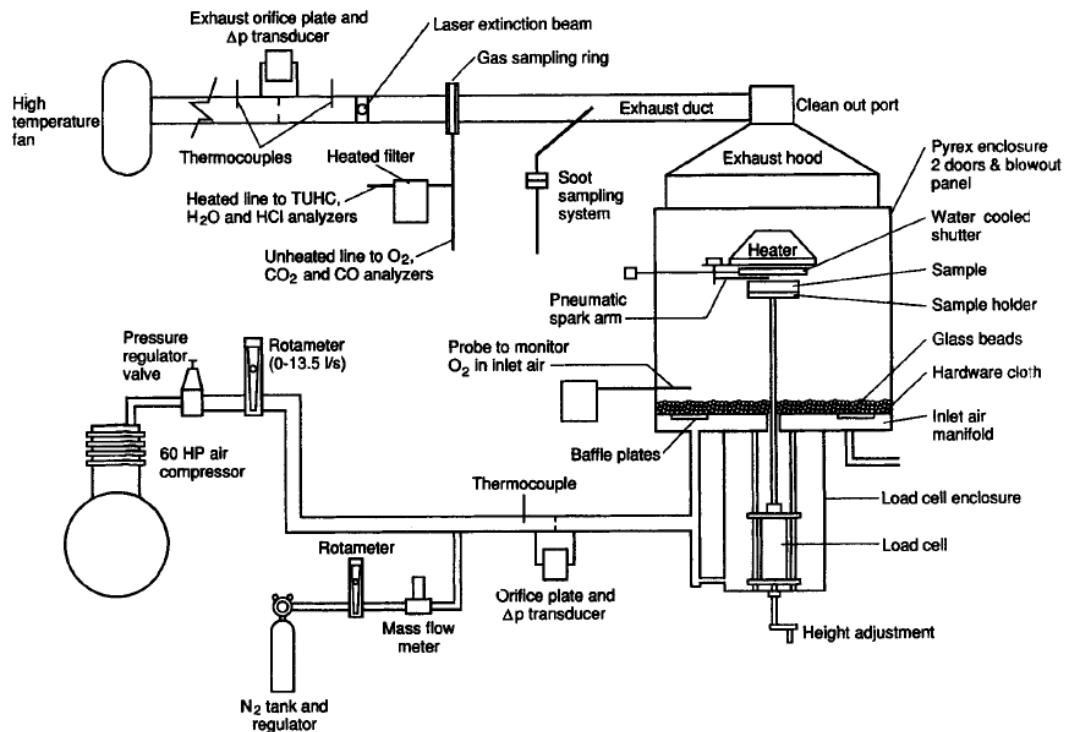


Abb. 2.8: Schematische Darstellung des NIST Controlled-atmosphere Cone Calorimeter; aus: [17]

kante Effekte des Sauerstoff-Volumenanteils auf Zündzeitpunkte und Maximalwerte der Massenverlust- bzw. Wärmefreisetzungsraten [153, Fig. 3a/Fig. 3b]. MULHOLLAND [153] schlussfolgerte, dass der CO-Yield in reduziertem Sauerstoffvolumenanteil im Controlled-atmosphere Cone Calorimeter maßgeblich von der Flammentemperatur abhängig ist.

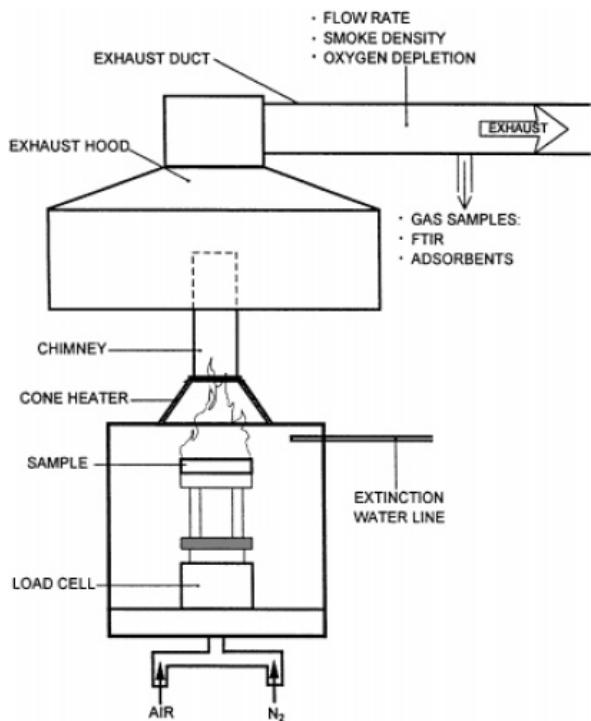
**NIST 2012 Controlled-atmosphere Cone Calorimeter** [20] Als Teil einer umfangreichen Vergleichsstudie über die Eignung dreier gängiger Brandmodelle rekonstruierte MARSH [20] am U.S. National Institute of Standards and Technology im Jahr 2012 das ursprüngliche NIST Controlled-atmosphere Cone Calorimeter.

Der CO-Yield stieg für Sofa-Materialien mit abnehmendem Sauerstoff-Volumenanteil von  $y_{CO} = 0,027 \text{ g/g}$  (21 Vol.% O<sub>2</sub>) über  $y_{CO} = 0,035 \text{ g/g}$  (18,0 Vol.% O<sub>2</sub>) auf  $y_{CO} = 0,044 \text{ g/g}$  (16 Vol.% O<sub>2</sub>) materialspezifisch an [20, Tab. 8/Fig. 5]. Er zeigt damit eine systematische Abhängigkeit und einen 1,6-fachen Anstieg. Allerdings lag er in seiner maximalen Ausprägung bei nur einem Viertel des erwarteten Vergleichswerts von  $y_{CO,uv} \approx 0,2 \text{ g/g}$  (BEYLER [81], Abb. 2.5; MULHOLLAND [111, 112]).

Aus dem Vergleich mit Ergebnissen aus realmaßstäblichen Versuchen [154, 155] identischer Brandstoffe schlussfolgerten MARSH und GANN [156], dass ein Controlled-atmosphere Cone Calorimeter ein „vielversprechendes Brandmodell“ für die Bestimmung von Eingabeparametern für Brandrisikoanalysen sei [156, S. xi bzw. S. 32] [157, Abstract]. Als vielversprechend wird der Controlled-atmosphere Cone Calorimeter-Ansatz in MARSH/GANNS Arbeiten insbesondere im Vergleich zum Steady-State-Tube Furnace (s. o.), zum U.S. R radiant Panel-Test und zur Rauchdichtekammer nach ISO 5659-2 [119] bewertet. [156–161].

**FTT Controlled-atmosphere Attachment** [162–165] Das Unternehmen Fire Testing Technology Ltd. (FTT; West Sussex, Vereinigtes Königreich) fertigte in den frühen 1990er Jahren eine freistehende Atmosphärenkammer (engl.: *Controlled-atmosphere Attachment*) als Ergänzung zu kommerziellen Cone Calorimetern-Angeboten. Anlass war ein Forschungsprojekt von MIKKOLA am Technischen Forschungszentrum VTT (finn: *Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus*) [162, 166].

Die Atmosphärenkammer mit ca. 40 cm Kantenlänge und einem Volumen von 65 l umschloss den Probenhalter mit Probe. Das Cone-Heizelement befand sich auf der Atmosphärenkammer. Ein Kammer-Abgasrohr (nicht näher spezifizierte Länge und Durchmesser; [162, S. 49]) sollte den Rückstrom von Laborluft in die Kammer verhindern [162]. Abgasrohr oder Atmosphärenkammer waren *nicht* dichtschließend mit der Abzugshaube des Cone Calorimeter verbunden (Abb. 2.9). Zur begrifflichen Abgrenzung zu Apparaturen, die gegen die Haube abdichten, wird dieser Aufbau im weiteren Verlauf als „*Offenes/Open* Controlled-atmosphere Cone Calorimeter“ (Open-CACC, oCACC) bezeichnet. Die Gasversorgung der Atmosphärenkammer wurde durch ein in einer Mischkammer vorgemischtes Gemisch aus Stickstoff und (Druck-)Luft durch



**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung des FTT Controlled-atmosphere Attachment im VTT *Open* Controlled-atmosphere Cone Calorimeter; aus: [163]

Rohreinführungen am Boden der Atmosphärenkammer realisiert. Der Frischgasvolumenstrom konnte zwischen  $\dot{V}_{\text{gas,c}} = 1,5 \text{l/s}$  und  $81 \text{l/s}$  ( $40\text{-}480 \text{l/min}$ ) reguliert werden [162].

MIKKOLA [162] veröffentlichte Messwerte für die Frischgas-Volumenströme  $3 \text{l/s}$  und  $6 \text{l/s}$  sowie für Frischgas-Sauerstoffkonzentrationen von  $21 \text{ Vol.\%}$  und  $18 \text{ Vol.\%}$ . Für Spanholz-Proben war ein Einfluss des Sauerstoffvolumenanteils auf den Verlauf der Wärmefreisetzungsraten ähnlich der Beobachtung von MULHOLLAND [153] festzustellen: Ein charakteristischer zweiter Maximalwert trat verzögert ein. Der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil reagierte gering bis inkonsistent auf unterschiedliche Sauerstoffvolumenanteile, jedoch signifikant auf Variation des Gasvolumenstroms. Er blieb um die Hälfte hinter dem Vergleichswert von  $y_{CO,uv} \approx 0,2 \text{ g/g}$  (BEYLER [81], Abb. 2.5; MULHOLLAND [111, 112]) zurück.

HIETANIEMI [163] berichtet von Flammenerscheinungen oberhalb des Kammer-Abgasrohrs [163, S. 17] [164, S. 173], die er als Verbrennungen außerhalb der eingestellten Atmosphäre interpretierte. Er schlug eine rechnerische Berücksichtigung zumindest bei der Angabe des Äquivalenzverhältnisses vor. HULL, der eine umfangreiche Übersicht der genutzten Brandmodelle verfasste [129, 132], begründet anhand HIETANIEMIS Beobachtungen die Nicht-Eignung des *Open* Controlled-atmosphere Cone Calorimeter für die labormaßstäbliche Bestimmung materialspezifischer Rauchkenngrößen.

Die Mehrzahl der seit 2010 veröffentlichten Arbeiten realisierten ein Open Con-

trolled-atmosphere Cone Calorimeter auf Basis des FTT Controlled-atmosphere Attachment. Laut Herstellerangaben wurden seit 1993 rund 30 Exemplare weltweit an Kunden geliefert [166]. Einige Arbeiten berichteten über Modifikationen und setzten sich mit Fragen auseinander, die aus HIETANIEMIS Beobachtung folgten.

Wesentliche Erkenntnisse zu deren Beantwortung trugen MARQUIS sowie FOURNEAU bei:

MARQUIS untersuchte den Einfluss unterschiedlicher Längen und Materialien eines Kammer-Abgasrohrs zur Vermeidung von Nachverbrennungen und schlug schließlich die Nutzung eines 60 cm langen Rohres in Anlehnung an ISO 13927:2015-04 [167] vor [168].

FOURNEAU zeigte den Einfluss von Undichtigkeiten der Kammerbauteile sowie von Rückströmungen am Ende des Kammer-Abgasrohrs bei begrenzten Frischgas-Volumenströmen auf [169–171].

### 2.2.5.1 Zusammenfassung

Aus den vorangegangenen Darstellungen ergibt sich der Stand der Wissenschaft über die Eignung des Controlled-atmosphere Cone Calorimeter-Brandmodells zur experimentellen Ermittlung energetischer und stofflicher Materialpotenziale entlang relevanter Brandphasen.

Das Brandmodell scheint grundsätzlich die Möglichkeit zu bieten, die Brandraumbedingungen eines natürlichen Brandes über alle idealisierten Brandphasen hinweg abzubilden. Dies schließt die Ventilationsbedingungen ein. Die Genauigkeit der Messergebnisse aus zwei unterschiedlichen Konfigurationen des Controlled-atmosphere Cone Calorimeter variiert. Die Vielzahl der für Forschungsarbeiten verwendeten Apparaturen, bekannte apparative Einflüsse sowie präsentierte Lösungen zu deren Interpretation erschweren den Vergleich der Ergebnisse. Aussagen zur Genauigkeit des Brandmodells sind nicht gesichert möglich. Es bedarf der Benennung belegter Erkenntnisse, der Beantwortung offener Fragen, Gewichtung relevanter Aspekte und der Überführung in den Stand der Technik.

# 3 Experimentelle Untersuchungen

Experimentelle Daten aus Brandversuchen mit Standard-Cone Calorimetern, dem NIST 2012 *Closed* Controlled-atmosphere Cone Calorimeter und zwei Realisierungen eines *Open* Controlled-atmosphere Cone Calorimeter mittels des FTT Controlled-atmosphere Attachment werden analysiert. Der Einfluss der Höhe des Sauerstoffangebots auf die Wärmefreisetzung und Brandrauchzusammensetzung wird untersucht. Dazu werden der Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil und der Frischgas-Volumenstrom systematisch variiert. Die Einflüsse werden gegenüber Artefakten der Atmosphärenkammern abgegrenzt.

## 3.1 Vorüberlegungen

### 3.1.1 Probenmaterial

In allen Brandversuchen wurden Proben des gleichen Materials – teils aus unterschiedlichen Produktionschargen – verwendet. Die Auswahl der Materialien ergab sich aus der Verfügbarkeit von Literaturwerten für Vergleichsbetrachtungen, der Genauigkeit der Bestimmung des stöchiometrischen Luftbedarfs, den Interpretationsmöglichkeiten von Versuchsbeobachtungen und bekannter Wiederhol- bzw. Reproduzierbarkeit von Messergebnissen in Cone Calorimeter-Versuchen.

**Tab. 3.1:** Ausgewählte Eigenschaften verwendeter Probenmaterialien

Probenmaterial	Summenformel	$r_{O_2, \text{stö.}}$ in gO <sub>2</sub> /gFuel	$r_{\text{air}, \text{stö.}}$ in ga <sub>ir</sub> /gFuel	$\Delta H_c^a$ in kJ/gFuel	$\Delta H_c / r_{O_2}$ in kJ/gO <sub>2</sub>
PMMA	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,92 <sup>b</sup>	8,29	24,9 <sup>c</sup>	12,984 <sup>c</sup>
Spanplatte	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> <sup>d</sup>	1,18 <sup>b</sup>	5,11	16,86	14,24
	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>9</sub> N <sup>e</sup>	1,37 <sup>b</sup>	5,92	18,41	13,44
n-Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	3,51	15,18	44,6 <sup>f</sup>	12,697

<sup>a</sup> als Heizwert

<sup>b</sup> Vgl. [58, Tab. 36.11];  $\Psi_{O, \text{Wood}} = 1,21 \text{ gCO/gFuel}$  bis  $1,35 \text{ gCO/gFuel}$

<sup>c</sup> siehe auch: [44, Tab. 27.2], [46, Tab. 2]

<sup>d</sup> Schätzwerte für Kiefer (engl.: *Pine*) [58, Tab. 36.11]

<sup>e</sup> Gem. Elementaranalyse für die Charge *Span05* [172]

<sup>f</sup> aus: [58, S. 1187]

**Polymethylmethacrylat** Polymethylmethacrylat (PMMA) (Acrylglas; Handelsname z. B. „Plexiglas®“, Fa. Röhm GmbH/Evonik Gruppe) ist ein synthetischer, glasartiger thermoplastischer Kunststoff, der nach einem gut charakterisierbaren Zerset-

zungsprozess flammend verbrennt. Seine chemische Summenformel lautet C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Schwarzes PMMA wird als Referenzmaterial zur Kalibrierung des Standard Cone Calorimeter verwendet. Materialkennwerte und Daten aus Brandversuchen unter unterschiedlichen Brand- und Zersetzungsbereichsbedingungen sind literaturbekannt [58, 59, 142, 173–175]. PMMA ist unter Standardbedingungen fest.

In vorliegender Arbeit wurde „PLEXIGLAS® GS, Schwarz 9H01“ der Firma Röhm GmbH, Darmstadt, Deutschland (ca. 20 mm Stärke; Chargenbezeichnung *PMMA05*) und „ACRYLITE® FF Acrylic Sheet“ der Evonik CYRO LLC, Parsippany, NJ, USA (ca. 12 mm Stärke; Chargenbezeichnung *PMMA02/04*) verwendet. Zudem wurde ein durch den Gerätehersteller FTT zur Verfügung gestelltes PMMA mit Qualifizierungszertifikat zu Kalibrierroutinen eingesetzt (ca. 18 mm Stärke, Typ und Hersteller unbekannt; Chargenbezeichnung *PMMA01* bzw. *PMMA06*).

**Spanholz** Spanholz ist ein Holzschichtmaterial, das aus getrockneten und beleimten Holzspänen durch Heißpressung industriell hergestellt wird. Es ist Bestandteil typischer Einrichtungsgegenstände in Deutschland und stellt einen Großteil der Brandlast in Wohnzimmern dar [41, 176]. Eine chemische Summenformel kann in Annäherung an die Bestandteile des natürlichen Holz und basierend auf einer Elementaranalyse zu C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>9</sub>N geschätzt werden [172]. Spanholz wurde als Versuchsmaterial in Rundversuchen zum Cone Calorimeter verwendet [177]. Spanholz ist unter Standardbedingungen fest.

In vorliegender Arbeit wurde „Rohspan, MK-Möbelplatte kaschierfähig“ der Firma Glunz AG, Nettgau, Deutschland mit erklärter Übereinstimmung mit DIN EN 312:2010-12 [178] in ca. 16 mm Stärke verwendet (Chargenbezeichnung *Span03*).

**Heptan** Heptan ist ein kettenförmiger Kohlenwasserstoff aus der Gruppe der Alkane. Seine Summenformel lautet C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>. Heptan ist unter Standardbedingungen flüssig. Es wird im Single Burning Item-Test (SBI) nach EN 13823 [117] zu Kalibrierzwecken eingesetzt. Materialkennwerte und Daten sind literaturbekannt [93, 171].

In vorliegender Arbeit wurde „n-Heptan, 95%ig“ der BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland verwendet.

### 3.1.2 Versuchsdurchführung

**Probenpräparation und Probenhalter** Feste Proben wurden vor Brandversuchen in klimatisierten Räumen oder Schränken im Normklima 23/50 (Raumtemperatur: (23,0 ± 0,5) °C, relative Luftfeuchte: (50,0 ± 1,5) %) gemäß DIN 50014:2018-08 [179] bis zur Massekonstanz nicht weniger als zwei Tage aufbewahrt und in geringen Stückzahlen an Versuchstagen mehrmals entnommen.

Die Probenpräparation erfolgte in Anlehnung an die Vorgaben der ISO 5660-1 [51] bzw. des NIST Cone Calorimeter-Handbuchs [148]. Der optionale Probenrahmen (engl.: *Edge/Retainer Frame* [51, 147]) wurde grundsätzlich nicht genutzt.

Spanholz-Probekörper ( $L \times B \times H$   $(100 \pm 1) \text{ mm} \times (100 \pm 1) \text{ mm} \times (16,0 \pm 0,1) \text{ mm}$ ) wurden formfolgend in Schalen aus Aluminiumfolie (Stärke: ca. 0,03 mm) eingeschlagen, so dass die Flächen der vier seitlichen Kanten und die Unterseite vollständig bedeckt waren (vgl. ISO 5660-1 [51] und [180]). Die Oberseite verblieb unbedeckt.

Die seitlichen Kanten von PMMA-Probenkörpern ( $L \times B \times H$   $(100 \pm 1) \text{ mm} \times (100 \pm 1) \text{ mm} \times (20,0 \pm 0,3) \text{ mm}$  bzw.  $(12,0 \pm 0,1) \text{ mm}$  und teilweise  $L \times B \times H$   $(70,90 \pm 0,05) \text{ mm} \times (70,90 \pm 0,05) \text{ mm} \times (12,0 \pm 0,1) \text{ mm}$ ) wurden mit handelsüblichem Bastelkarton und -kleber (Stärke: ca. 1,3 mm bzw. 0,5 mm) beklebt, um seitliches Abbrennen der Proben zu verhindern (vgl. [148]). Die Ober- und Unterseite verblieben unbedeckt.

Spanholz und PMMA wurden als Feststoffproben zusammen mit einer Lage Glasfaserwolle als Probenunterlage auf den Standard-Probenhalter aufgelegt. *n*-Heptan ( $(50,0 \pm 0,2) \text{ g}$  in  $(50,0 \pm 0,2) \text{ g}$  *Aqua dest.*) wurde als Flüssigkeit ohne Aluminiumschale in den Standard-Probenhalter eingegeben (ca. 10 mm Flüssigkeitshöhe) (Anhang B.1).

**Messtechnik** Gerätekalibrierung und -bedienung erfolgte an jedem Versuchstag bzw. regelmäßig gemäß den Vorgaben der Gerätehersteller und in Anlehnung an ISO 5660-1 [51].

Zur Gasanalyse kam ungeachtet unterschiedlicher verwendeter Cone Calorimeter ein Gasanalysator vom Typ *SERVOPRO 4100 Gas Purity Analyser* des Herstellers Servomex Group Limited zum Einsatz. Die Messung des Sauerstoff-Volumenanteils erfolgte in seiner paramagnetischen Zelle im Messbereich 0 bis 25 Vol.%  $\pm 0,01$  Vol.%. Die Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxid-Volumenanteile wurden in jeweils einer nichtdispersiven Infrarotzelle gemessen (NDIR; CO: 0-1 Vol.%  $\pm 0,01$  Vol.%; CO<sub>2</sub>: 0-10 Vol.%  $\pm 0,1$  Vol.%). Eines der verwendeten Cone Calorimeter nutzte für die CO/CO<sub>2</sub>-Konzentrationsmessung einen separaten NDIR-Analysator des Modells *ULTRAMAT 23* der Firma Siemens AG (CO: 0-1 Vol.%  $\pm 0,01$  Vol.%; CO<sub>2</sub>: 0-10 Vol.%  $\pm 0,1$  Vol.%).

Temperaturmessungen erfolgten mit Thermoelementen des *Typ K* (Nickel-Chrom/Nickel-Aluminium Thermopaar; Messbereich:  $-270^\circ\text{C}$  bis  $1370^\circ\text{C} \pm 2,5^\circ\text{C}$ ). Die Messwerte wurden durch Datenschreiber des Model *TC-08* aus dem Hause Pico Technology oder des Model *GX20* der Yokogawa Electric Corporation aufgezeichnet.

Differenzdrücke über der Messblende im Abzugsrohr wurden mittels Differenzdruckmessumformer (Typ *Model 267*, Hersteller Setra Systems, Inc., Messbereich: 0-500 Pa  $\pm 1,25$  Pa) gemessen und mittels Datenschreiber erfasst. Die Drehzahlsteuerung des Abluftventilators erfolgte frequenzbasiert und war im Bereich 0 g/s bis 50 g/s mit einer Auflösung von  $\pm 0,1$  g/s einstellbar. Die Drehzahl des Ventilators wurde an jedem Versuchstag eingestellt. Die Blendenkonstante *C* wurde nach jeder Änderung der Drehzahleinstellung gemäß Kalibrierverfahren nach ISO 5660-1 [51] experimentell bestimmt. Der Abluftvolumenstrom war damit in Näherung als volumenkonstant anzunehmen.

Die Masse der Brandstoffprobe wurde mittels Wägezelle (Messprinzip: Dehnungsmessstreifen) kontinuierlich erfasst und mittels kalibriertem Spannungssignal an einen Datenschreiber übergeben. Der Messbereich war  $0\text{--}1000\text{ g} \pm 0,1\text{ g}$ .

**Wiederholungsversuche** Die nachfolgend berichteten Daten stammen grundsätzlich aus mindestens zwei, in der Regel aus drei Wiederholungsmessungen. Wo nicht abweichend gekennzeichnet, werden Daten als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung oder Konfidenzintervall der zwei bzw. drei Messungen angegeben.

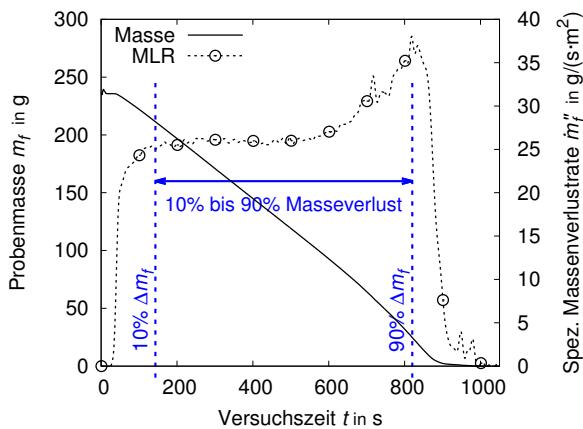
**Datenerfassung, -aufbereitung und -darstellung** Die Erfassung und Dokumentation von Messdaten erfolgte jeweils mit kommerziellen Messgeräten und Datenschreibern sowie selbst entwickelter Software auf Basis von Visual Basics. Die Aufbereitung von Messdaten und die Berechnung resultierender Brandkenngrößen erfolgte mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms Excel® mit Visual Basics for Applications (VBA) aus dem Microsoft® Office-Paket. Einzelheiten werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

Die Berücksichtigung von Gastransportzeiten erfolgte durch rechnerische Synchronisation mit experimentell ermittelten, gerätespezifisch festgelegten Verzögerungszeiten. Zur Bestimmung wurde ein gegenüber ISO 5660-1 [51] modifiziertes Rechtecksignal-Verfahren mit einem Methanbrenner angewendet.

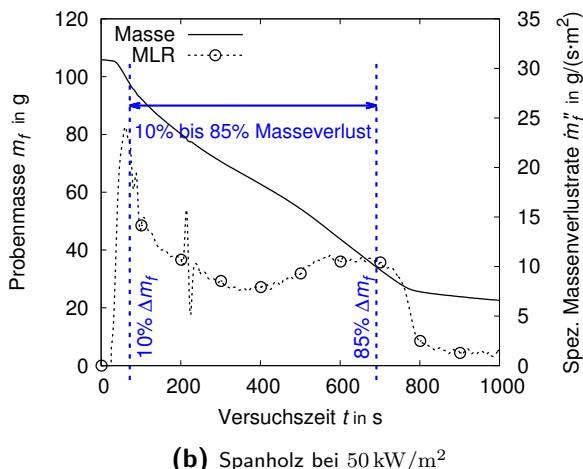
Die Massenverlustrate (MLR, *in Näherung:  $\dot{m}_f$* ) von Proben in Brandversuchen wurde aus mittels Polynomapproximation geglätteten Messdaten der Wägezelle mathematisch abgeleitet. Das nach SAVITZKY und GOLAY [181] benannte Glättungs- und Ableitungsverfahren schlug STAGGS [182] für die Anwendung auf Wägezelldaten aus Cone Calorimeter-Versuchen vor. [183–185]

Wo im weiteren Verlauf aus Zeitreihenmessungen Einzelwertangaben getätigten werden, sind dies integrale Werte oder arithmetische Mittelwerte eines Betrachtungszeitraums. Der Betrachtungszeitraum ist die Hauptbrandphase im Laborversuch. Sie korreliert in Näherung mit der Zeitspanne des 10 %- bis 90 %-igen (PMMA, Heptan) bzw. 10 %- bis 85 %-igen (Spanholz) Massenverlusts der Brandstoffprobe in Anlehnung an das Verfahren gemäß ISO 5660-1 [51] (Abb. 3.1). Aus dem Verfahren ergibt sich der Startpunkt des Betrachtungszeitraums als der Zeitpunkt, an dem die Brandstoffprobe 10 % des Gesamtmasseverlusts des Versuchs erfahren hat. Der Endpunkt des Betrachtungszeitraums ergibt sich analog als Zeitpunkt, an dem die Probenmasse 90 % (PMMA, Heptan) bzw. 85 % (Spanholz) des Gesamtmasseverlusts erfahren hat. Durch diese Eingrenzung wird erreicht, dass Zündphänomene und Abklingphänomene die Einzelwert-Ergebnisse nicht beeinflussen. Für Spanholz wurde der Betrachtungszeitraum mit 85 %-igem Endpunkt kürzer gewählt, um die Wärme- und Rauchfreisetzung des Nachglühens der Probe (Char-Oxidation) zuverlässig aus den Ergebnisdaten auszuschließen (vgl. Abschn. 3.2.1).

Als Maß für die Veränderung von Brandkenngrößen durch den Einfluss unterschiedlicher apparativer Parametereinstellungen werden Änderungsfaktoren  $\omega_i$  ausgewie-



(a) Polymethylmethacrylat (PMMA) bei 50 kW/m<sup>2</sup>



**Abb. 3.1:** Exemplarische Festlegung des Betrachtungszeitraums für die Auswertung von Einzelwertangaben aus Zeitreihenmessungen von PMMA- und Spanholz-Brandversuchen

sen. Sie beschreiben das Verhältnis eines Größenwerts aus gegebenen Einstellungen und des Größenwerts aus einer Referenzeinstellung  $i$ , z.B.

$$\omega_{20,95} = f(x)/f(x)_{20,95 \text{ Vol.\%}}. \quad (3.1)$$

## 3.2 Standard-Cone Calorimeter

Brandversuche in Standard-Cone Calorimetern wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin (Hersteller: Fire Testing Technology Ltd.), am National Institute of Standards and Technology (NIST) in Gaithersburg, MD, Vereinigte Staaten von Amerika (Hersteller: Eigenbau) und in einem privatwirtschaftlichen Labor für Brandschutztechnik (LAB) in Deutschland (Hersteller: Fire

Testing Technology Ltd.) durchgeführt. Der Ablauf war ISO 5660-1 [51] entlehnt. Es fanden Kombinationen der Versuchspараметer aus Tabelle 3.2 Anwendung:

**Tab. 3.2:** Versuchspараметer für Brandversuche im Standard Cone Calorimeter

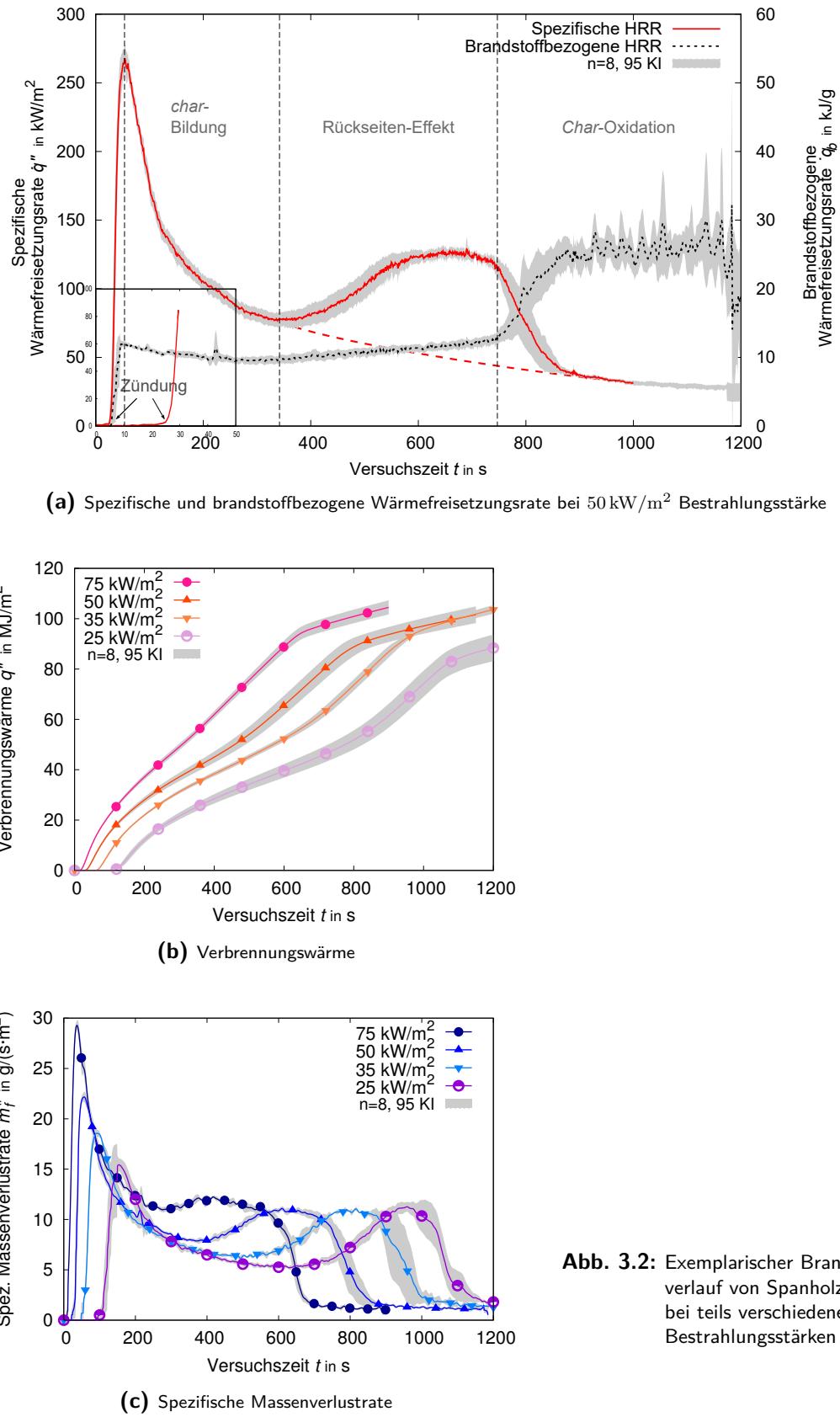
Parameter	Ausprägung
<b>Probenmaterial</b>	Spanholz (Span03), PMMA (PMMA02/04, PMMA03, PMMA05), Heptan (Heptan03)
<b>Bestrahlungsstärke</b>	keine (bei <i>n</i> -Heptan), 25 kW/m <sup>2</sup> , 35 kW/m <sup>2</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup> , 75 kW/m <sup>2</sup>
<b>Frischgas-Sauerstoffkonz.</b>	Laborluft ca. 20,95 Vol.%O <sub>2</sub>
<b>Frischgas-Volumenstrom</b>	nicht zutreffend, offener Aufbau
<b>Abzugsvolumenstrom</b>	12 l/s, 24 l/s

### 3.2.1 Brandcharakteristik Spanholz

Flammende Verbrennungen der Spanholzproben folgen einem für verkohlende Brandstoffe typischen Verlauf [186–191]. Die Zeitverläufe ausgewählter Brandkenngrößen aus Versuchen mit Spanholz bei atmosphärischer Frischgaszusammensetzung (Luft) und unterschiedlichen Bestrahlungsstärken zeigt Abb. 3.2. Der Brandverlauf ist in vier Abschnitte unterteilbar: Pyrolyse und Zündung, *Char*-Bildung, Rückseiteneffekt und *Char*-Oxidation (Abb. 3.2a).

Nach Entzündung der Probenoberfläche steigt die spezifische Wärmefreisetzungsr率e sprunghaft an (Abb. 3.2a). Sie fällt anschließend kontinuierlich ab, wenn die Bildung der isolierenden Holzkohleschicht (*Char*) einsetzt. Die Pyrolysezone schreitet unterdessen in den Brandstoff voran. Mit anwachsender Holzkohleschicht nimmt der Brandgasstrom an der Probenoberfläche ab und mit ihm die Wärmefreisetzungsr率e (Abb. 3.2c, Massenverlustrate; Isolationswirkung und Diffusionssperrschicht, vgl. Abschn. 2.1.1). Mit Unterschreiten eines kritischen Werts des Brandgasstroms erlischt die Flamme eines Holzbrandes (rote Strich-Strich Linie in Abb. 3.2a). Als Rückstand bleibt Holzkohle zurück. Sie oxidiert flammlos weiter (Oberflächenfeststoffoxidation; Glutbrand, engl.: *Char*-Oxidation [188]). Die brandstoffbezogene Wärmefreisetzungsr率e steigt sprunghaft an, wenn die Reaktion des Lignin ( $\Delta h_c = 23,2\text{--}25,6 \text{ kJ/kg}$ ) gegenüber jener der Cellulose ( $\Delta h_c = 18,6 \text{ kJ/kg}$ ) während dieser Phase bestimmend wird [31].

In Cone Calorimeter-Versuchen stellt sich mit dem Rückseiteneffekt (engl.: *Backing Effect* [188]) jedoch eine Besonderheit ein, die vom natürlichen Verlauf eines Holzbrandes abweicht: Erreicht die Wärmefront die Unterseite der Probe, begrenzt die Glasfaserwolle den Wärmetransport zum Probenhalter. Wärme akkumuliert in der Probe, die Probentemperatur steigt an (engl.: *Thermal-, Heat Feedback* [190]). Die Zersetzungsr率e steigt an. Der Brandgasstrom  $m_f$  nimmt zu. Der Brand intensiviert sich. Sobald die Probenmasse pyrolysiert ist, fällt der Brandgasstrom ab. Die Flammen erlöschen und die o. g. *Char*-Oxidation wird prägend.

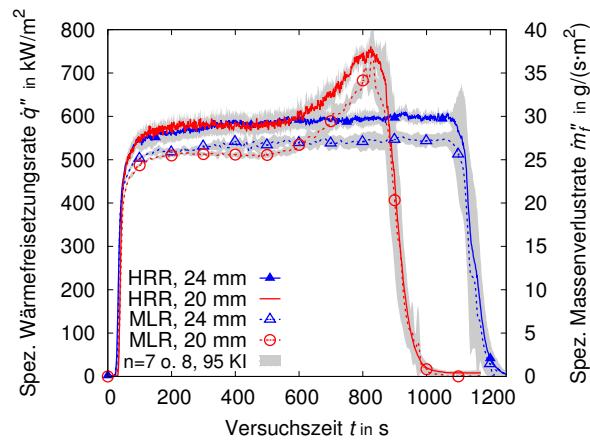


**Abb. 3.2:** Exemplarischer Brandverlauf von Spanholz bei teils verschiedenen Bestrahlungsstärken

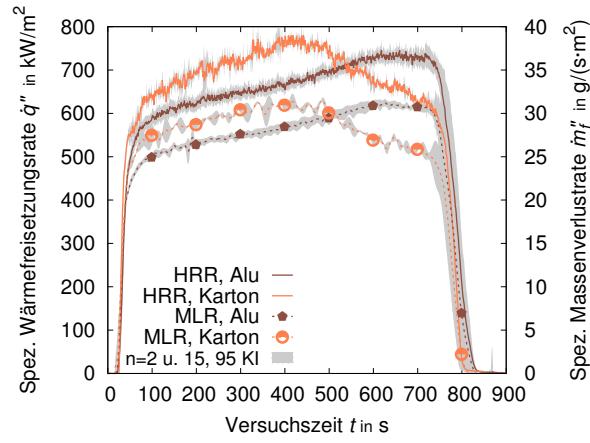
Abbildungen 3.2b und 3.2c deuten den Einfluss der Intensität der externen Wärmestrahlung an. Sie wirkt sich auf Zündzeitpunkt, Maximalwerte der Massenverlust- bzw. Abbrandrate und die Geschwindigkeit bzw. Dauer des Versuchsablaufs aus.

### 3.2.2 Brandcharakteristik PMMA

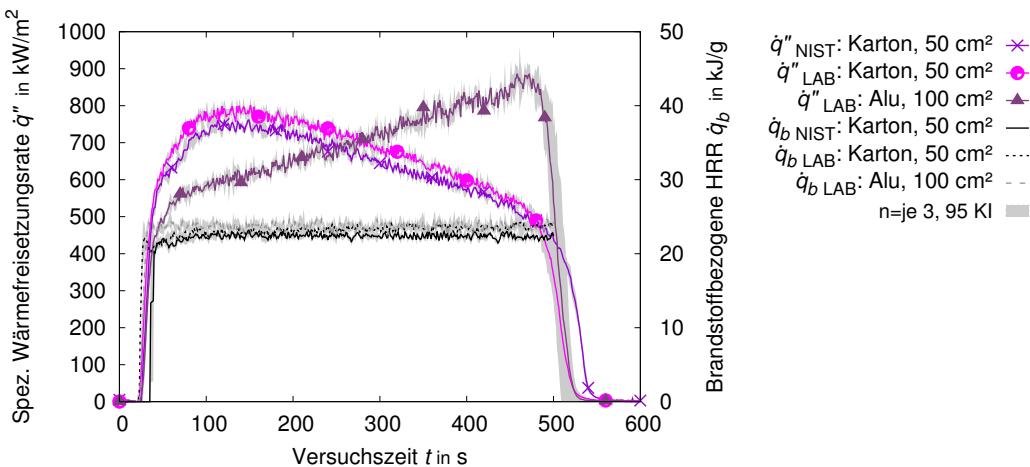
Das Polymethylmethacrylat (PMMA) erfährt ab ca. 220 °C Oberflächentemperatur thermische Zersetzung. Es entsteht flüssiger monomerer Methacrylsäuremethylester (Methylmethacrylat, MMA), der sich im Cone Calorimeter sofort entzündet (Flammpunkt: 10 °C). Die Pyrolysezone schreitet kontinuierlich in das Material voran. Es wird flüssig und verbrennt. Es entsteht eine quasi-stationäre Charakteristik des Brandverlaufs (vgl. Kurvenverlauf 24 mm dicker Proben [blau] auf Abb. 3.3a). Dies ist



(a) Einfluss der Probendicke: Wärmefreisetzungsraten- und Massenverlustraten von 20 mm dicken bzw. 24 mm dicken Proben mit 1,3 mm Kartonumrandung



**Abb. 3.3:** Exemplarischer Brandverlauf von Polymethylmethacrylat (PMMA) bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke



**Abb. 3.4:** Verlauf der spezifischen und brandstoffbezogenen Wärmefreisetzungsraten von unterschiedlich präparierten 12 mm dicken PMMA-Proben: Probe(n) mit (1)  $50 \text{ cm}^2$  Probenfläche und Umrandung aus 0,3 mm dickem (Bastel-)Karton in zwei unterschiedlichen Cone Calorimetern, (2)  $100 \text{ cm}^2$  Probenfläche und in Aluschale

typisch für nicht-verkohlende Materialien. Der quasi-stationäre Verlauf ist insbesondere dienlich, um aus Zeitreihen der Brandkenngrößen charakteristische Einzelwerte arithmetisch zu bestimmen.

Sobald die Wärmefront die Rückseite der Probe erreicht, wirkt auch bei PMMA der Rückseiteneffekt der wärmeisolierenden Glasfaser-Probenunterlage. Die Wärmeübertragung an den Probenhalter ist verlangsamt. Wärme akkumuliert in der Probe. In der Folge steigt die Probentemperatur, die Zersetzungsraten und der Brandgasstrom nehmen zu, die Wärmefreisetzungsraten folgt. Auch an (ungeschützten) Kantenflächen der Probe bildet sich Monomer und zündet. Die effektiv brennende Fläche nimmt zu. Die Wärmefreisetzungsraten folgt dem ansteigenden Stoffumsatz, wenn und solange ausreichend Sauerstoff für die flammende Gasphasenreaktion zur Verfügung steht (Abb. 3.3 und Abb. 3.4). [58, 175, 191]

### 3.2.3 Brandcharakteristik *n*-Heptan

Exemplarische Verläufe der Wärmefreisetzungsrates- und Massenverlustrate von *n*-Heptan-Bränden in Cone Calorimeter-Versuchen zeigt Abb. 3.5. Der Probenhalter erwärmt sich im Laufe eines Versuchs durch den Wärmestrom der Flammen (Hinweis: keine externe Wärmestrahlung durch das Cone-Heizelement bei Heptan-Versuchen). Der Wärmestrom von der Flüssigkeit zum Probenhalter nimmt ab. Die Reaktionstemperatur der Flüssigkeit steigt nach Erreichen der Siedetemperatur kontinuierlich an. Die Verdampfung beschleunigt sich, die Wärmefreisetzungsraten nimmt zu. [192]

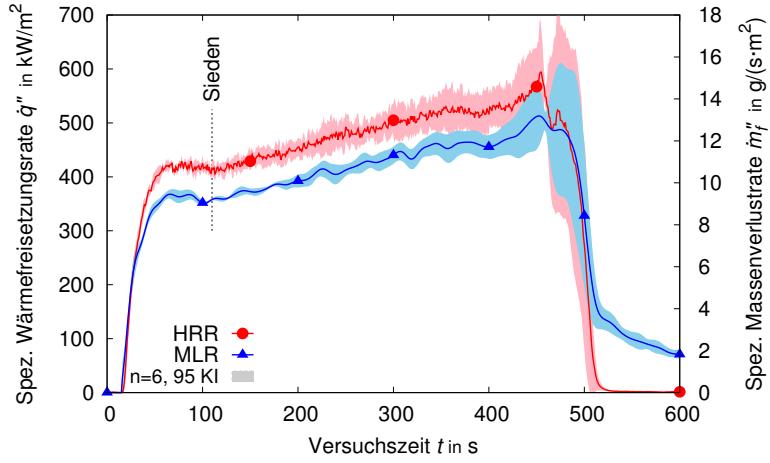


Abb. 3.5: Exemplarischer Brandverlauf von *n*-Heptan (ohne externe Wärmequelle)

### 3.3 Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

Ein *Closed* Controlled-atmosphere Cone Calorimeter (Closed-CACC, cCACC) wurde am NIST ausgehend von MARSHs [20] Rekonstruktion realisiert (vgl. Abschn. 2.2.5: NIST 2012 CACC). Der Aufbau wurde hinsichtlich der Gaszuführung optimiert und um Temperaturmessstellen ergänzt.

#### 3.3.1 Aufbau

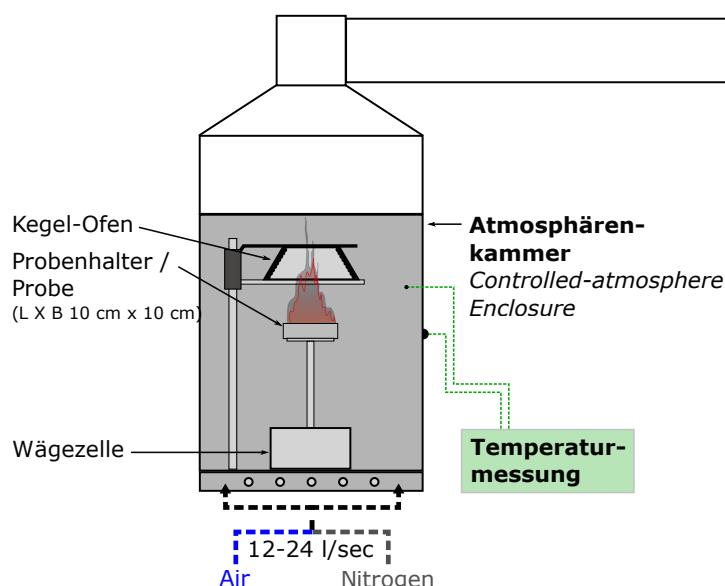
Schematische bzw. bildliche Darstellungen werden auf Abb. 3.6, 3.7 und B.7 gezeigt.

**Atmosphärenkammer** Die aus einer Aluminiumprofil-Polycarbonat-Konstruktion bestehende Atmosphärenkammer (engl.: *Controlled-atmosphere Enclosure*) maß  $B \times H \times T = 50,5 \text{ cm} \times 63 \text{ cm} \times 40,5 \text{ cm}$  mit einem Volumen von ca. 128,91 (Abb. 3.7c). Sie war ein Eigenbau, der in das Original-Cone Calorimeter von BABRAUSKAS [143] eingepasst worden war. Die Kammer umschloss das vorhandene Cone-Heizelement, die vorhandene Wägezelle, eine eigens konstruierte von außen bedienbare Wärmeschutzblende (nicht wassergekühlt) und einen Zündfunkengeber. Die 5 mm starken Polycarbonat-Wandscheiben wurden je vierseitig in 25 mm Aluminiumprofil-Rahmen eingespannt und mit Dichtungen auf Klemmung abgedichtet. Die so ausgebildeten vier Seitenteile waren jeweils gegen die Stirnflächen der Aluminiumprofile verschraubt und abgedichtet. Der Kubus war auf  $B \times H = 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  Vierkant-Hohlprofile aus Aluminium aufgesetzt. Die Hohlprofile dienten der Frischgas-Zufuhr in die Kammer. Die Innenflächen enthielten je fünf Bohrungen mit 23 mm Durchmesser. Dies war eine Modifikation gegenüber dem Aufbau von MARSH. In Vorversuchen waren Anzeichen hoher lokaler Strömungsgeschwindigkeiten in der Atmosphärenkammer beobachtet worden [193]. Die ursprünglichen Bohrungen in den Hohlprofilen wurden daher von 10 mm Durchmesser auf 23 mm geweitet (Abb. 3.7b). Hohe Strömungsgeschwindig-

### 3.3 Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

keiten waren mit diesem Aufbau nicht zu beobachten. Der Frischgasstrom durchströmte zudem ein auf die Hohlprofile aufgelegtes Lochblech (Abb. 3.7a). Zugang zum Kammerinneren gewährten an rechter und linker Wandseite je eine verschließbare Aussparung (ca. 25 cm × 25 cm) und eine ebenso große Türöffnung an der Front (Abb. 3.7c).

Die Atmosphärenkammer umrahmte die Standard-Abzugshaube des Cone Calorimeter (Außenmaß: L × B 40,5 mm × 40,5 mm). Sie war an drei Seiten verschraubt sowie mittels Dichtband gegen diese abgedichtet. An der vierten Seite der Abzugshaube stand die Atmosphärenkammer ca. 8,5 cm über. Der Spalt wurde zu Explosions-schutzzwecken mittels handelsüblicher Aluminiumfolie und Aluminiumklebeband als Berstfläche ausgebildet. Die Atmosphärenkammer war gegen die Abzugshaube umseitig abgedichtet (Abb. 3.6 und 3.7c). Ein regelmäßiger Eintritt von Laborraumluft war nicht zu erwarten. Die Volumenströme der Frischgaszufuhr und des Abzugsstroms wurden mit ca. +0,2 l/s aufeinander abgestimmt.

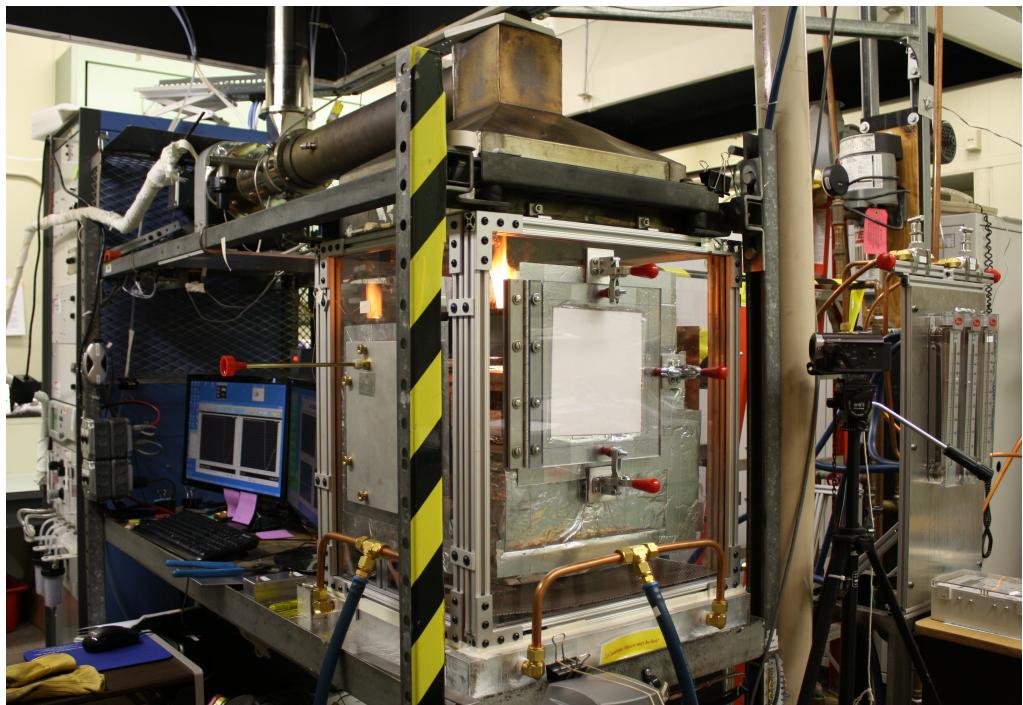


**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung des *Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter*: Atmosphärenkammer mit Verbindung zur Abzugshabe des Cone Calorimeter

**Gas- und Luftversorgung** Die Frischgasversorgung wurde mittels Flüssigstickstoff aus einem 160 l fassenden, fahrbaren Dewargefäß und (Gebäude-)Druckluft (5 bar bis 7 bar Überdruck; entfettet, getrocknet) bereit gestellt. Der jeweilige Gasvolumenstrom wurde mittels Schwebekörperrotameter (Durchfluss bis 1000 scfh ≈ 472 l/min; 2 Stk. für Druckluft, 1 Stk. für Stickstoff) eingeregelt und mittels Durchflusssmessung im Cone Calorimeter gemessen. Zur Einstellung der gewünschten Sauerstoffvolumenkonzentration wurden Druckluft und Stickstoff in geeignetem Volumenstromverhältnis in einer Mischkammer im Durchstrom kontinuierlich vorgemischt. Das Gasge-



(a) Wägezelle (links), Zündfunkengeber (Mitte oben) und Lochblech (Hintergrund, unten) zur Harmonisierung des Gaszustroms in Atmosphärenkammer  
 (b) Zuluft-Hohlprofile ohne Atmosphärenkammer: Schlauch- und Rohranschlüsse von Mischkammer kommend, Bohrungen an den Innenflächen



(c) Closed Controlled-atmosphere Calorimeter: Überblick; gegen die Abzugshaube abgedichtete Atmosphärenkammer im Original NIST Cone Calorimeter, Gaszufuhr-Schwebekörperrotameter (rechter Bildrand)

**Abb. 3.7:** Bilder des NIST Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter: Atmosphärenkammer mit geschlossener Verbindung zur Abzugshaube und Details der Gas-/Luftversorgung

misch wurde über vier 13 mm Schläuche in die o.g. Zuluft-Hohlprofile geleitet (Abb. 3.7b). Die Messung der Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration in der Kammer erfolgte indirekt an der Standard-Probenahmestelle im Abzugsrohr.

**Zusätzliche Messtechnik** An der Rückwand der Atmosphärenkammer wurden in ca. 35 cm Höhe horizontal mittig mittels gesonderter Gaspumpe 20 l/min Gasgemisch

aus der Kammer entnommen. Um die Gastemperatur in der Atmosphärenkammer zu schätzen, wurde das Gasgemisch über ein 1,5 mm Mantelthermoelement geführt und wieder zurück in die Kammer geleitet.

### 3.3.2 Durchführung

Abweichend von der üblichen Probengröße in Cone Calorimeter-Versuchen ( $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}; A_p = 100\text{ cm}^2$ ) wurde die Fläche von PMMA-Proben halbiert ( $A_p = 50\text{ cm}^2$ ;  $7,09\text{ cm} \times 7,09\text{ cm}$ ), um die thermische Belastung der Atmosphärenkammer-Bauteile zu begrenzen. Vorversuche boten dazu Anlass [193].

Es fanden Kombinationen der Versuchspараметer aus Tab. 3.3 Anwendung. Der Versuchsablauf war ISO 5660-1 [51] entlehnt. Vor Aufzeichnung der Sauerstoff-/Kohlenstoffdioxid-Referenzkonzentration  $X_{O_2}^0, X_{CO_2}^0$  (Grundlinie; engl.: *Baseline*) wurde die Atmosphärenkammer mit dem Gasgemisch gewünschter Sauerstoffkonzentration gespült. Der Gasvolumenstrom wurde auf den kalibrierten Abzugsvolumenstrom des Ventilators eingeregelt. Die Grundlinie wurde bei stabiler Einstellung der Frischgaszufuhr aufgenommen. Anschließend wurde die Wärmeschutzblende geschlossen, die Probe eingelegt und der Brandversuch nach Ablauf einer 90-sekündigen Stabilisierungszeit durch Öffnen der Wärmeschutzblende gestartet.

**Tab. 3.3:** Versuchsparameter für Brandversuche im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

Parameter	Ausprägung
Probenmaterial	Spanholz (Span03), PMMA (PMMA02/04)
Bestrahlungsstärke	$25\text{ kW/m}^2, 50\text{ kW/m}^2$
Frischgas-Sauerstoffkonz.	15 %, 16 %, 17 %, 18 %, 19 % und 20 Vol.%, ca. 20,95 Vol.% <sup>a</sup>
Frischgas-Volumenstrom	12 l/s, 24 l/s
Abzugsvolumenstrom	abgestimmt auf Frischgas-Volumenstrom

<sup>a</sup> Kompressor-Druckluft ohne Stickstoffzugabe

### 3.3.3 Größenberechnung

**Wärmefreisetzungsraten (OC)** In Anwendung der Sauerstoffverbrauchsmethode (s. Abschn. 2.1.3.1) berechnet sich die Wärmefreisetzungsraten im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter ausgehend von den Berechnungsgleichungen nach JANSSENS [49, 50] zu

$$\dot{q} = \left[ E\phi - (E_{CO} - E) \frac{1-\phi}{2} \frac{X_{CO}^A}{X_{O_2}^A} \right] \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi(\alpha - 1)} \frac{M_{O_2}}{M_a} (1 - X_{H_2O}^0) X_{O_2}^{A^0} \quad (3.2)$$

$$\phi = \frac{X_{O_2}^{A^0} (1 - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) - X_{O_2}^A (1 - X_{CO_2}^{A^0})}{(1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) X_{O_2}^{A^0}}. \quad (3.3)$$

Für die Referenzwerte der Sauerstoff- und -Kohlenstoffdioxidvolumenkonzentration gilt die Annahme, sie blieben während eines Brandversuchs unverändert. Dies ist zutreffend, solange die Frischgasvolumenströme und -temperaturen konstant sind. Die Referenzkonzentrationen weichen in Abhängigkeit der Einstellungen zu den Versuchsbedingungen vom Wert atmosphärischer Bedingungen  $X_{O_2} \approx 20,95 \text{ Vol.\%}$ ;  $X_{CO_2} \approx 410 \text{ ppm}$  (Jahresmittelwert 2019 [194]) ab.

**Wärmefreisetzungsraten (CDG)** Die Wärmefreisetzungsraten aus der Anwendung der Kohlenoxidbildungsmethode (s. Abschn. 2.1.3.1) berechnet sich im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter mit dem Sauerstoffverbrauchsfaktor  $\phi$  aus Gl. (3.3) zu [44]

$$\begin{aligned}\dot{q} = & \left[ E_{CO_2} \cdot \frac{X_{CO_2}^A (1 - X_{O_2}^{A^0}) - X_{CO_2}^{A^0} (1 - X_{O_2}^A - X_{CO}^A)}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \frac{M_{CO_2}}{M_a} \right. \\ & \left. + E_{CO} \cdot \frac{X_{CO}^A (1 - X_{O_2}^{A^0} - X_{CO_2}^{A^0})}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \frac{M_{CO}}{M_a} \right] \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi(\alpha - 1)} (1 - X_{H_2O}^0). \quad (3.4)\end{aligned}$$

**Entstehungsanteile** Entstehungsanteile  $y_i$  ergeben sich aus der Bildungsrate  $\dot{g}_i$  und der Abbrandrate (vgl. Abschn. 2.1.3.6). Der Kohlenstoffmonoxid-Massenstrom folgt aus Gl. (2.14) und ergibt sich im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter aus dem etablierten Massenbilanzmodell. Für den CO-Yield ergibt sich exemplarisch:

$$y_{CO} = \frac{\dot{g}_{CO}}{\dot{m}_f} \quad (3.5a)$$

$$= \frac{X_{CO}^A (1 - X_{O_2}^{A^0} - X_{CO_2}^{A^0})}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi(\alpha - 1)} \frac{M_{CO}}{M_a} (1 - X_{H_2O}^0) \cdot (\dot{m}_f)^{-1}. \quad (3.5b)$$

Analoge Berechnungsgleichungen gelten auch für Bildungs- bzw. Verbrauchsgraten sowie Entstehungsanteile anderer Gaskomponenten im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter.

**Äquivalenzverhältnis** Das globale Äquivalenzverhältnis ergibt sich im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter gemäß Abschnitt 2.1.3.9 aus dem Frischgas-Sauerstoffmassenstrom  $\dot{m}_{O_2,c}$ , der der Atmosphärenkammer zuströmt, zu

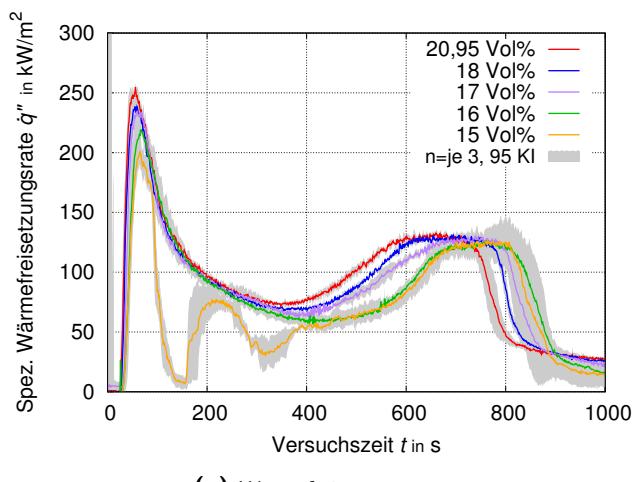
$$\phi_g = r_{O_2,\text{stö}} \cdot \left( \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{O_2,c}} \right)_{\text{akt}}. \quad (3.6a)$$

### 3.3.4 Ergebnisse

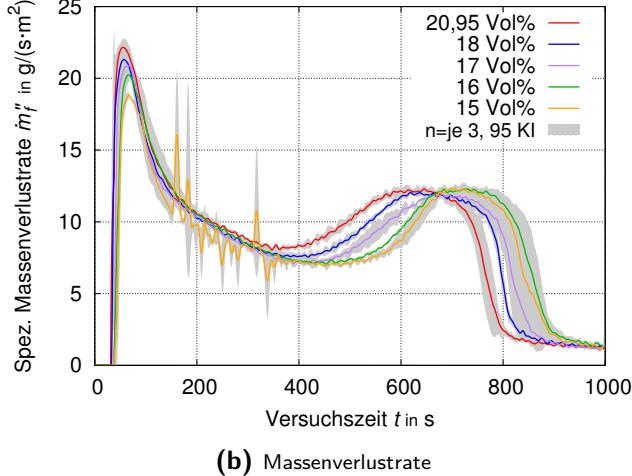
#### 3.3.4.1 Brennen in reduziertem Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil

Den Einfluss des Frischgas-Sauerstoffvolumenanteils der Verbrennungsatmosphäre auf die Verläufe ausgewählter Brandkenngrößen im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter stellen Abb. 3.8 für Spanholz und Abb. 3.9 für PMMA dar. Es sind jeweils Berechnungsdaten über der Versuchszeit aufgetragen. Tabellen 3.4 (Spanholz) und 3.5 (PMMA) listen Einzelwertangaben ausgewählter Größen für die Hauptbrandphasen der Versuche auf (vgl. Abschn. 3.1.2/Abb. 3.1: Zeitraum des 10 %- bis 90 %-igen bzw. 10 %- bis 85 %-igen Massenverlusts der Probe). Zudem weisen die Tabellen Änderungsfaktoren  $\omega_{20,95}$  für die Einzelwerte gegenüber Bezugswerten aus 20,95 Vol.% Sauerstoffkonzentration aus (grau hinterlegte Spalten).

Die Verläufe der Wärmefreisetzungsraten von Spanholz-Bränden gemäß Abb. 3.8a zeigen, dass bei Versuchen in reduziertem Sauerstoffvolumenanteil der initiale Anstieg zum ersten Maximalwert systematisch geringer ausfällt. Der Betrag des Maximal-

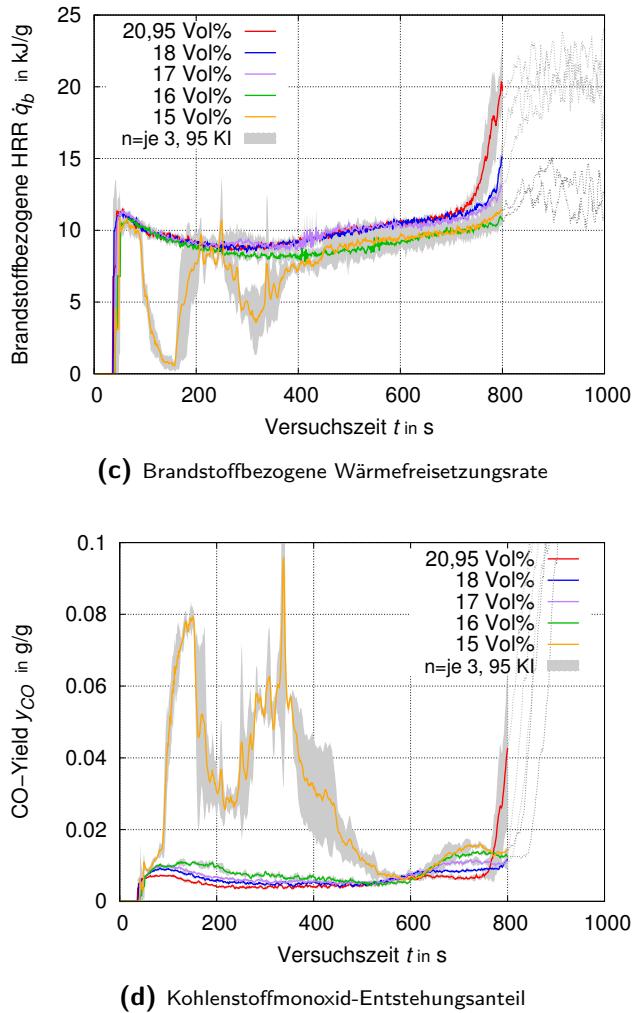


(a) Wärmefreisetzungsrate



**Abb. 3.8:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von Spanholz:

Verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und  $121/\text{s}$  Frischgas- und Abzugsvolumenstrom



**Abb. 3.8: Fortsetzung:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von Spanholz:  
Verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und  $121/\text{s}$  Frischgas- und Abzugsvolumenstrom

werts erreicht bei reduzierten Sauerstoffvolumenkonzentrationen systematisch niedrigere Werte. Nach dem ersten Maximalwert erfolgt der Abfall der Wärmefreisetzung unabhängig von der eingestellten Sauerstoffvolumenkonzentration. Bei Bränden in 20,95 Vol.% bis 16 Vol.% Sauerstoffanteil waren während der gesamten Hauptbrandphase Flammen über der Probenoberfläche zu beobachten. In sauerstoffreduzierten Atmosphären erweckten die Flammen im Nahbereich der Probenoberfläche einen bläulichen, abgehobenen Eindruck (vgl. Abb. B.6 gegenüber Abb. B.5).

Bei Bränden in 15 Vol.% Sauerstoffanteil erloschen die Flammen über der Probenoberfläche wiederholbar nach ca. 110 s Versuchszeit. Der wieder eingeschaltete Zündfunkengeber störte das Messsignal der Wägezelle. Daher zeigen sich Ausschläge in der Massenverlustrate (Abb. 3.8b), die als Messfehler zu deuten sind. Der Zündfunkengeber wurde nach erneuter anhaltender Entzündung wieder ausgeschaltet (bei allen Wiederholungsproben bei spätestens 377 s). Die Störung der Messwertaufzeichnung trat ab diesem Zeitpunkt nicht mehr auf. Die zusätzlichen Maxima und Minima der

Wärmefreisetzungsraten (Abb. 3.8a) und des Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteils (Abb. 3.8d) zwischen Erlöschen (ca. 110 s) und Wieder-Entzünden (ca. 377 s) ergaben sich durch Aufflammen und sofortiges Wieder-Erlöschen.

Im Verlauf des Anstiegs zum zweiten Maximalwert (Rückseiten-Effekt) zeigen sich in Versuchen mit reduzierten Sauerstoffvolumenkonzentrationen signifikante und systematische Verzögerungen der Wärmefreisetzungsraten. Die Minimalwerte sind für niedrigere Sauerstoffvolumenkonzentrationen systematisch niedriger. Die Höhe des zweiten Maximalwerts zeigt keine Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil.

Analoge Beobachtungen sind für die Verläufe der Spanholz-Massenverlustrate in Abb. 3.8b feststellbar: systematisch geringere Anstiege zu niedrigeren Maximalwerten für Versuche in reduziertem Sauerstoffvolumenanteil, verzögertes Eintreten des Rückseiteneffekts, längere Versuchszeit bis Erlöschen der Probenoberfläche.

Der Verlauf der brandstoffbezogenen Wärmefreisetzungsraten zeigt als Quotient aus Wärmefreisetzungsraten und Massenverlustrate in Abb. 3.8c keine signifikante Abhängigkeit von der eingestellten Sauerstoffvolumenkonzentration der Verbrennungsatmosphäre. Für Versuche in 16 Vol.% und 15 Vol.% O<sub>2</sub> zeigt sich eine Reduzierung der brandstoffbezogenen Wärmefreisetzungsraten ab ca. 400 s Versuchsdauer. Diese erweist sich als nicht systematisch, da sich die Kurvenverläufe in 16 Vol.% und 15 Vol.% wechselnd schneiden.

Die Änderungsfaktoren der Verbrennungswärme (THE), des Sauerstoff-Verbrauchsanteils (O<sub>2</sub>-Yield) und des Kohlenstoffdioxid-Entstehungsanteils (CO<sub>2</sub>-Yield) bestätigen gemäß Tab. 3.4, dass kein signifikanter Einfluss eines reduzierten Sauerstoffvolumenanteils erkennbar ist, solange der Brand der Spanholz-Proben mit Flammenerscheinung stattfindet. Die Werte der Kenngrößen ändern sich in Abhängigkeit von der Sauerstoffvolumenkonzentration der Versuchseinstellungen schwankend hin zu größeren und hin zu kleineren Werten und innerhalb ±10 % des Bezugswerts aus

**Tab. 3.4:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von Spanholz: Ergebnisse für verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und 121/s Frischgasvolumenstrom; Einzelwerte des 10-90 %igen Massenverlusts

Parameter	Arith. Mittelwerte		THE		O <sub>2</sub> -Yield		CO <sub>2</sub> -Yield		CO-Yield	
	X <sub>O<sub>2</sub>,c</sub> [Vol.%]	$\dot{m}_{O_2,c}$ [g/s]	$\bar{\phi}_g$	Q'' <sub>10-90</sub> [MJ/m <sup>2</sup> ]	$\omega_{20,95}$	$\Psi_{O_2}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$	$Y_{CO_2}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$	$Y_{CO}$ [g/g]
20,95 Vol.%	2,84	0,052	64,4		0,747		0,999		0,0053	
20 Vol.%	2,78	0,052	64,9	1,01	0,759	1,02	1,031	1,03	0,0058	1,08
19 Vol.%	2,64	0,054	62,2	0,97	0,738	0,99	0,996	1	0,0064	1,2
18 Vol.%	2,50	0,056	63,2	0,98	0,749	1	1,003	1	0,0065	1,22
17 Vol.%	2,36	0,057	62,9	0,98	0,752	1,01	1,026	1,03	0,0073	1,38
16 Vol.%	2,21	0,061	60,6	0,94	0,698	0,94	0,999	1	0,0087	1,64
15 Vol.% [400 s bis 800 s*]					0,734	0,98	1,013	1,01	0,0134	2,45
15 Vol.%	2,08	0,062	46,6	0,72	0,572	0,77	0,848	0,85	0,0299	5,63

\* Zeitraum erkennbarer Flammenerscheinung über der Probenoberfläche

Versuchen in 20,95 Vol.% O<sub>2</sub>: Die Verbrennungswärme beträgt  $Q'' = 64,4 \text{ MJ/m}^2 \pm 1\text{-}6\%$ , der O<sub>2</sub>-Yield zeigt bei  $\Psi_{O_2} = 0,747 \text{ g/g} \pm 1\text{-}6\%$  Veränderung, der CO<sub>2</sub>-Yield beträgt  $Y_{CO_2} = 0,999 \text{ g/g} \pm 1\text{-}3\%$ . Nicht-flammendes Schwelen in 15 Vol.% O<sub>2</sub> von 110 s bis 400 s Versuchsdauer bedingt hingegen eine signifikante Abnahme der Verbrennungswärme über den gesamten Betrachtungszeitraum:  $Q'' = 46,6 \text{ MJ/m}^2$  entsprechen einer Abnahme von 28 % gegenüber anhaltend flammender Verbrennung.

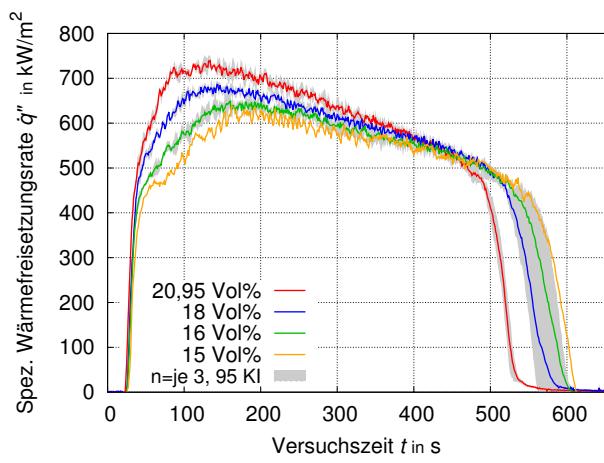
In Bezug auf den Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil weist Tab. 3.4 einen signifikanten und systematischen Einfluss des Sauerstoffvolumenanteils der Brennungsatmosphäre aus: Der CO-Yield steigt mit abnehmender Sauerstoffvolumenkonzentration gegenüber Versuchen in 20,95 Vol.% O<sub>2</sub> um 8 % bis 64 % an. Für Versuche bei 15 Vol.% O<sub>2</sub> steigt er während flammenden Verbrennungen von 400 s bis 800 s Versuchsdauer auf das 2,5-Fache bzw. während teilweiser flammloser Verbrennung gar auf das 5,6-Fache des Bezugswertes aus Bränden in 20,95 Vol.% O<sub>2</sub>. Ungeachtet dieser signifikanten Anstiege verharrt der maximale CO-Yield mit rund  $Y_{CO,\max} = 0,03 \text{ g/g}$  eine Größenordnung unterhalb der von MULHOLLAND [111–113] erwarteten Referenz von  $y_{CO,uv,wood} = 0,3 \text{ g/g}$  aus Brandversuchen im mittleren oder realen Maßstab, bzw. aus natürlichen Brandereignissen (vgl. Abschn. 2.2.1.2). Das mittlere Äquivalenzverhältnis deutet mit max.  $\bar{\phi}_g = 0,062$  bei allen Versuchseinstellungen auf brandlastgesteuerte Bedingungen hin.

Über die Einflüsse des Sauerstoffvolumenanteils auf die Verbrennung von Polymethylmethacrylat (PMMA) können gleichartige Feststellungen getätigt werden. Der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil (CO-Yield) steigt gemäß Tab. 3.5 mit abnehmender Sauerstoffkonzentration auf sehr niedrigem Niveau signifikant und systematisch um 26 % bis 53 % an. Der Sauerstoff-Verbrauchsanteil (O<sub>2</sub>-Yield) erfährt mit 1-2 % Änderung nicht signifikante Einflüsse.

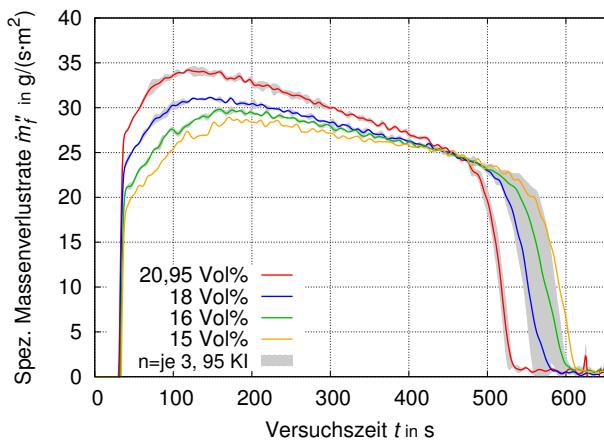
**Tab. 3.5:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von PMMA: Ergebnisse für verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und 12 l/s Frischgasvolumenstrom; Einzelwerte des 10-90 %igen Massenverlusts

Parameter	Arith. Mittelwerte		THE		O <sub>2</sub> -Yield		CO <sub>2</sub> -Yield		CO-Yield		
	$X_{O_2,c}$ [Vol.%]	$\dot{m}_{O_2,c}$ [g/s]	$\bar{\phi}_g$	$Q''_{10-90}$ [MJ/m <sup>2</sup> ]	$\omega_{20,95}$	$\Psi_{O_2}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$	$Y_{CO_2}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$	$Y_{CO}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$
20,95 Vol.%	2,85	0,103	242		1,624	1,01	1,716	0,0092			
18 Vol.%	2,46	0,11	244,3	1,01	1,658	1,02	1,743	1,02	0,0116	1,26	
16 Vol.%	2,25	0,116	241,6	1	1,638	1,01	1,754	1,02	0,0133	1,45	
15 Vol.%	2,04	0,124	239	0,99	1,635	1,01	1,768	1,03	0,0141	1,53	

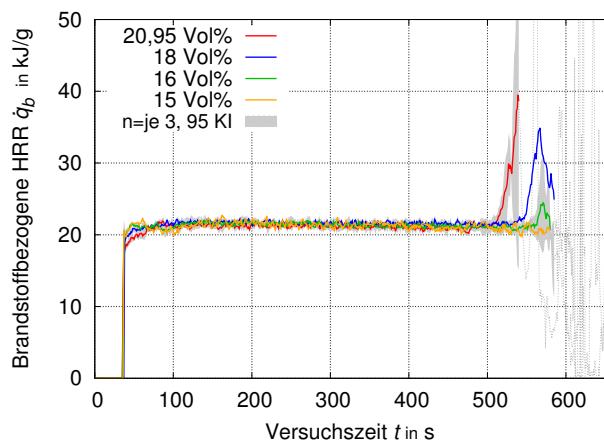
Die Abb. 3.9a und Abb. 3.9b zeigen zudem, dass sich der Sauerstoffvolumenanteil der Brennungsatmosphäre auch im Falle von PMMA-Bränden auf die zeitliche Abfolge charakteristischer Merkmale auswirkt. Der Anstieg der Wärmefreisetzung und Massenverlustrate erfolgt nach Zündung der Probenoberfläche in reduzierten Sauerstoffkonzentrationen systematisch geringer und hin zu systematisch niedrigeren Maximalwerten.



(a) Wärmefreisetzungsrates



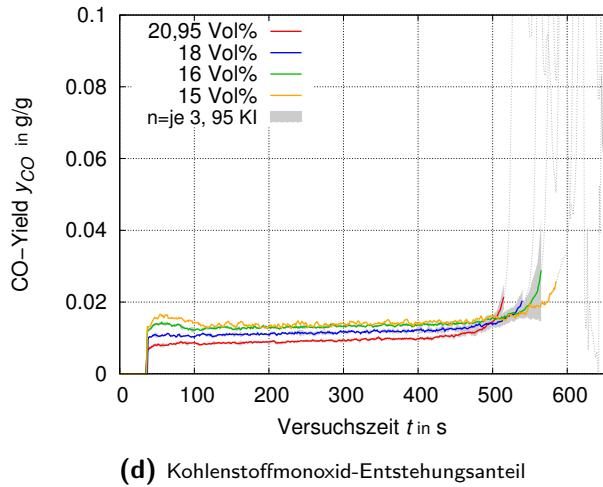
(b) Massenverlustrate



(c) Brandstoffbezogene Wärmefreisetzungsrates

**Abb. 3.9:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von PMMA:

Verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei  $50\text{ kW}/\text{m}^2$  Bestrahlungsstärke und  $121/\text{s}$  Frischgas- und Abzugsvolumenstrom



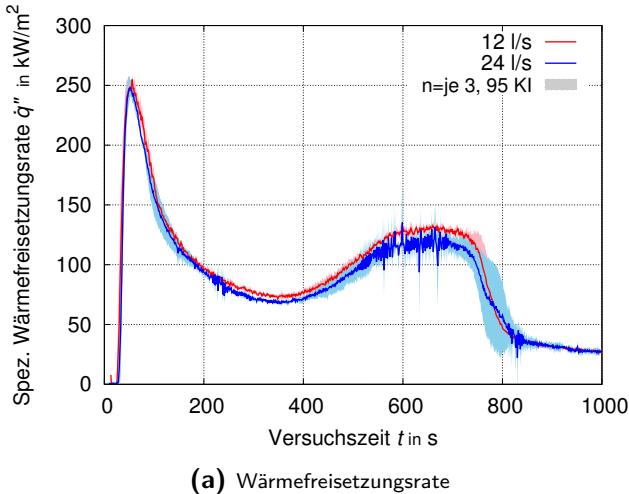
**Abb. 3.9:** Fortsetzung: Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von PMMA:

Verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und  $12 \text{l/s}$  Frischgas- und Abzugsvolumenstrom

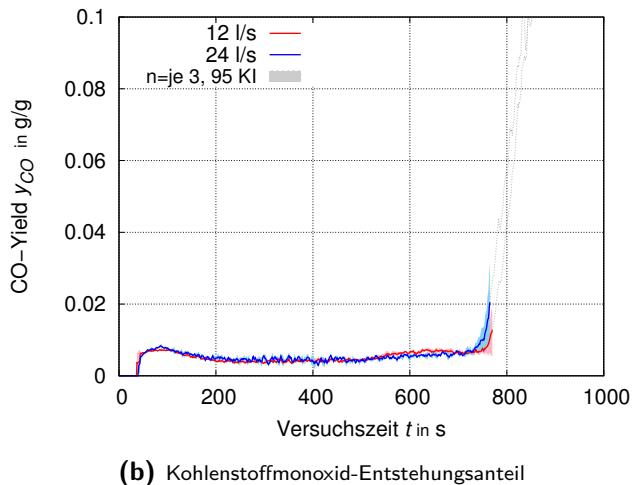
### 3.3.4.2 Brennen in begrenztem Frischgas-Volumenstrom

Die Einflüsse des Frischgas-Volumenstroms in die Atmosphärenkammer des Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter stellt Abb. 3.10 für Spanholz grafisch dar.

Es sind keine signifikanten oder systematischen Einflüsse auf die Wärme- oder Kohlenstoffmonoxidfreisetzung von Versuchen in 20,95 Vol.% Sauerstoffkonzentration (Luft) feststellbar. Dies trifft auch für Versuche in reduzierter Sauerstoffkonzentration zu (18 Vol.% O<sub>2</sub>; vgl. Abb. B.8 und Abb. B.9).



**Abb. 3.10:** Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von Spanholz: 12 l/s vs. 24 l/s Frischgasvolumenstrom bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und 20,95 Vol.% Frischgas-sauerstoffvolumenkonzentration



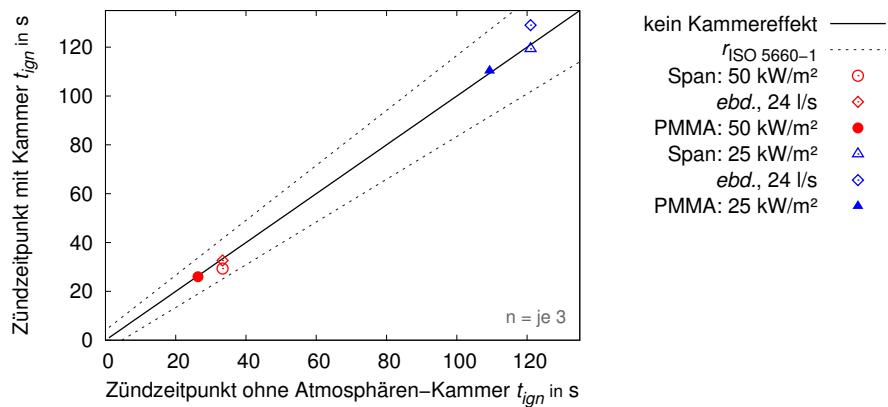
**Abb. 3.10: Fortsetzung:** Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von Spanholz: 12 l/s vs. 24 l/s Frischgasvolumenstrom bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und 20,95 Vol.% Frischgassauerstoffvolumenkonzentration

### 3.3.4.3 Einflüsse des Versuchsaufbaus

Ein Merkmal des Standard-Cone Calorimeter ist seine offene Bauweise. Eine Probe erfährt keinen Wärmestrom von temperierten Umfassungsbauteilen. Der alleinige Strahlungswärmestrom geht von dem Cone-Heizelement aus [143, 145–147, 195]. Durch die Ergänzung der Atmosphärenkammer entfällt diese strukturelle Eigenschaft. Zusätzlich bedingt die nötige Wartephase zur Stabilisierung der Kammeratmosphäre nach dem Einlegen der Probe eine Vorwärmung der Probe. Ein Strahlungswärmestrom von der geschlossenen, warmen Wärmeschutzbende erreicht die Probe während der Wartephase.

Eine Gegenüberstellung der Zündzeitpunkte von Proben in Versuchen mit und ohne Atmosphärenkammer bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken und Frischgas-Volumenströmen zeigt Abb. 3.11. Sie setzt die Zündzeiten zudem in Relation zur Wiederholbarkeitsgrenze gemäß ISO 5660-1 [51]. Die Zündzeitpunkte variieren innerhalb der Wiederholbarkeitsgrenzen ungerichtet. Die Closed-CACC-Atmosphärenkammer übt keinen signifikanten Einfluss auf das Zündverhalten von Spanholz- oder PMMA-Proben aus.

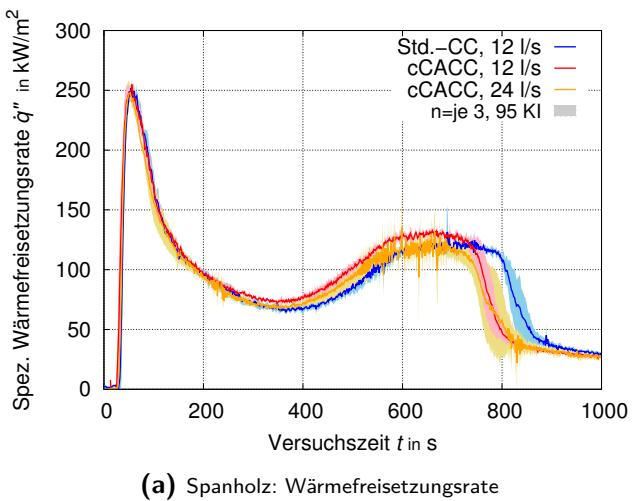
Die Verläufe von Wärmefreisetzung- bzw. Massenverlustraten aus Versuchen mit und ohne Atmosphärenkammer zeigt Abb. 3.12. Bei Versuchen in der Atmosphärenkammer sind in frühen Phasen der Spanholz-Versuche keine signifikanten Einflüsse auf Anstiege oder Maximalwert der Wärmefreisetzung- oder Massenverlustrate festzustellen. Gleiches gilt für frühe Phasen von PMMA-Bränden (Abb. 3.12c/d). In späteren Versuchphasen deutet sich bei Spanholz-Bränden in der Atmosphärenkammer eine Verschiebung des Rückseiteneffekts zu früheren Zeitpunkten an. Für PMMA-Proben ist ein ähnlicher Effekt in späteren Phasen erkennbar: die Proben brennen in



**Abb. 3.11:** Einfluss der Atmosphärenkammer auf die Zündzeitpunkte von Span- und PMMA-Proben bei verschiedenen Bestrahlungsstärken und Frischgas-Volumenströmen; 90 s Stabilisierungszeit im Closed-CACC

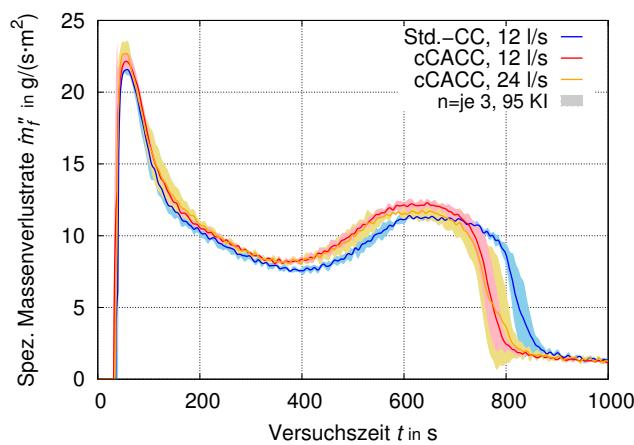
der Atmosphärenkammer wiederholbar einige Sekunden schneller aus.

Es ist vorstellbar, dass erwärmte Kammerbauteile und eine bis ca. 60 °C erhöhte Gastemperatur in der Atmosphärenkammer gegenüber dem offenen Aufbau des Standard-Cone Calorimeter die Höhe des Wärmestroms der Probe an seine Umgebung beeinflussen (Wärmeverlust; vgl. Abb. B.14). Der Einfluss wirkt sich zu späten Versuchsphasen signifikant aus, wenn die Probentemperatur in der Atmosphärenkammer gegenüber dem Standard-Cone Calorimeter erhöht ist. Die Zersetzungsraten wäre dann erhöht, charakteristische Merkmale trüten früher ein. So zum Beispiel der Rückseiteneffekt bei Spanholz-Bränden oder das Erlöschen des Brandes. Fortführende Untersuchungen zum Wärmeaushalt unterschiedlicher Probenmaterialien im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter wurden nicht unternommen. Die o. g. These kann daher nicht belegt werden.

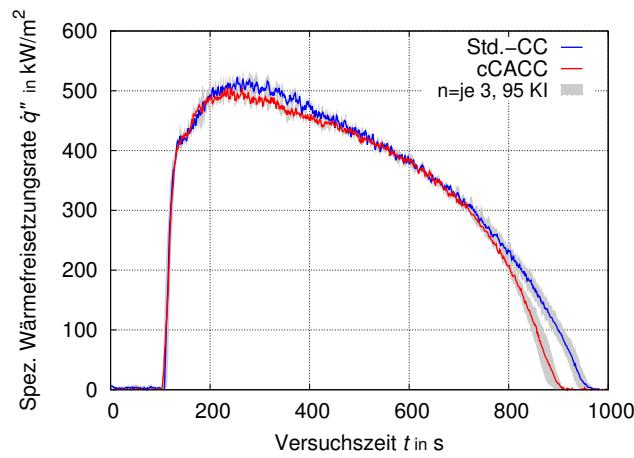


**Abb. 3.12:** Einfluss der Atmosphärenkammer auf den Brandverlauf von Spanholz- oder PMMA-Proben;

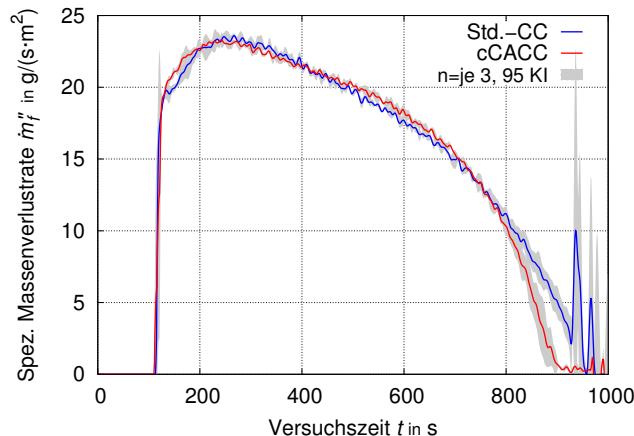
Vergleich der Wärmefreisetzungsrates- und Massenverlustrate mit und ohne Atmosphärenkammer bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke



(b) Spanholz: Massenverlustrate



(c) PMMA: Wärmefreisetzungsrates



(d) PMMA: Massenverlustrate

**Abb. 3.12: Fortsetzung:** Einfluss der Atmosphärenkammer auf den Brandverlauf von Spanholz- oder PMMA-Proben;

Vergleich der Wärmefreisetzungsrates- und Massenverlustrate mit und ohne Atmosphärenkammer bei  $50 \text{ kW}/\text{m}^2$  Bestrahlungsstärke

## **3.4 Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter**

Jeweils ein *Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter* (Open-CACC, oCACC) wurde auf Basis kommerziell erhältlicher Standard-Cone Calorimeter an der BAM und in einem privatwirtschaftlichen Labor für Brandschutztechnik realisiert.

### **3.4.1 Aufbau**

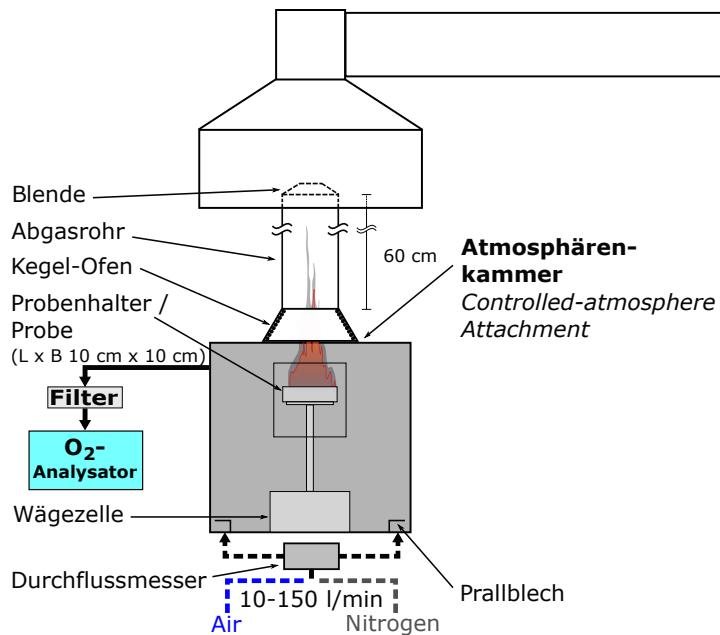
Beide durch den Lieferanten FTT für eine Ergänzung um ein Controlled-atmosphere Attachment bereits vorbereitete Apparaturen wurden ergänzt durch

- Atmosphärenkammer (FTT Controlled-atmosphere Attachment; s. Abschnitt 2.2.5) mit zusätzlichem Sauerstoffanalysator
- Gasversorgung mit zusätzlichem Durchflussmesser
- Anbauteile und apparatetechnische Ergänzungen gemäß nachfolgenden Schilderungen.

Schematische bzw. bildliche Darstellungen werden auf Abb. 3.13, 3.15 und B.12 gezeigt.

**Atmosphärenkammer** Die aus nicht-rostendem Stahlblech ausgeführte Atmosphärenkammer (engl.: *Controlled-atmosphere Attachment*) maß  $B \times H \times T = 38\text{ cm} \times 35\text{ cm} \times 32\text{ cm}$  und hatte ein Volumen von ca. 42 l. Die Wandelemente waren miteinander ohne Zugabe von Dichtmitteln verschraubt. Der Zugriff zum Kammerinneren war über eine verriegelbare Tür mit Beobachtungsfenster an der Vorderseite möglich. Auf den Deckel der Kammer war ein Cone-Heizelement aufgesetzt, das dem Standard-Heizelement nach ISO 5660-1 [51] entsprach. Ein um das Heizelement umlaufender wassergekühlter Ring sollte Wärmeübertragung auf die Kammerbauteile und thermisch induzierte Spaltbildung vermeiden. Weiter beinhaltete die Kammer die nach ISO 5660-1 [51] vorgesehenen Komponenten: Eine von außen bedienbare Wärmeschutzbürde, die Standard-Wägezelle mit Probenhalter und einen von außen zu bedienenden Zündfunkengeber. Auf das Wägezellengehäuse war eine wassergekühlte Blechabdeckung aufgelegt. Die Versorgung mit Frischgas erfolgte durch je ein links und rechts der Wägezelle angeordnetes Einlassrohr ( $D = \text{ca. } 3\text{ cm}$ ) am Boden der Kammer. Dort wurde die einströmende Luft über Leitbleche geführt. Sie sollten eine impulsarme Einströmung erlauben, hohe lokale Strömungsgeschwindigkeiten vermeiden und die Durchmischung der Kammeratmosphäre begünstigen. Dieser Aufbau repräsentierte die kommerziell erhältliche Anordnung der Firma FTT.

Die Atmosphärenkammer war unter der Standard-Abzugshaube positioniert. Sie ersetzte den Standardaufbau bestehend aus dem Cone-Heizelement, dem Probenhalter mit Wärmeschutzbürde und Zündfunkengeber sowie der Wägezelle. Eine konstruktive Verbindung zwischen Kammer und Haube bestand nicht (vgl. Abb. 3.13).



**Abb. 3.13:** Schematische Darstellung des *Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter*: freistehende Atmosphärenkammer unter Abzugshaube des Cone Calorimeter

Zur Beurteilung von Einflüssen durch Falschlufteinstrom aufgrund konstruktionsbedingter Undichtigkeiten der Atmosphärenkammer wurden Kammerbauteile in drei Schritten gegeneinander abgedichtet. Eine Bilderserie der Abdichtungen und zugehörige Einflüsse auf Sauerstoffbilanzen während Heptanbränden zeigt Abb. 3.34. Es wurden

1. linienförmige Stoßstellen der Kammerbauteile von innen und außen mittels Aluminiumklebeband abgedichtet (Abb. 3.34b),
2. Verbindungsstellen und Durchdringungen des Cone-Heizelements bedeckt (Abb. 3.34d),
3. Türdichtungen verstärkt, Überdruckentlastungsöffnungen verschlossen und eine Strömungsblende auf das Abgasrohr aufgesetzt (Abb. 3.34f).

**Gas- und Luftversorgung** Zur Einstellung eines bestimmten Frischgas-Volumenanteils der Kammeratmosphäre wurden synthetische Luft<sup>1</sup> und Stickstoff<sup>2</sup> aus Druckgasflaschen in geeigneten Volumenverhältnissen gemischt. Die Einstellung erfolgte durch kontrollierte Volumenströme mittels je einem Schwebekörperrotameter für synthetische Luft und Stickstoff (Messbereich jeweils: 20-180 l/min). Die Gase wurden

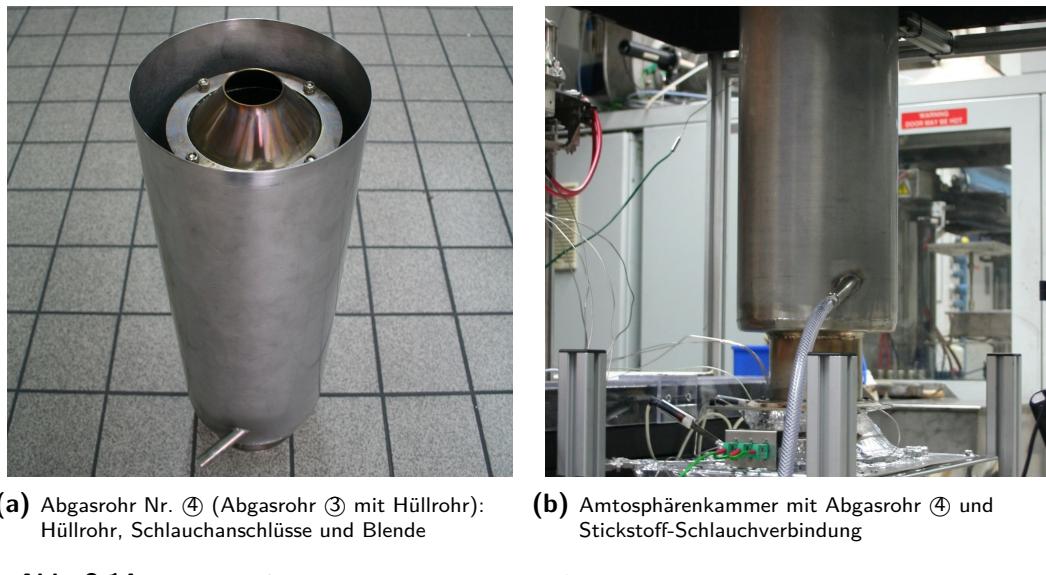
<sup>1</sup>(20,5 ± 0,5) Vol.%O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> [196, AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Produktnname: „Synthetische Luft KW-frei“]

<sup>2</sup>AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Produktnname: „Stickstoff N50“

in einer Kammer gemischt und durch einen Schlauch zur Atmosphärenkammer geführt. Dort wurde der Frischgasstrom durch zwei Bodeneinlässe in die Atmosphärenkammer geleitet. Der maximale Einzelgasstrom in Höhe von 180 l/min war mit den verwendeten Rotametern und Druckgasflaschen nicht stabil beherrschbar. Ein Mindest-Volumenstrom von 130 l/min war erforderlich, um Verluste durch Undichtigkeiten auszugleichen und eine sauerstoffreduzierte Atmosphäre zuverlässig einzustellen (160 l/min nach [197]; vgl. auch [198]).

**Abgasrohr** Zur Untersuchung des Einflusses von Nachverbrennungen außerhalb der Atmosphärenkammer wurden Abgasrohre unterschiedlicher Geometrien auf das Cone-Heizelement aufgesetzt. Alle Konstruktionen waren aus ca. 2 mm dickem nichtrostenden Stahlblech gefertigt. Glaskonstruktionen wurden nicht realisiert.

Abgasrohr Nr. ① maß 180 mm Länge und 80 mm Innendurchmesser (Abb. 3.15b). Die Abmessungen von Abgasrohr Nr. ② waren ISO 13927:2015-04 [167] entlehnt. Sie betragen 600 mm Länge und 115 mm Innendurchmesser (Abb. 3.15c). Zusätzlich wurde auf Abgasrohr ② eine Blende mit den Maßen  $D \times H \times D$  115 mm  $\times$  40 mm  $\times$  50 mm montiert (Nr. ③; Abb. 3.34f). Eine weitere Konstruktion Nr. ④ bestand aus Abgasrohr ③ und einem ca.  $D = 200$  mm messenden Hüllrohr (Abb. 3.14).



**Abb. 3.14:** Bilder zur Stickstoff-Nachströmung im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

Das Hüllrohr konnte mit Stickstoff durchspült werden. Ein N<sub>2</sub>-Volumenstrom von 7 l/s aus Druckgasflaschen wurde im unteren Bereich des Hüllrohrs aufgegeben. Er strömte begleitend zum Brandrauch am oberen offenen Ende aus dem Abgasrohr aus und wurde zusammen mit dem Brandrauch von der Abzugshaube erfasst. Dies diente der Untersuchung von Nachverbrennungseinflüssen stromabwärts der Atmosphärenkammer durch Reduzierung des Sauerstoffvolumenanteils von Verdünnungsluft.

### 3.4 Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter



(a) Open Controlled-atmosphere Calorimeter: Überblick der freistehend unter der Abzugshabe platzierten Atmosphärenkammer (ohne Abgasrohr)



(b) Open-CACC mit 180 mm-Abgasrohr Nr. ①



(c) Open-CACC mit 600 mm-Abgasrohr Nr. ②

**Abb. 3.15:** Bilder des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter: Atmosphärenkammer ohne Abgasrohr (oben) und mit zwei Varianten eines Abgasrohrs (unten)

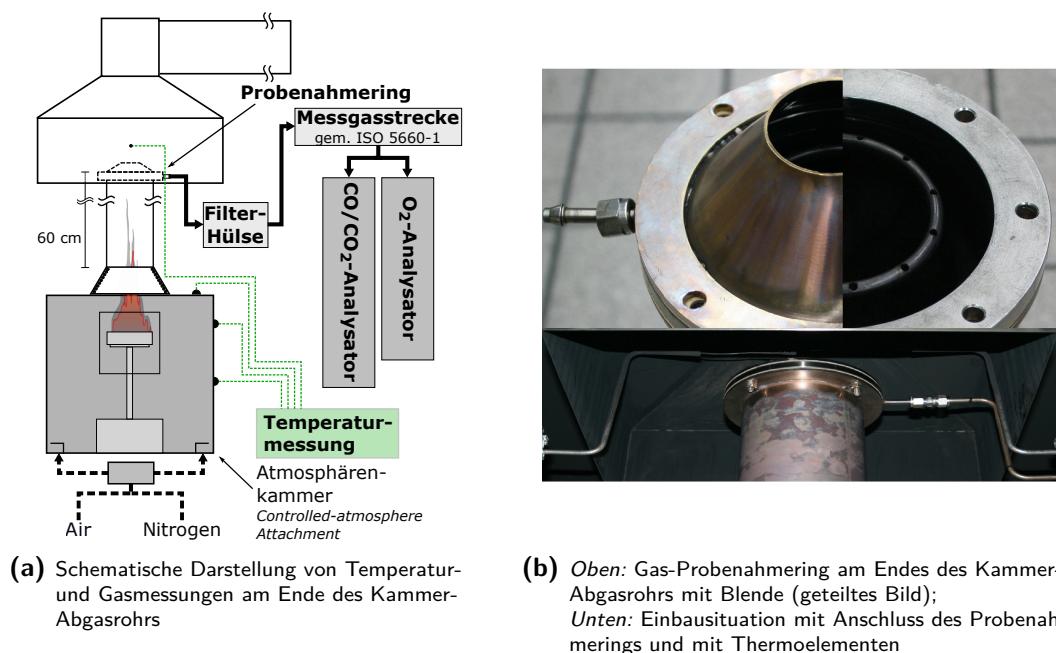
**Zusätzliche Messtechnik** Zur Bestimmung der Sauerstoffvolumenkonzentration der Kammeratmosphäre wurden paramagnetische Sauerstoffanalysatoren des Typ *Oxygen Monitor* von FTT oder *SERVOFLEX MiniHD (5200)* der Firma Servomex

Group Ltd. verwendet. Beide hatten einen Messbereich von  $0\text{--}21\text{ Vol.\% O}_2 \pm 0,1\text{ Vol.\%}$  und entnahmen  $0,7\text{l/min}$  (Herstellerangabe) Messgas aus der Atmosphärenkammer.

Die Schwebekörperdurchflussregelung der Frischgaszufluhr wurde im Verbindungs-schlauch zwischen Mischkammer und Kammer-Bodeneinlass durch einen (Masse-) Durchflussmesser Typ *TSI 4040* der Firma Driesen+Kern GmbH ergänzt (Messbe-reich<sup>3</sup>: 0 bis  $300\text{ Std.l/min} \pm 2\%$  oder  $\pm 0,05\text{ Std.l/min}$ ).

Flächenthermoelemente wurden an acht Stellen auf die Außenflächen der Atmo-sphärenkammer aufgebracht, um die Bauteiltemperaturen zu schätzen. Ein  $1,5\text{ mm}$  Mantelthermoelement wurde in den Messgasstrom des Kammer-Sauerstoffanaly-sators eingebracht, um die Lufttemperatur in der Kammer zu schätzen. Zwei Mantel-thermoelemente maßen ca.  $8\text{ cm}$  oberhalb des Abgasrohrs Brandrauchtemperaturen (Abb. 3.16).

Ebenfalls zur Beurteilung von Nachverbrennungseinflüssen wurde ein zusätzlicher Probenahmering zwischen der Strömungsblende und dem Ende des  $600\text{ mm}$  langen Abgasrohrs eingebracht (Abb. 3.16). Dies diente vergleichenden Gasmessungen am oberen Ende des Abgasrohrs und im Cone Calorimeter-Abzugsrohr. Die Spezifi-kationen des Probenahmerings waren ISO 5660-1 [51, Abschn. 6.7] entlehnt. Die kreisrund angeordneten und gleichmäßig verteilten Öffnungen wurden stromabwärts des Brandrauchstroms ausgerichtet. Der Messgasstrom ( $\dot{V}_A = 1\text{l/min}$ ) wurde durch



**Abb. 3.16:** Versuchsaufbau zur Temperatur- und Gaskonzentrationsmessung am Endes des  $600\text{ mm}$  langen Kammer-Abgasrohrs in einem Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

<sup>3</sup>gilt für Luft, Sauerstoff  $O_2$ , Stickstoff  $N_2$  oder Luft/Sauerstoff-Gemische; bei Normalbedin-gungen:  $0\text{ }^\circ C$ ,  $1013,5\text{ hPa}$ ; Druckmessung:  $50$  bis  $199\text{ kPa} \pm 1\text{ kPa}$ ; Temperaturmessung:  $0$  bis  $50\text{ }^\circ C \pm 1\text{ }^\circ C$

eine wassergekühlte Rohrspirale und einen Hülsenfilter in die normkonforme Gasmessstrecke eines zweiten Cone Calorimeter geleitet. Die Gasanalyse erfolgte mittels eines Kombinationsgeräts *ULTRAMAT/OXYMAT 6* der Firma Siemens AG (CO und CO<sub>2</sub>: *ULTRAMAT 6*, NDIR-Messverfahren; O<sub>2</sub>: *OXYMAT 6*, paramagnetisches Messverfahren). Eine technische Nachverdünnung des Messgasstroms erfolgte nicht (vgl. CHATENET [199]). Zusätzlich maßen zwei Mantelthermoelemente die Rauchgastemperatur oberhalb der Abgasrohröffnung.

#### 3.4.2 Durchführung

Es fanden Kombinationen der Versuchspараметer aus Tab. 3.6 Anwendung. Die realisierten Versuchseinstellungen zur Bestrahlungsstärke, Frischgaszusammensetzung und zum Frischgasvolumenstrom repräsentierten nachfolgende in Tab. 2.1 benannten Brandbedingungen und assoziierten Brandphasen gem. ISO 19706 [42]:

- *Fire Stage 2* (Entwicklungsbrand, brandlastgesteuert),
- *Fire Stage 3a* (Entwicklungsbrand, ventilationsgesteuert) und
- *Fire Stage 3b* (Vollbrand, ventilationsgesteuert).

**Tab. 3.6:** Versuchspараметer für Brandversuche im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

Parameter	Ausprägung
<b>Probenmaterial</b>	Spanholz (Span03), PMMA (PMMA02/04, PMMA05), Heptan (Heptan03))
<b>Bestrahlungsstärke</b>	25 kW/m <sup>2</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup> , 75 kW/m <sup>2</sup>
<b>Frischgas-Sauerstoffkonz.</b>	4 %, 7 %, 9 %, 12 %, 13 %, 14 %, 15 %, 16 %, 17 %, 18 %, 19 % und 20 Vol.%, ca. 20,95 Vol.% <sup>a</sup> ; immer mit 150 l/min Volumenstrom
<b>Frischgas-Volumenstrom</b>	von 10 l/min bis 170 l/min <sup>b</sup> ; immer mit 20,95 Vol.% O <sub>2</sub> <sup>a</sup>
<b>Abzugsvolumenstrom</b>	i.d.R. 24 l/s
<b>Abgasrohr</b>	1. ohne, 2. Nr. ①: Metall, $L = 180 \text{ mm}/D = 80 \text{ mm}$ , 3. Metall, $L = 600 \text{ mm}/D = 115 \text{ mm}$ , ohne (Nr. ②) und 4. mit (Nr. ③) Blende, 5. Nr. ④: Metall, $L = 60 \text{ cm}/D = 115 \text{ mm}$ und mit Stickstoff-Begleitströmung
<b>Warte-/Spülzeiten</b>	1. begrenzt auf 60 s, 2. bis zur Stabilität des Messsignals der Sauerstoffmessung
<b>Abdichtung</b>	1. ohne besondere Abdichtung, 2. Abdichtung des Cone-Heizelements, 3. Abdichtung der verschraubten Kammerbauteile, 4. Abdichtung des Türspalts und anderer Öffnungen

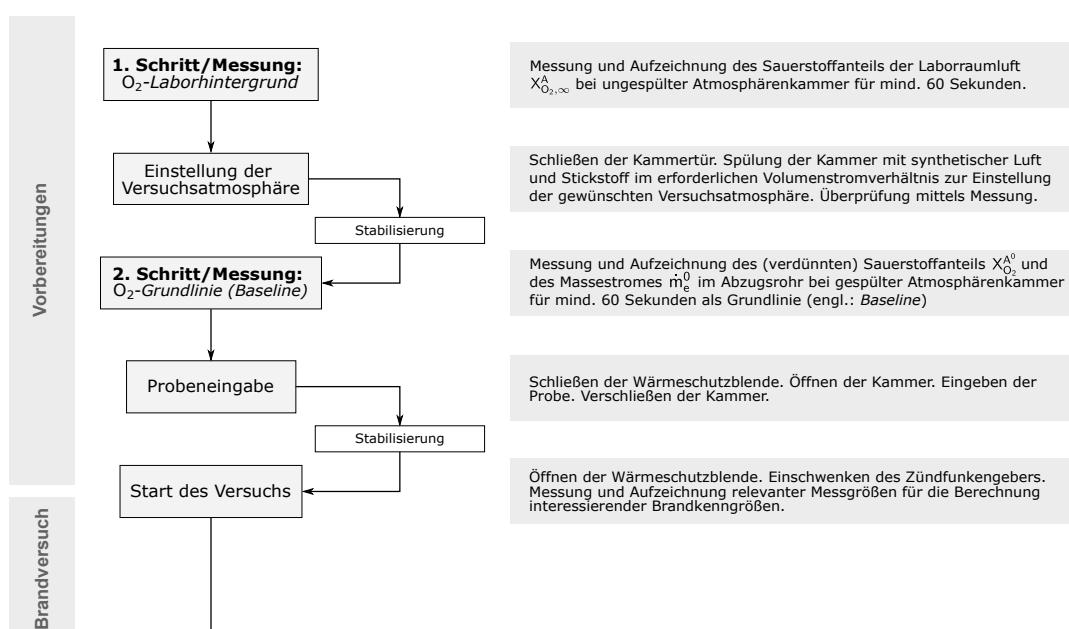
<sup>a</sup> Druckluft ohne Stickstoffzugabe

<sup>b</sup> zur Einstellung materialspezifischer Äquivalenzverhältnisse von  $\phi \leq 0,7$ ,  $\phi \approx 1$  und  $\phi \geq 1,2$  für o.g. Brandphasen

Es wurden zeitaufgelöste Messdaten zu folgenden Größen aufgezeichnet: Sauerstoff-, Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxid-Volumenanteile im Brandrauch, Temperatur und Blenden-Differenzdruck des Brandrauchstroms im Abzugsrohr, Volumenstrom und Temperatur des Frischgasstroms in die Atmosphärenkammer, Temperaturen der Kammerbauteile und Masse der Probe.

Messdaten zur Lichttrübung durch den Brandrauch wurden ebenfalls aufgezeichnet. Sie werden in dieser Arbeit wegen der Bestimmungsunsicherheiten des masse-spezifischen Extinktionskoeffizienten der Brandrauchpartikel nicht ausgewertet. Diese Extinktionsfläche würde für die Angabe des Ruß-Entstehungsanteils (engl.: *Soot Yield*) benötigt. [19]

Der Versuchsablauf wurde der bewährten Cone Calorimeter-Prozessabfolge entlehnt [51, 148] und erfolgte zur Berücksichtigung der Atmosphärenkammernutzung nach dem Schema gemäß Abb. 3.17 [200].



**Abb. 3.17:** Ablauf eines Brandversuchs im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

### 3.4.3 Größenberechnung

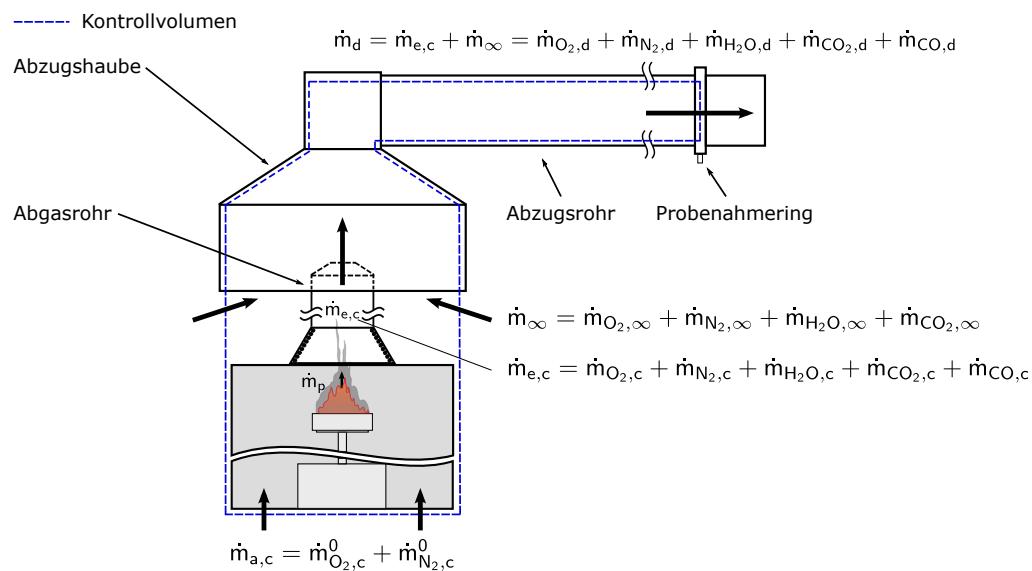
Zur Berechnung von Gasmassenströmen der Verbrennung wurden Volumenanteile o. g. Gaskomponenten im Abzugsrohr des Cone Calorimeter gemessen und der Gesamtmassenstrom bestimmt.

Die zur Bilanzierung benötigten Referenz-Volumenanteile der Gaskomponenten werden üblicherweise durch Messung vor Versuchsbeginn bestimmt (Einstrombedingungen; hier: Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid). Für die Anwendung in etablierten Apparaturen werden die Einstrom-Referenzwerte als konstant angenommen (z. B. Co-

ne Calorimeter (ISO 5660-1 [51]), Room Corner-Test (ISO 9705 [201]), Single Burning Item-Test (EN 13823 [117]), Fire Propagation Apparatus (ASTM E 2085/ISO 12136 [139, 140]). Dies ist angemessen, da in offenen Haubenanordnungen ein Frischluftstrom immer gleicher atmosphärischer Gaszusammensetzung wirkt.

Dies trifft für den Frischgasstrom im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter nicht zu. Der Gasstrom im Abzugsrohr vereint dort Teilströme, die unterschiedliche Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffdioxid-Volumenanteile transportieren. Wenn sich ihr Mischungsverhältnis ändert, steigen oder sinken die Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffdioxidanteile des Gasgemisches im Abzugsrohr. Die Referenzwerte der Gaskomponentenanteile können sich ändern. [19, 200]

**Bilanzmodell** Zur Herleitung eines rechnerischen Zusammenhangs für die Einstrom-Referenzwerte dient das Bilanzmodell gemäß Abb. 3.18. Es setzt sich aus den nachfolgenden drei Massenströmen zusammen.



**Abb. 3.18:** Bilanzmodell des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter: Massenströme zur Bestimmung der Ein- und Abströme während eines Brandversuchs

- Der **Abgas-Massenstrom** aus der Atmosphärenkammer  $\dot{m}_{e,c}$  ( $e$  für *Exhaust Gases*,  $c$  für *Controlled-atmosphere Chamber*) besteht aus einem Frischgasteil und einem Verbrennungsprodukteteil. Das Frischgas kann Luft mit einem atmosphärischen Sauerstoffgehalt  $X_{O_2,c} = 20,95 \text{ Vol.\%O}_2$  sein oder ein Gasgemisch mit  $X_{O_2,c} \neq 20,95 \text{ Vol.\%O}_2$ . Das Formelzeichen des Frischgasstroms erhält stellvertretend den Index  $a$  für *Air*. Abweichende Sauerstoff-Volumenanteile sind stets inbegriﬀen. Das Frischgas stammt aus Druckgasflaschen. Die durch den Flaschendruck begründete Potentialdifferenz des Frischgases gegenüber der Kammeratmosphäre erzeugt den in die Atmosphärenkammer gerichteten Frischgas-Massenstrom  $\dot{m}_{a,c}$ . Der Auftrieb der Verbrennungsgase ergänzt den

Gasstrom um  $\dot{m}_p$  und beschleunigt ihn. Es bildet sich der Abgas-Massenstrom  $\dot{m}_{e,c}$ . Sein Impuls ist in die Abzugshaube des Cone Calorimeter gerichtet.

- Der **Laborluft-Massenstrom** strömt als Raumluft der Laborumgebung  $\dot{m}_\infty$  zu. Er besteht immer aus Frischluft mit atmosphärischem Sauerstoffgehalt und erhält den Index  $\infty$ . Die Frischluft stammt aus der ruhenden Laborumgebung. Sie wird durch die Differenz der statischen Drücke der Gase im Abzugsrohr und der Laborluft angetrieben. Der Laborluftstrom verdünnt den Abgasstrom.
- Der **Abzugs-Massenstrom** bildet sich aus dem Abgasstrom und dem Laborluftstrom. Als Gesamtmasstenstrom im Abzugsrohr  $\dot{m}_d$  ( $d$  für *Exhaust Duct*) ist er eine Gasmischung aus Frischgas oder Abgas und Frischluft. Seine Notation verbleibt ohne differenzierenden Index. Er wird durch die vom Ventilator des Cone Calorimeter erzeugte Druckdifferenz angetrieben.

**Veränderlichkeit des Laborluftstroms** Aus Druckgasflaschen ergibt sich ein konstanter Frischgas-Volumenstrom (Schwebekörperrotameter, s. Abschn. 3.4.1). Er ist für unveränderliche Temperatur- und Druckverhältnisse im Zuleitungssystem massenstromkonstant (erwartete Gastemperatur:  $\vartheta_{\text{Gas}} = 15 - 20^\circ\text{C}$ ; erwarteter Umgebungsdruck:  $p_{\text{amb}} = 1010 - 1250 \text{ hPa}$ ).

Der Ventilator im Abzugsrohr dreht mit konstanter Drehzahl. Er erzeugt einen ideal konstanten Abzugsvolumenstrom. Temperaturanstiege und -abfälle von 60 K bis 250 K während Cone Calorimeter-Versuchen begründen Dichteänderungen im Abgasstrom (z. B. für Spanholz-Verbrennung von ca. 80 °C auf ca. 140 °C Gastemperatur im Abzugsrohr; z. B. für PMMA-Verbrennung von ca. 80 °C auf ca. 330 °C). Bei konstantem Volumenstrom und Druck ändert sich damit wegen des Allgemeinen Gasgesetzes der Massenstrom im Cone Calorimeter um 15 % bis 40 %. Da mit konstantem Frischgas-Massenstrom der Abgas-Massenstrom aus der Atmosphärenkammer durch den Brand grundsätzlich zunimmt, wirken sich Massenstromänderungen im Abzugsrohr auf den Laborluftmassenstrom aus.

**Rechnerische Berücksichtigung** Der dem Bilanzraum in Abb. 3.18 zuströmende und gemäß vorgenannten Überlegungen veränderliche Massenstrom einer Gaskomponente  $g$  kann während eines Versuchs nicht durch Messung im Abzugsrohr bestimmt werden. Dort gelten Abstrombedingungen. Der Einstrom-Massenstrom einer in der Laborluft enthaltenen Gaskomponente  $\dot{m}_{g,d}^i$  ( $i$  für *Intake*, deut.: Einstrom) kann sich daher aus dieser Überlegung ergeben: der Massenstrom zum Zeitpunkt  $t$  während eines Versuchs  $\dot{m}_{g,d}^i(t)$  unterscheidet sich um die anteilige Veränderung des Laborluft-Massenstroms  $\Delta\dot{m}_{g,\infty}(t)$  von den Bedingungen ( $t = 0$ ) vor dem Versuch  $\dot{m}_{g,\infty}^0$ . Am Beispiel der Sauerstoffkomponente gilt:

$$\dot{m}_{O_2,d}^i(t) = \dot{m}_{O_2,d}^0 - \Delta\dot{m}_{O_2,\infty}(t) \quad (3.7a)$$

$$= \dot{m}_{O_2,d}^0 - (\dot{m}_{O_2,\infty}^0 - \dot{m}_{O_2,\infty}^i(t)). \quad (3.7b)$$

Die Herleitung von Berechnungsgleichungen für die praktische Anwendung des Ansatzes basiert auf dem Bilanzmodell in Abb. 3.18 und diesen modellbildenden Annahmen:

- Der Abzugs-Massenstrom  $\dot{m}_d$  ergibt sich als Summe des Massenstroms aus der Atmosphärenkammer  $\dot{m}_c$  und des Laborluft-Massenstroms  $\dot{m}_\infty$ ; es gilt:

$$\dot{m}_d = \dot{m}_c + \dot{m}_\infty \quad (3.8)$$

- Der Abgas-Massenstrom der Atmosphärenkammer  $\dot{m}_{e,c}$  entspricht der Summe des Frischgasstroms  $\dot{m}_{a,c}$  und des Verbrennungsproduktestroms  $\dot{m}_p$ . Er wird von der Cone Calorimeter-Abzugshaube vollständig erfasst.

$$\dot{m}_{e,c} = \dot{m}_{a,c} + \dot{m}_p \quad (3.9)$$

$$\dot{m}_{e,c}^0 = \dot{m}_{a,c} \quad (3.10)$$

- Der Laborluft-Massenstrom  $\dot{m}_\infty$  strömt in beträchtlicher Differenz zwischen Abzugs- und Abgasmassenstrom in die Abzugshaube ein. Er ist Frischluft mit einem Sauerstoffanteil  $X_{O_2,\infty} = 20,95 \text{ Vol.\%}$ ; es gilt:

$$\dot{m}_\infty = \dot{m}_d - \dot{m}_{e,c} \quad (3.11)$$

- Das Frischgas erfährt keine Temperatur- und Druckveränderungen. Sein Massenstrom wird bei konstantem Volumenstrom als konstant angenommen; es gilt:

$$\dot{m}_{a,c}^i = \dot{m}_{a,c}^0 \quad (3.12)$$

- Das Frischgas ist eine Mischung aus O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>. Seine Zusammensetzung ändert sich während des Versuchs nicht; es gilt:

$$X_{O_2,c}^i = X_{O_2,c}^0 \quad (3.13)$$

Zusätzlich finden die mit der Anwendung der Sauerstoffverbrauchsmethode verbundenen Annahmen und Vereinfachungen Anwendung [49, 50]. Insbesondere gilt:

- Die Laborluft besteht aus O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>, ihre Zusammensetzung ändert sich während eines Versuchs nicht, so dass für die Gaskomponente  $g$  gilt:  $X_{g,\infty}^0 = X_{g,\infty}^i = X_{g,\infty}$ ; alle weiteren inerten Gase sind im Stickstoff-Anteil enthalten und werden nicht gesondert betrachtet.
- Die molare Masse der Gesamtströmung wird als konstante Größe angesehen:  $M_e \approx M_a \approx 29 \text{ g/mol}$ . Dies ist mit einem Fehler von 0,24 % beispielsweise für Cellulose-Verbrennungen akzeptabel [48, S. 20] und [49, Eq. 16].

Mit Gl. (3.8) ergibt sich der Referenz-/Einstrom-Sauerstoffmassenstrom an der Probenahmestelle im Abzugsrohr  $\dot{m}_{O_2,d}^i$  zu:

$$\dot{m}_{O_2,d}^i = X_{O_2,d}^i \dot{m}_d^i \frac{M_{O_2}}{M_a} \quad (3.14a)$$

$$= \dot{m}_{O_2,c}^i + \dot{m}_{O_2,\infty}^i \quad (3.14b)$$

$$\begin{aligned} &= \left\{ X_{O_2,c}^i \dot{m}_{a,c}^i + X_{O_2,\infty} \dot{m}_{\infty}^i \right\} \frac{M_{O_2}}{M_a} \\ &= \left\{ X_{O_2,c}^i \dot{m}_{a,c}^i + X_{O_2,\infty} (\dot{m}_d^i - \dot{m}_{a,c}^i - \dot{m}_p) \right\} \frac{M_{O_2}}{M_a}. \end{aligned} \quad (3.14c)$$

Für den Abgas-Sauerstoffmassenstrom im Abzugsrohr  $\dot{m}_{O_2,d}$  folgt analog:

$$\dot{m}_{O_2,d} = X_{O_2,d} \dot{m}_d \frac{M_{O_2}}{M_e} \quad (3.15a)$$

$$= \dot{m}_{O_2,c} + \dot{m}_{O_2,\infty} \quad (3.15b)$$

$$\begin{aligned} &= \left\{ X_{O_2,c} \dot{m}_{e,c} + X_{O_2,\infty} \dot{m}_{\infty} \right\} \frac{M_{O_2}}{M_e} \\ &= \left\{ X_{O_2,c} \dot{m}_{e,c} + X_{O_2,\infty} (\dot{m}_d - \dot{m}_{a,c} - \dot{m}_p) \right\} \frac{M_{O_2}}{M_e}. \end{aligned} \quad (3.15c)$$

Der Referenz-Sauerstoffmassenstrom  $\dot{m}_{O_2,d}^i$  kann während eines Versuchs mess-technisch nicht bestimmt werden. Vor dem Versuch ( $t = 0$ ) ergibt sich der Einstrom-Sauerstoffmassenstrom im Abzugsrohr  $\dot{m}_{O_2,d}^0$  zu:

$$\dot{m}_{O_2,d}^0 = X_{O_2,d}^0 \dot{m}_d^0 \frac{M_{O_2}}{M_a} \quad (3.16a)$$

$$= \dot{m}_{O_2,c}^0 + \dot{m}_{O_2,\infty}^0 \quad (3.16b)$$

$$\begin{aligned} &= \left\{ X_{O_2,c}^0 \dot{m}_{a,c}^0 + X_{O_2,\infty} \dot{m}_{\infty}^0 \right\} \frac{M_{O_2}}{M_a} \\ &= \left\{ X_{O_2,c}^0 \dot{m}_{a,c}^0 + X_{O_2,\infty} (\dot{m}_d^0 - \dot{m}_{a,c}^0) \right\} \frac{M_{O_2}}{M_a}. \end{aligned} \quad (3.16c)$$

Er entspricht gemäß obigen Vorüberlegungen zum Temperaturanstieg bzw. -abfall *nicht* dem Sauerstoffmassenzustrom während des Versuchs. Vielmehr variiert er während des Versuchs mit dem durch Dichteänderungen der Abgase veränderlichen Abzugs-Massenstrom. Es gilt daher für die Einstrombedingungen:

$$\dot{m}_{O_2,d}^i(t) \neq \dot{m}_{O_2,d}^i(t = 0) \quad \longrightarrow \quad \dot{m}_{O_2,d}^i \neq \dot{m}_{O_2,d}^0. \quad (3.17)$$

Der Frischgas-Sauerstoffmassenstrom  $\dot{m}_{O_2,c}^i$  der Atmosphärenkammer bleibt während des Versuchs konstant (Modellannahme; vgl. Gln. (3.12) und (3.13)). Es gilt:

$$\dot{m}_{O_2,c}^i = \dot{m}_{O_2,c}^0 \quad (3.18a)$$

$$X_{O_2,c}^i \dot{m}_{a,c}^i = X_{O_2,c}^0 \dot{m}_{a,c}^0. \quad (3.18b)$$

Der Referenz-Sauerstoffmassenstrom im Abzugsrohr während des Versuchs ergibt sich in Anlehnung an den Ansatz in Gl. (3.7): Er folgt als Funktion aus der vor dem Versuch einströmenden Sauerstoffmasse und der Veränderung des Laborluftstroms. Wenn der Frischgas-Massenstrom  $\dot{m}_{a,c}$  konstant ist, kann Gl. (3.18b) als Verbindungsglied zwischen Gl. (3.14) und (3.16) dienen. Es folgt dann:

$$\dot{m}_{O_2,d}^i = \dot{m}_{O_2,d}^0 - (\dot{m}_{O_2,\infty}^0 - \dot{m}_{O_2,\infty}) \quad (3.19a)$$

$$\begin{aligned} &= \dot{m}_{O_2,d}^0 - X_{O_2,\infty}(\dot{m}_d^0 - \dot{m}_d^i + \dot{m}_p) \frac{M_{O_2}}{M_a} \\ &= \left\{ X_{O_2,d}^0 \dot{m}_d^0 - X_{O_2,\infty} \left( \dot{m}_d^0 - \dot{m}_d^i + \dot{m}_p \right) \right\} \frac{M_{O_2}}{M_a}. \end{aligned} \quad (3.19b)$$

Mit Gl. (3.14a) folgt für den Sauerstoff-Volumenanteil des in den Bilanzraum einströmenden Gasstroms während eines Versuchs:

$$X_{O_2,d}^i = X_{O_2,d}^0 \frac{\dot{m}_d^0}{\dot{m}_d^i} - X_{O_2,\infty} \left( \frac{\dot{m}_d^0}{\dot{m}_d^i} - 1 \right) - X_{O_2,\infty} \frac{\dot{m}_p}{\dot{m}_d^i}. \quad (3.20)$$

Der Quotient der Abzugs-Massenströme  $\dot{m}_d^0$  und  $\dot{m}_d^i$  zu unterschiedlichen Versuchszeitpunkten beschreibt einen Veränderlichkeitsfaktor. Er quantifiziert als  $\varepsilon$  das Verhältnis, um das sich der Abzugs-Massenstrom während eines Brandversuchs aufgrund Dichteänderungen gegenüber Vorversuchsbedingungen verändert. Mit ihm zu

$$\varepsilon(t) = \frac{\dot{m}_d^0}{\dot{m}_d^i(t)} \quad \varepsilon = \frac{\dot{m}_d^0}{\dot{m}_d} \quad (3.21)$$

folgt die Formulierung der rechnerischen Berücksichtigung des Einflusses veränderlicher Teilmassenströme auf den Referenz-Sauerstoffvolumenanteil im Abzugsrohr während eines Brandversuchs im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter:

$$X_{O_2,d}^i = X_{O_2,d}^0 \varepsilon - X_{O_2,\infty} (\varepsilon - 1) - X_{O_2,\infty} \frac{\dot{m}_p}{\dot{m}_d^i}. \quad (3.22)$$

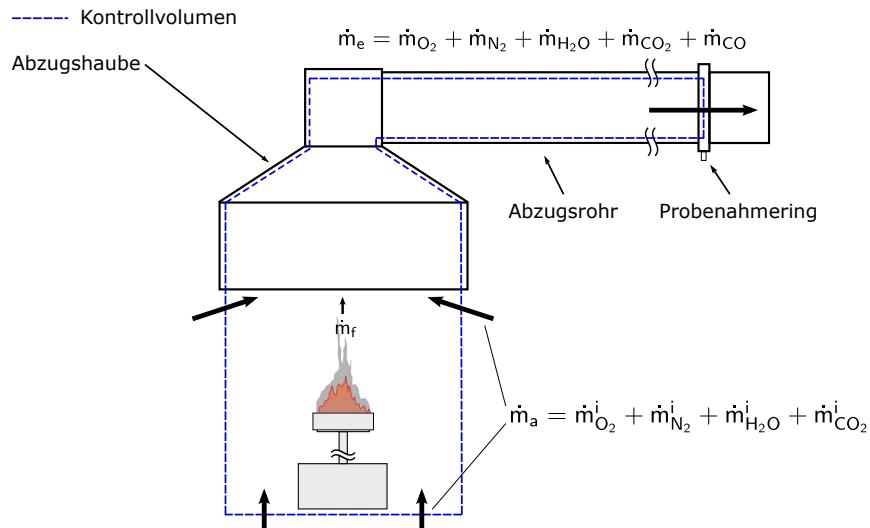
Der letzte Term ist bei üblichen  $\dot{m}_p \approx \dot{m}_f < 0,4 \text{ g/s}$  mit  $< 0,1 \text{ Vol.\% O}_2$  vernachlässigbar.

Es verbleibt mit  $\varepsilon$  aus Gl. (3.21) der rechnerische Zusammenhang für die Bestimmung des Referenz-Sauerstoffvolumenanteils  $X_{O_2,d}^i$  unter Berücksichtigung veränderlichen Laborluftstroms:

$$X_{O_2,d}^i = X_{O_2,d}^0 \varepsilon - X_{O_2,\infty} (\varepsilon - 1) . \quad (3.23)$$

Wobei die beiden Sauerstoff-Volumenanteile  $X_{O_2,d}^0$  und  $X_{O_2,\infty}$  jeweils als arithmetischer Mittelwert einer Messung über 60 s vor Versuchsbeginn bestimmt werden (Analogie: *Baseline Data* gem. ISO 5660-1 [51, Abschn. 11.3.1]).

Im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter erfolgen Gasmessungen für die Bilanzierung von Massenströmen ausschließlich im Abzugsrohr. Aus diesen Messwerten erfolgt die Berechnung der Wärmefreisetzungsraten. Eine Differenzierung von Teilströmen hinsichtlich ihres Ursprungs erfolgt nicht. Daher entfallen im Folgenden die unterscheidenden Indizes  $\infty$ ,  $c$ ,  $d$ . Die Wechselwirkungen der Teilströme werden durch Gl. (3.23) abgebildet. Das Bilanzmodell aus Abb. 3.18 kann folglich auf den Abzugs-Massenstrom, die Gesamtmaschenströme des Frischgas- bzw. Laborluftstroms und den Verbrennungsprodukten-Massenstrom reduziert werden (Abb. 3.19).



**Abb. 3.19:** Bilanzmodell des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter: Massenströme zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs und von Gasfreisetzungsraten

In Anwendung dieser rechnerischen Berücksichtigung veränderlicher Teilmassenströme ergeben sich nachfolgende Herleitung und Gleichungen für die Berechnung der Wärmefreisetzungsraten und ausgewählter Brandgasfreisetzungsraten:

**Wärmefreisetzungsrat (OC)** Die Wärmefreisetzungsrat nach der Sauerstoffverbrauchsmethode berechnet sich im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter in Anwendung des Bilanzmodells in Abb. 3.19 und ausgehend von HUGGETTS [46] Proportionalität (s. Abschn. 2.1.3.1) analog Gl. (2.4) aus

$$\dot{Q} = 13,1 \text{ kJ/gO}_2 \cdot (\dot{m}_{O_2}^i - \dot{m}_{O_2}). \quad (3.24)$$

Die messtechnisch umsetzbare Formulierung ergibt sich in Anlehnung an JANSSENSS Herleitung [49, 50] für Messsysteme mit Sauerstoff-, Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxiddaten inkl. Berücksichtigung unvollständiger Verbrennungspfade wie folgt. Wasser wird zum Schutz der Messzellen vor Korrosion adsorptiv abgeschieden (vgl. Anhang A). Dem wird durch diese Notation Rechnung getragen:

$$X_i = X_i^A (1 - X_{H_2O}). \quad (3.25)$$

Der Messgasstrom besteht damit und vereinfacht aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. Der Sauerstoff-Massenstrom im Frischgas  $\dot{m}_{O_2}^i$  und Abgas  $\dot{m}_{O_2}$  ergibt sich dann zu:

$$\dot{m}_{O_2}^i = \frac{X_{O_2}^{A^i}}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^{A^i}} \cdot \dot{m}_{N_2}^i \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \quad (3.26)$$

bzw.

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{X_{O_2}^A}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \cdot \dot{m}_{N_2} \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}}. \quad (3.27)$$

Stickstoff nimmt an der Reaktion nicht teil:  $\dot{m}_{N_2}^i = \dot{m}_{N_2}$ . Der Sauerstoffverbrauch ergibt sich damit aus den Sauerstoffmassenströmen nach Gl. (3.26) und (3.27):

$$\dot{m}_{O_2}^i - \dot{m}_{O_2} = \left[ \frac{X_{O_2}^{A^i} (1 - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) - X_{O_2}^A (1 - X_{CO_2}^{A^i})}{(1 - X_{O_2}^{A^i} - X_{CO_2}^{A^i}) (1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A)} \right] \cdot \dot{m}_{N_2} \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}}. \quad (3.28)$$

Der Stickstoffmassenstrom  $\dot{m}_{N_2}$  ist zudem nicht bekannt. Mit dem Molanteil  $X_{N_2}^0 = 1 - X_{O_2}^{A^i} - X_{CO_2}^{A^i}$  des Frischluftmassenstroms  $\dot{m}_a$  ergibt sich aus Gl. (3.28) und Gl. (3.24) und unter Berücksichtigung abgeschiedenen Wassers nach Gl. (3.25) die Wärmefreisetzungsrat

$$\dot{q} = E_{O_2} \left[ \frac{X_{O_2}^{A^i} (1 - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) - X_{O_2}^A (1 - X_{CO_2}^{A^i})}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \right] \dot{m}_a \frac{M_{O_2}}{M_a} (1 - X_{H_2O}^i). \quad (3.29)$$

Der Sauerstoffverbrauchsfaktor  $\phi$  normiert den Sauerstoffverbrauch auf seinen Zustrom im Frischgas:

$$\phi = \frac{\dot{m}_{O_2}^i - \dot{m}_{O_2}}{\dot{m}_{O_2}^i} \rightarrow \phi = \frac{X_{O_2}^{A^i} (1 - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) - X_{O_2}^A (1 - X_{CO_2}^{A^i})}{(1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) X_{O_2}^{A^i}}. \quad (3.30)$$

Der Frischgas-Massenstrom  $\dot{m}_a$  kann während eines Brandversuchs nicht gemessen werden. Im Abzugsrohr des Cone Calorimeter strömt der Abgasstrom  $\dot{m}_e$ . Durch rechnerische Berücksichtigung stöchiometrischer Überlegungen [47–50] zum funktionalen Zusammenhang zwischen Frischgas- und Abgasstrom zu

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi(\alpha - 1)} \quad (3.31)$$

folgt die Wärmefreisetzungsrates für vollständige Verbrennungen aus Gl. (3.29) und mit Gl. (3.30) zu

$$\dot{q} = E \cdot \frac{\phi}{1 + \phi(\alpha - 1)} \dot{m}_e \frac{M_{O_2}}{M_a} (1 - X_{H_2O}^i) X_{O_2}^{A^i}. \quad (3.32)$$

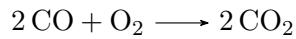
Für Versuchsbrände, deren Verbrennungsreaktionen zumeist und insbesondere im Controlled-atmosphere Cone Calorimeter nicht vollständig erfolgen, ergibt sich die Wärmefreisetzungsrates aus der Anwendung des *Satz von HESS*:

$$\dot{q}_{\text{unv}} = \dot{q}_{\text{vollst}} - \dot{q}_{CO}. \quad (3.33)$$

Die Wärmefreisetzungsrates der Kohlenstoffmonoxid-Oxidation  $\dot{q}_{CO}$  wird durch die Sauerstoffverbrauchsmethode bestimmt zu

$$\dot{q}_{CO} = E_{CO} \cdot (\Delta \dot{m}_{O_2})_{CO}. \quad (3.34)$$

Der Sauerstoffverbrauch für die Kohlenstoffmonoxid-Oxidation  $(\Delta \dot{m}_{O_2})_{CO}$  ergibt sich aus stöchiometrischen Überlegungen [47, 49] zu



$$(\Delta \dot{m}_{O_2})_{CO} = \frac{1}{2} (1 - \phi) \frac{X_{CO}^A}{X_{O_2}^A} \frac{M_{O_2}}{M_a} \dot{m}_a (1 - X_{H_2O}^i) X_{O_2}^{A^i}. \quad (3.35)$$

Für die Wärmefreisetzung einer unvollständigen Verbrennungsreaktion folgt daraus

$$\dot{q}_{\text{unv}} = E(\dot{m}_{O_2}^i - \dot{m}_{O_2}) - (E_{CO} - E)(\Delta \dot{m}_{O_2})_{CO} \quad (3.36)$$

bzw.

$$\dot{q} = \left[ E\phi - (E_{CO} - E) \frac{1 - \phi}{2} \frac{X_{CO}^A}{X_{O_2}^A} \right] \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi(\alpha - 1)} \frac{M_{O_2}}{M_a} (1 - X_{H_2O}^i) X_{O_2}^{A^i}. \quad (3.37)$$

Die Referenzwerte der Frischgas-Volumenanteile  $X_{O_2}^{A^i}$ ,  $X_{CO_2}^A$  und  $X_{H_2O}^i$  ergeben sich unter Berücksichtigung veränderlichen Laborluftmassenstroms nach oben dargestelltem Schema für

1. den Wasserdampfvolumenanteil  $X_{H_2O}^i$  zu:

$$\dot{m}_{H_2O,d}^i = X_{H_2O,d}^i \dot{m}_d^i \frac{M_{H_2O}}{M_a} \quad (3.38a)$$

$$= \dot{m}_{H_2O,c}^i + \dot{m}_{H_2O,\infty}^i \quad (3.38b)$$

$$= X_{H_2O,\infty}^i (\dot{m}_e^i - \dot{m}_{a,c}^i) \frac{M_{H_2O}}{M_a} \quad (3.38c)$$

$$X_{H_2O}^i = X_{H_2O,\infty}^i \left( 1 - \frac{\dot{m}_{a,c}}{\dot{m}_e} \right) \quad (3.39a)$$

$$= X_{H_2O,\infty}^i \cdot \gamma, \quad (3.39b)$$

2. den Kohlenstoffdioxidvolumenanteil  $X_{CO_2}^A$  analog zu:

$$X_{CO_2}^A = X_{CO_2,\infty}^A \cdot \gamma, \quad (3.40)$$

3. den Sauerstoffvolumenanteil  $X_{O_2}^{A^i}$  aus Gl. (3.23) zu:

$$X_{O_2}^{A^i} = X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2,\infty}^A (\varepsilon - 1). \quad (3.41)$$

Die Gaskomponenten-Volumenanteile der Laborluft  $X_{O_2,\infty}^A, X_{CO_2,\infty}^A$  werden als arithmetische Mittelwerte der Messwerte über 60 s vor der Einstellung der Gaszufuhr zur Atmosphärenkammer bestimmt.

Für die Berücksichtigung veränderlicher Teilmassenströme folgen: als Veränderlichkeitsfaktor des Abzugsmassenstroms  $\varepsilon$  (aus Gl. (3.21)) bzw. veränderlicher Verdünnungsfaktor  $\gamma$  (aus Gl. (3.39))

$$\varepsilon = \frac{\dot{m}_e^0}{\dot{m}_e} \quad \gamma = 1 - \frac{\dot{m}_{a,c}}{\dot{m}_e}. \quad (3.42)$$

Mit dem rechnerisch korrigierten Referenz-Sauerstoffvolumenanteil nach Gl. (3.41) folgt in Verbindung mit dem Sauerstoffverbrauchsfaktor  $\phi$  nach Gl. (3.30), dem Wasserdampfvolumenanteil nach Gl. (3.39b) und dem Einstrom-Kohlenstoffdioxidvolumenanteil gemäß Gl. (3.40) aus der abstrakten Form der HRR-Berechnungsgleichung gemäß Gl. (3.37) die Berechnungsgleichung der Wärmefreisetzungsraten mittels Sauerstoffverbrauchsmethode im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter final zu:

$$\begin{aligned} \dot{q} &= E \cdot 1,10 \cdot \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2,\infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} \cdot C \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \cdot (1 - X_{H_2O,\infty} \gamma) \\ &\times \left[ \frac{\phi - 0,172(1 - \phi) X_{CO}^A / X_{O_2}^A}{(1 - \phi) + \phi \left( 1 + 0,5 \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2,\infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} \right)} \right] \end{aligned} \quad (3.43)$$

mit

$$\phi = \frac{\left[ \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2,\infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} \left\{ 1 - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A \right\} \right] - \left[ X_{O_2}^A \left\{ 1 - X_{CO_2,\infty}^A \gamma \right\} \right]}{\left\{ 1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A \right\} \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2,\infty}^A (\varepsilon - 1) \right\}}. \quad (3.44)$$

**Wärmefreisetzungsraten (CDG)** Die Überlegungen zu Teilströmen im Bilanzmodell in Abb. 3.18 und zur Berücksichtigung ihrer Veränderlichkeit gemäß Gln. (3.39), (3.40) und (3.41) gelten analog für die Anwendung der Kohlenoxidbildungsmethode. Nach ihr berechnet sich die Wärmefreisetzungsraten ausgehend von TEWARSONS [57] Proportionalität (s. Abschn. 2.1.3.1) und analog Gl. (2.7d) aus

$$\dot{Q} = 13,3 \text{ kJ/gCO}_2 \cdot (\dot{m}_{CO_2} - \dot{m}_{CO_2}^i) + 11,1 \text{ kJ/gCO} \cdot \dot{m}_{CO}. \quad (3.45)$$

### 3.4 Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

---

Mit den Konventionen zur Notation aus der obigen Herleitung folgt für die Berechnung der Wärmefreisetzungsraten mittels Kohlenoxidbildungsmethode im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter:

$$\begin{aligned} \dot{q} = & \left[ E_{CO_2} \cdot \frac{X_{CO_2}^A \left[ 1 - \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2, \infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} \right] - X_{CO_2, \infty}^A \gamma \left[ 1 - X_{O_2}^A - X_{CO}^A \right] M_{CO_2}}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \frac{M_{CO_2}}{M_a} \right. \\ & + E_{CO} \cdot \left. \frac{X_{CO}^A \left[ 1 - \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2, \infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} - X_{CO_2, \infty}^A \gamma \right] M_{CO}}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \frac{M_{CO}}{M_a} \right] \\ & \times C \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \cdot \frac{1 - X_{H_2O, \infty} \gamma}{1 + 0,105\phi} \end{aligned} \quad (3.46)$$

mit Veränderlichkeitsfaktor  $\varepsilon$  und Verdünnungsfaktor  $\gamma$  gemäß Gl. (3.42) und dem Sauerstoffverbrauchsfaktor  $\phi$  identisch zu Gl. (3.44)

$$\phi = \frac{\left[ \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2, \infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} \left\{ 1 - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A \right\} \right] - \left[ X_{O_2}^A \left\{ 1 - X_{CO_2, \infty}^A \gamma \right\} \right]}{\left\{ 1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A \right\} \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2, \infty}^A (\varepsilon - 1) \right\}}. \quad (3.47)$$

**Entstehungsanteile** Entstehungsanteile  $y_i$  einer Brandrauchkomponente  $i$  ergeben sich nach Abschnitt 2.1.3.6 und werden mit Daten aus dem Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter unter Berücksichtigung veränderlichen Laborluftmassenstroms im Abzugsrohr wie folgt berechnet:

Die **Kohlenstoffdioxid(CO<sub>2</sub>)-Bildungsrate**  $\dot{g}_{CO_2}$  folgt aus den CO<sub>2</sub>-Massenströmen des Frischgas- und Abgasstroms

$$\dot{m}_{CO_2}^i = \frac{X_{CO_2}^{A^i}}{1 - X_{O_2}^{A^i} - X_{CO_2}^{A^i}} \cdot \dot{m}_{N_2}^i \frac{M_{CO_2}}{M_{N_2}} \quad (3.48)$$

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{X_{CO_2}^A}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \cdot \dot{m}_{N_2} \frac{M_{CO_2}}{M_{N_2}} \quad (3.49)$$

$$\dot{g}_{CO_2} = \dot{m}_{CO_2} - \dot{m}_{CO_2}^i \quad (3.50a)$$

$$= \frac{X_{CO_2}^A(1 - X_{O_2}^{A^i}) - X_{CO_2}^{A^i}(1 - X_{O_2}^A - X_{CO}^A)}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi(\alpha - 1)} \frac{M_{CO_2}}{M_a} (1 - X_{H_2O}^i) \quad (3.50b)$$

mit dem Sauerstoffverbrauchsfaktor  $\phi$  aus Gl. (3.30). Unter Berücksichtigung eines veränderlichen Laborluftstroms folgt daraus

$$\begin{aligned} \dot{g}_{CO_2} &= 1,50 \cdot C \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \cdot (1 - X_{H_2O,\infty} \gamma) \\ &\times \left[ \frac{X_{CO_2}^A \left( 1 - \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2,\infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} \right) - X_{CO_2,\infty}^A \gamma (1 - X_{O_2}^A - X_{CO}^A)}{(1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) \left( 1 + 0,5\phi \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2,\infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} \right)} \right] \end{aligned} \quad (3.51)$$

mit  $\phi$  analog Gl. (3.44)

$$\phi = \frac{\left[ \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2,\infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} \left\{ 1 - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A \right\} \right] - \left[ X_{O_2}^A \left\{ 1 - X_{CO_2,\infty}^A \gamma \right\} \right]}{\left\{ 1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A \right\} \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2,\infty}^A (\varepsilon - 1) \right\}}. \quad (3.52)$$

Der Kohlenstoffdioxid-Entstehungsanteil (**CO<sub>2</sub>-Yield**) folgt daraus und gemäß Abschnitt 2.1.3.6 zu

$$Y_{CO_2} = \frac{\dot{m}_{CO_2}}{\Delta m_f} \quad (3.53a)$$

$$y_{CO_2} = \frac{\dot{g}_{CO_2}}{\dot{m}_f}. \quad (3.53b)$$

Mit  $\dot{m}_{CO}^i = 0$  ergibt sich die **Kohlenstoffmonoxid(CO)-Bildungsrate**  $\dot{g}_{CO}$  aus dem CO-Massenstrom im Abzugsrohr zu

$$\dot{g}_{CO} = \dot{m}_{CO} = \frac{X_{CO}^A(1 - X_{O_2}^{A^i} - X_{CO_2}^{A^i})}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi(\alpha - 1)} \frac{M_{CO}}{M_a} (1 - X_{H_2O}^i) \quad (3.54)$$

mit dem Sauerstoffverbrauchsfaktor  $\phi$  aus Gl. (3.30). Unter Berücksichtigung eines

veränderlichen Laborluftstroms folgt daraus

$$\begin{aligned} \dot{g}_{CO} = \dot{m}_{CO} &= \frac{X_{CO}^A \left( 1 - \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2, \infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} - X_{CO_2, \infty}^A \gamma \right)}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \\ &\times \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi(\alpha - 1)} \frac{M_{CO}}{M_a} (1 - X_{H_2O, \infty} \gamma) \end{aligned} \quad (3.55)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \dot{g}_{CO} &= 1,0 \cdot C \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \cdot (1 - X_{H_2O, \infty} \gamma) \\ &\times \left[ \frac{X_{CO}^A \left( 1 - \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2, \infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} - X_{CO_2, \infty}^A \gamma \right)}{(1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A) \left( 1 + 0,5\phi \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2, \infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} \right)} \right] \end{aligned} \quad (3.56)$$

mit dem Sauerstoffverbrauchsfaktor  $\phi$  identisch zu Gl. (3.44).

Daraus ergibt sich der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil (**CO-Yield**) gemäß Abschnitt 2.1.3.6 zu

$$Y_{CO} = \frac{\dot{m}_{CO}}{\Delta m_f} \quad (3.57a)$$

$$y_{CO} = \frac{\dot{g}_{CO}}{\dot{m}_f}. \quad (3.57b)$$

Die **Sauerstoff(O<sub>2</sub>)-Verbrauchsrate**  $\dot{c}_{O_2}$  und der Sauerstoff-Verbrauchsanteil  $\Psi_{O_2}, \psi_{O_2}$  folgen analogen Ansätzen. Für die Sauerstoffverbrauchsrate gilt

$$\dot{c}_{O_2} = \dot{m}_{O_2}^i - \dot{m}_{O_2} \quad (3.58a)$$

$$= \left[ \frac{X_{O_2}^{A^i} \left( 1 - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A \right) - X_{O_2}^A \left( 1 - X_{CO_2}^{A^i} \right)}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO_2}^A - X_{CO}^A} \right] \dot{m}_a \frac{M_{O_2}}{M_a} (1 - X_{H_2O}^i). \quad (3.58b)$$

Mit dem Sauerstoffverbrauchsfaktor  $\phi$  aus Gl. (3.30) und unter Berücksichtigung veränderlichen Laborluftstroms folgt daraus und mit dem Sauerstoffverbrauchsfaktor  $\phi$  identisch zu Gl. (3.44):

$$\dot{c}_{O_2} = 1,10 \cdot \left\{ X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2,\infty}^A (\varepsilon - 1) \right\} \cdot \frac{\phi}{1 + 0,105\phi} \cdot C \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \cdot (1 - X_{H_2O,\infty} \gamma) \quad (3.59)$$

Der Sauerstoff-Verbrauchsanteil (**O<sub>2</sub>-Yield**) ergibt sich daraus und basierend auf Abschnitt 2.1.3.7:

$$\Psi_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{\Delta m_f} \quad (3.60a)$$

$$\psi_{O_2} = \frac{\dot{c}_{O_2}}{\dot{m}_f}. \quad (3.60b)$$

**Äquivalenzverhältnis** Das Äquivalenzverhältnis ergibt sich gemäß Abschnitt 2.1.3.9 und im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter nach folgendem Zusammenhang. Für das globale Äquivalenzverhältnis wird die Atmosphärenkammer als Bilanzraum verstanden und der Frischgas-Sauerstoffmassen in die Atmosphärenkammer  $\dot{m}_{O_2,c}$  für die Berechnung berücksichtigt:

$$\begin{aligned} \phi_g &= \frac{\dot{m}_f / \dot{m}_{O_2,c}}{(\dot{m}_f / \dot{m}_{O_2})_{stö}} \\ &= r_{O_2,stö} \cdot \left( \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{O_2,c}} \right)_{akt}. \end{aligned} \quad (3.61a)$$

Dem Vorschlag HIETANIEMIS [163] (s. Abschn. 2.2.5) folgend, kann im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter das effektive Äquivalenzverhältnis  $\phi_{eff}$  zur Berücksichtigung der Einflüsse von Nachverbrennungen dienen [67]. Das effektive Äquivalenzverhältnis bestimmt sich dann aus der Sauerstoffverbrauchsrate  $\dot{c}_{O_2}$  aus Gl. (3.59) statt aus dem Frischgas-Sauerstoffmassenstrom.

$$\phi_{eff} = r_{O_2,stö} \cdot \left( \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{O_2}^i - \dot{m}_{O_2}} \right)_{akt} \quad (3.62a)$$

$$= r_{O_2,stö} \cdot \left( \frac{\dot{m}_f}{\dot{c}_{O_2}} \right)_{akt}. \quad (3.62b)$$

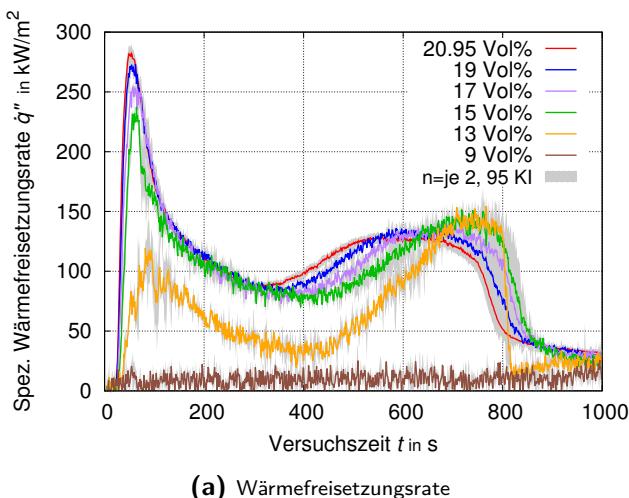
### 3.4.4 Ergebnisse

#### 3.4.4.1 Brennen in reduziertem Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil

Den Einfluss des Frischgas-Sauerstoffvolumenanteils der Verbrennungsatmosphäre auf die Verläufe ausgewählter Brandkenngrößen im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter stellen Abb. 3.20 für Spanholz und Abb. 3.21 bzw. Abb. 3.22 für PMMA dar. Es sind jeweils Berechnungsdaten über der Versuchszeit aufgetragen. Einzelwertangaben ausgewählter Größen für die Hauptbrandphasen der Versuche sind in Tab. 3.7 (Spanholz) und Tab. 3.8 bzw. Tab. 3.9 (beide PMMA) aufgelistet (vgl. Abschn. 3.1.2/Abb. 3.1: Zeitraum des 10 %- bis 90 %-igen bzw. 10 %- bis 85 %-igen Massenverlustes der Probe). Für den Frischgas-Sauerstoffmassenstrom  $\dot{m}_{O_2,c}$  und das Äquivalenzverhältnis  $\phi_g$  werden jeweils arithmetische Mittelwerte der Größen aus dem Betrachtungszeitraum angegeben. Die freigesetzte Verbrennungswärme (THE), der Sauerstoff-Verbrauchsanteil (O<sub>2</sub>-Yield) sowie die Kohlenstoffdioxid- (CO<sub>2</sub>) bzw. Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteile (CO-Yield) repräsentieren jeweils integrale Einzelwerte für den Betrachtungszeitraum. Zudem weisen die Tabellen Änderungsfaktoren  $\omega_{20,95}$  für die Einzelwerte gegenüber Bezugswerten aus 20,95 Vol.% Sauerstoffkonzentration aus (grau hinterlegte Spalten).

Bei Spanholz-Bränden in 20,95 Vol.% bis inklusive 15 Vol.% Sauerstoffanteil waren während der gesamten Hauptbrandphase Flammen über der Probenoberfläche zu beobachten. Auch bei Bränden in 13 Vol.% O<sub>2</sub> fanden flammende Verbrennungen statt, allerdings waren die Flammen unter diesen sauerstoffreduzierten Bedingungen bis ca. 400 s Versuchsdauer von der Probenoberfläche abgehoben und zeitweise nur oberhalb des Cone-Heizelements im Abgasrohr zu erkennen. In 9 Vol.% O<sub>2</sub> und geringeren Sauerstoffvolumenkonzentrationen wurden flammende Verbrennungen nicht beobachtet.

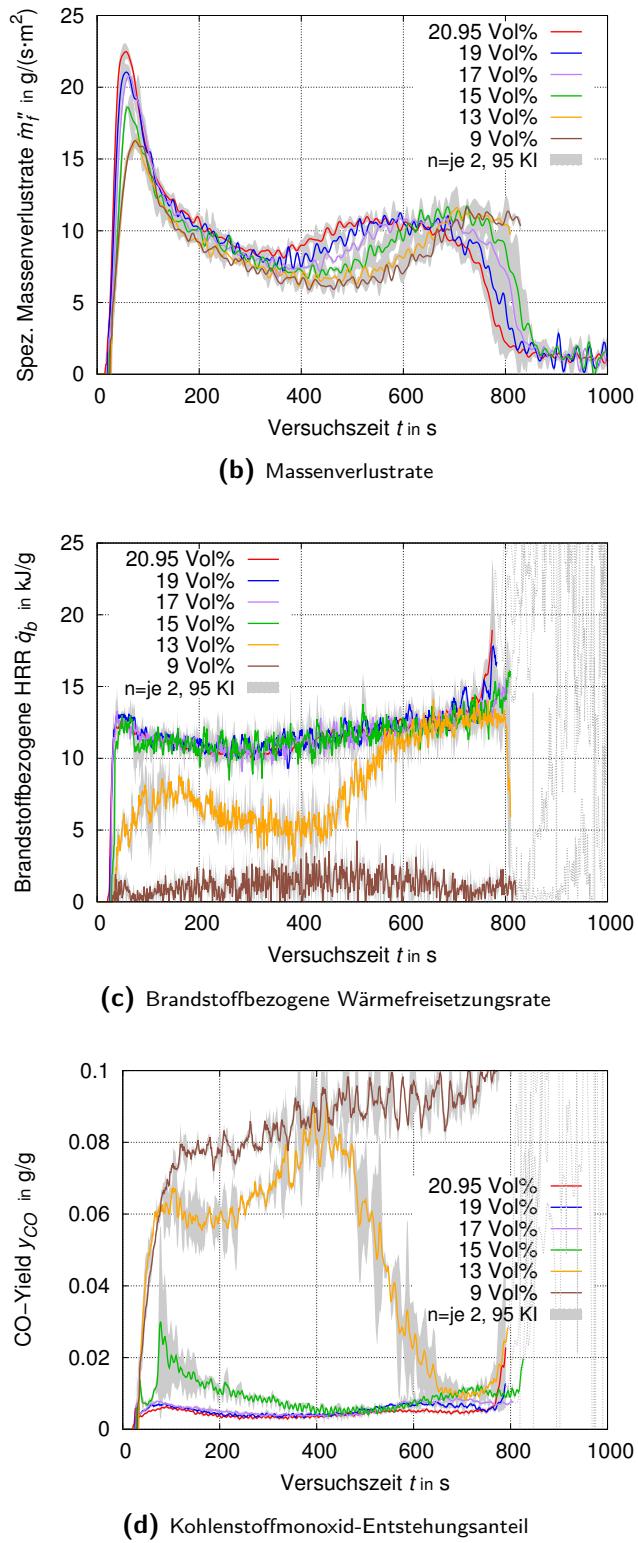
Ähnlich der Beobachtungen aus dem Closed-CACC in Abschnitt 3.3.4.1 zeigen die Verläufe der Spanholz-Wärmefreisetzung- und Massenverlustrate gemäß Abb. 3.20a bzw. Abb. 3.20b, dass ein reduzierter Sauerstoffvolumenanteil 1.) systematisch geringere initiale Anstiege, zu 2.) systematisch niedrigeren Maximalwerten und 3.)



**Abb. 3.20:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von Spanholz:

Verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und 150 l/min Frischgasvolumenstrom

systematisch niedrigere Minimalwerte vor 4.) systematisch verzögertem Rückseiten-effekt bewirkt.



**Abb. 3.20: Fortsetzung:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von Spanholz:

Verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und 1501/min Frischgasvolumenstrom

In Bezug auf die Höhe des zweiten Maximalwerts der Massenverlustrate gemäß Abb. 3.20b kann eine grundsätzliche Tendenz zu höheren zweiten Maxima in reduzierten Sauerstoffanteilen nicht ausgeschlossen werden. Eine gleichgerichtete und systematische Tendenz ist anhand des Verlaufs der Wärmefreisetzungsraten gemäß Abb. 3.20a im Bereich des Rückseiteneffekts deutlich zu erkennen. Diese Beobachtungen werden in Abschnitt 3.4.4.4 gedeutet. Verläufe der brandstoffbezogenen Wärmefreisetzungsraten deuten keine Einflüsse durch den Sauerstoffvolumenanteil der Atmosphäre an, solange flammende Verbrennungen an der Probenoberfläche stattfinden. Die Änderungsfaktoren gemäß Tab. 3.7 bestätigen dies für die Hauptbrandphasen der Spanholz-Versuche. Der Sauerstoffvolumenanteil der Verbrennungsatmosphäre hat keinen signifikanten Einfluss auf die Wärme- und Kohlenstoffdioxidfreisetzung: Die gesamte freigesetzte Verbrennungswärme (THE) ändert sich in Abhängigkeit von der eingestellten Sauerstoffvolumenkonzentration  $\pm 2\text{-}7\%$  um den Wert  $Q'' = 73,8 \text{ MJ/m}^2$ . Der O<sub>2</sub>-Yield beträgt  $\Psi_{O_2} = 0,87 \text{ g/g}$  mit  $\pm 1\text{-}3\%$ . Und auch der CO<sub>2</sub>-Yield aus unterschiedlichen Sauerstoffvolumenanteilen variiert  $\pm 1\text{-}3\%$  um  $Y_{CO_2} = 1,05 \text{ g/g}$ . Bei Versuchseinstellungen, die bei 13 Vol.% Sauerstoffanteil und weniger nicht-flammendes Schwelen während des Betrachtungszeitraums bedingen, sinkt die Verbrennungswärme um 40 % bis 90 %.

**Tab. 3.7:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von Spanholz: Ergebnisse für verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und 1501/min Frischgasvolumenstrom; Einzelwerte des 10-90 %igen Massenverlusts

Parameter	Arith. Mittelwerte		THE		O <sub>2</sub> -Yield		CO <sub>2</sub> -Yield		CO-Yield	
	$X_{O_2,c}$ [Vol. %]	$\bar{m}_{O_2,c}$ [g/s]	$\bar{\phi}_g$	$Q''_{10-90}$ [MJ/m <sup>2</sup> ]	$\omega_{20,95}$	$\Psi_{O_2}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$	$Y_{CO_2}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$	$Y_{CO}$ [g/g]
20,95 Vol.%	0,71	0,203	73,8	1,04	0,869	1,053	0,0045			
20 Vol.%	0,65	0,218	76,8	1,02	0,892	1,062	0,0048	1,08		
19 Vol.%	0,62	0,224	75,2	1,02	0,886	1,054	0,0054	1,21		
18 Vol.%	0,59	0,226	74	1	0,863	0,99	0,0055	1,24		
17 Vol.%	0,55	0,242	71,7	0,97	0,876	1,01	0,0058	1,29		
16 Vol.%	0,53	0,251	72,5	0,98	0,867	1	0,0063	1,41		
15 Vol.%	0,49	0,258	68,4	0,93	0,874	1,01	0,0097	2,17		
13 Vol.%	0,43	0,277	45,1	0,61	0,63	0,72	0,0509	11,36		
13 Vol.% [600 s bis 727 s*]					0,946	1,08	0,0123	2,73		
9 Vol.%	0,3	0,397	7	0,09	0,101	0,12	0,214	0,2	0,0886	19,77

\* Zeitraum erkennbarer Flammenerscheinung über der Probenoberfläche

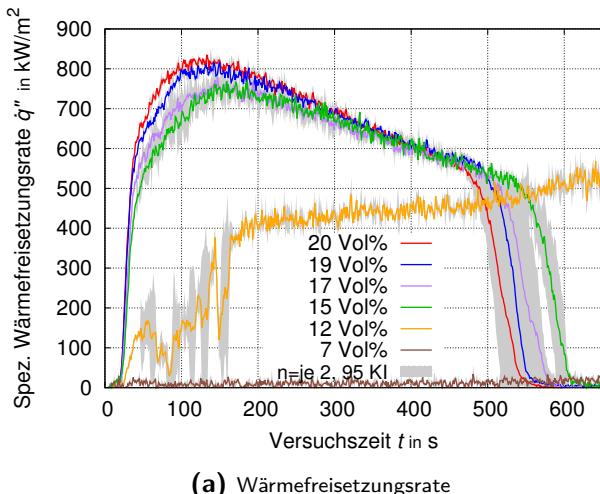
Der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil flammender Verbrennungen nimmt gemäß Tab. 3.7 mit abnehmendem Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil systematisch und signifikant zu. Gegenüber Versuchen in 20,95 Vol.% O<sub>2</sub> steigt er von  $Y_{CO} = 0,005 \text{ g/g}$  um 8 % bis 2,7-fach auf Maximalwerte von  $Y_{CO} = 0,0123 \text{ g/g}$  bei 13 Vol.% O<sub>2</sub>. Sehr deutlich grenzen sich CO-Yields aus flammenden und nicht flammenden Verbrennungsformen voneinander ab (Abb. 3.20d). Bei teilweiser flammloser Verbrennung in 13 Vol.% O<sub>2</sub> ergibt sich eine CO-Freisetzung von  $Y_{CO} = 0,05 \text{ g/g}$ , was einer Steigerung auf das 11-Fache des Bezugswertes aus 20,95 Vol.% O<sub>2</sub> entspricht. Gänzlich flamm-

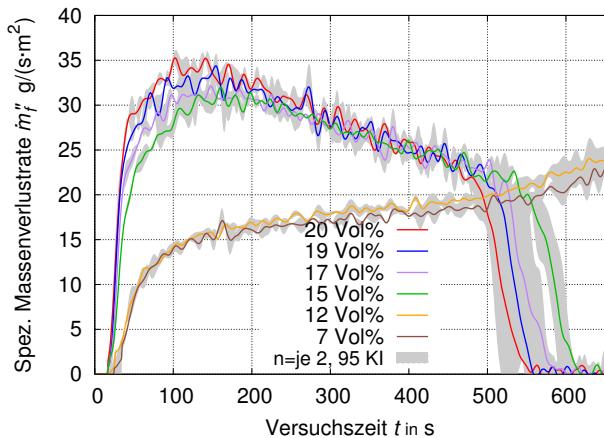
lose Verbrennungen bei z. B. 9 Vol.% O<sub>2</sub> setzen  $Y_{CO} = 0,09 \text{ g/g}$  Kohlenstoffmonoxid frei (Steigerung auf das 20-Fache). Trotz Steigerung auf das 2,7-Fache des Bezugswertes, bleibt der maximale CO-Yield flammender Verbrennungen mit  $Y_{CO,\max} = 0,0123 \text{ g/g}$  auch im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter in reduziertem Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil eine Größenordnung unter dem Vergleichswert von  $y_{CO,uv,wood} = 0,3 \text{ g/g}$  (MULHOLLAND [111–113], vgl. Abschn. 2.2.1.2). Das mittlere Äquivalenzverhältnis der Betrachtungszeiträume deutet mit max.  $\bar{\phi}_g = 0,277$  ähnlich dem Closed-CACC auch im Open-CACC auf brandlastgesteuerte Bedingungen hin.

Über die Einflüsse des Sauerstoffvolumenanteils auf die Verbrennung von Polymethylmethacrylat (Charge: PMMA02/04) lassen sich gleichartige Feststellungen treffen. Die Verläufe der Brandkenngrößen aus dem Open-CACC gemäß Abb. 3.21 ähneln jenen aus dem Closed-CACC aus Abb. 3.9. Es ist zu beobachten, dass bei Versuchen mit reduziertem Sauerstoffvolumenanteil von 20 Vol.% bis 15 Vol.% die Wärmefreisetzungsraten und Massenverlustraten nach der Zündung der Probenoberfläche mit abnehmender Sauerstoffkonzentration langsamer ansteigen, die Höhe der erreichten Maxima niedriger ist und die Flammen später erlöschen (Abb. 3.21a und Abb. 3.21b). Die Verbrennungswärme zeigt mit Veränderungen von  $\pm 1\text{-}3\%$  um  $Q'' = 270,9 \text{ MJ/m}^2$  gemäß Tab. 3.8 eine nicht signifikante Beeinflussung durch den Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil.

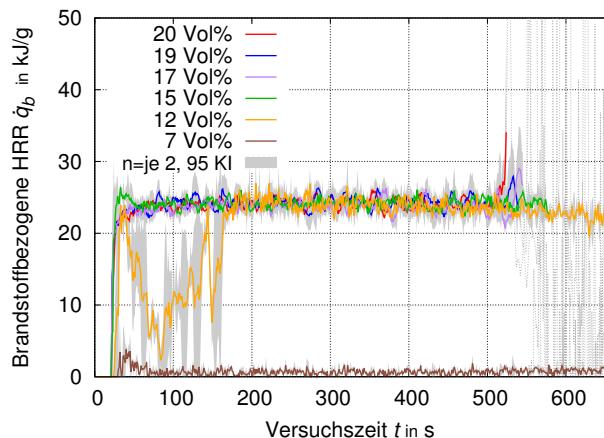
Eine Flammenerscheinung war bei Proben in 12 Vol.% Sauerstoffanteil im Bereich der Probenoberfläche nicht zu beobachten. Die Höhe der Wärmefreisetzungsraten aus Abb. 3.21a und die Verbrennungswärme  $Q''_{12 \text{ Vol.\%}} = 270,2 \text{ MJ/m}^2$  aus Tab. 3.8 suggerieren jedoch eine exotherme Reaktion zumindest eines Teils des Pyrolysegas-Frischgasgemischs in einem nicht einsehbaren Teil des Kammer-Abgasrohrs. Zeitweise beobachtbare Flammenbildung im Bereich des Cone-Heizelements stützt diese These (Ofen-Temperatur für 50 kW/m<sup>2</sup>: 430 °C bis 755 °C). Der Verlauf des CO-Yield bei 12 Vol.% Sauerstoffkonzentration aus Abb. 3.21d deutet auf eine unvollständige Verbrennung hin. Der summarische CO-Yield erreicht während der Hauptbrandphase

**Abb. 3.21:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von PMMA02/04:  
Verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und 150 l/min Frischgasvolumenstrom

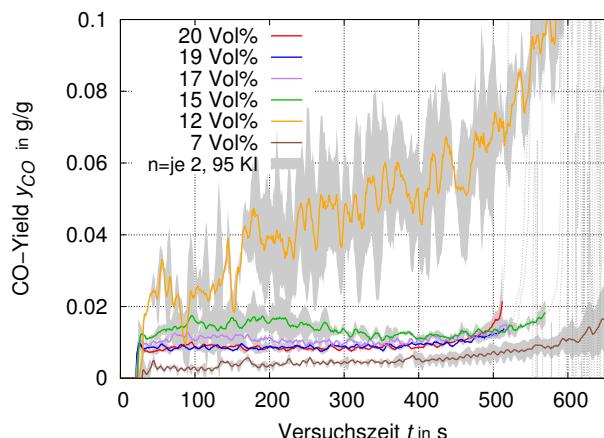




(b) Massenverlustrate



(c) Brandstoffbezogene Wärmefreisetzungsr率e



(d) Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil

**Abb. 3.21: Fortsetzung:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von PM-MA02/04:

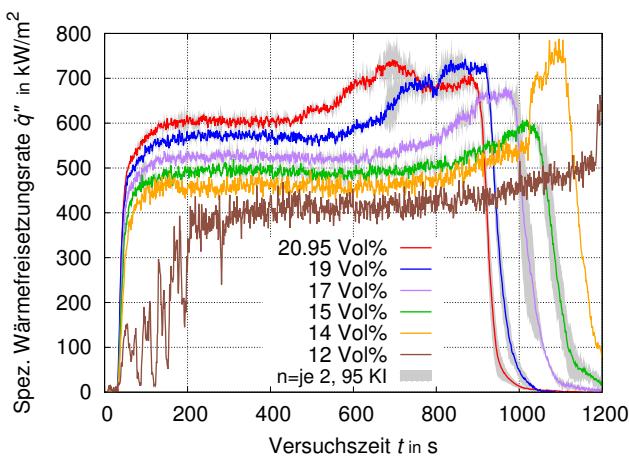
Verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und  $150 \text{l/min}$  Frischgasvolumenstrom

**Tab. 3.8:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von PMMA02/04: Ergebnisse für verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und  $1501/\text{min}$  Frischgasvolumenstrom; Einzelwerte des 10-90 %igen Massenverlusts

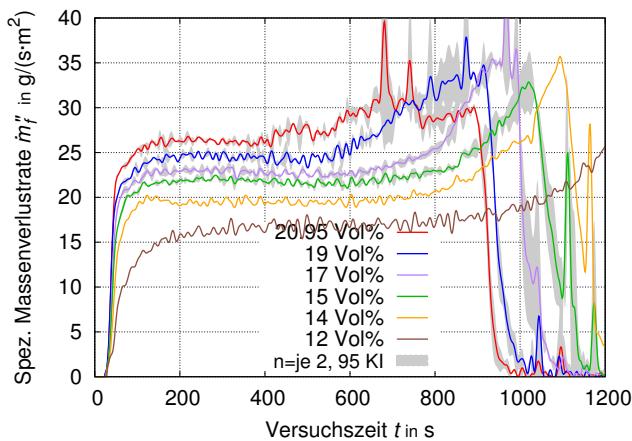
Parameter	Arith. Mittelwerte		THE		O <sub>2</sub> -Yield		CO <sub>2</sub> -Yield		CO-Yield	
	$X_{O_2,c}$ [Vol. %]	$\bar{m}_{O_2,c}$ [g/s]	$\bar{\phi}_g$	$Q''_{10-90}$ [MJ/m <sup>2</sup> ]	$\omega_{20,95}$	$\Psi_{O_2}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$	$Y_{CO_2}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$	$Y_{CO}$ [g/g]
20 Vol.%	0,66	0,433	270,9		1,841		1,944		0,0087	
19 Vol.%	0,62	0,442	274,2	1,01	1,861	1,01	1,951	1	0,0089	1,01
18 Vol.%	0,59	0,468	270,8	1	1,863	1,01	1,93	0,99	0,0097	1,12
17 Vol.%	0,56	0,478	268,4	0,99	1,828	0,99	1,907	0,98	0,0107	1,23
16 Vol.%	0,52	0,503	266	0,98	1,824	0,99	1,913	0,98	0,0115	1,32
15 Vol.%	0,49	0,531	279,4	1,03	1,851	1,01	1,928	0,99	0,0138	1,58
12 Vol.%	0,39	0,944	270,2	1	1,798	0,98	1,868	0,96	0,0678	7,77
7 Vol.%	0,23	1,552	8,7	0,03	0,06	0,03	0,023	0,01	0,009	1,03

mit  $Y_{CO,\max} = 0,07 \text{ g/g}$  gemäß Tab. 3.8 zwar das 7,7-Fache des Bezugswertes aus 20,95 Vol.% Sauerstoffanteil, bleibt aber auch für PMMA-Brände in reduziertem Sauerstoffvolumenanteil im Open-CACC eine Größenordnung unter MULHOLLANDS Vergleichswert von  $y_{CO,uv} = 0,2 \text{ g/g}$  (vgl. [111–113]). Das mittlere Äquivalenzverhältnis erreicht mit  $\bar{\phi}_{15 \text{ Vol.}\%} = 0,53$  für flammende Verbrennungen der Probenoberfläche den Übergangsbereich von brandlastgesteuertem zu ventilationsgesteuertem Brand bei  $\phi \approx 0,7$  nach BEYLER nicht (vgl. Abschn. 2.2.1.2). PMMA-Proben in 7 Vol.% Sauerstoffanteil verschwelen ohne Flammenbildung.

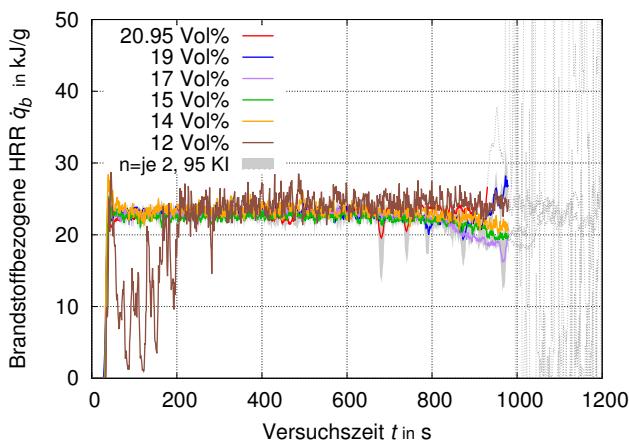
Bezüglich der Verläufe von Wärmefreisetzungsraten und Massenverlustraten von Polymethylmethacrylat (PMMA05)-Bränden können anhand Abb. 3.22 systematische und signifikante Einflüsse eines reduzierten Frischgas-Sauerstoffvolumenanteils festgestellt werden. Maximalwerte der Größen sind systematisch niedriger und treten zu systematisch späteren Zeitpunkten auf als in Luft. Anhand der Verläufe der brandstoffbezogenen Wärmefreisetzungsraten aus Abb. 3.22c wird deutlich, dass sich die Einflüsse des Sauerstoffvolumenanteils gleichgerichtet auf die Wärmefreisetzung und den Massenverlust der Probe auswirken. Der Quotient der beiden Größen ist im Betrachtungszeitraum unbeeinflusst von der Sauerstoffvolumenkonzentration. Die Angaben der Tab. 3.9 zum Sauerstoff-Yield bestätigen dies. Er beträgt für 20,95 Vol.% O<sub>2</sub>  $\Psi_{O_2} = 1,76 \text{ g/g}$  und variiert für reduzierte Sauerstoffvolumenanteile insignifikant um  $\pm 1\text{-}4\%$ . Ebenso deuten die Ergebnisse zum CO<sub>2</sub>-Yield aus Tab. 3.9 an, dass die PMMA-Verbrennung im Open-CACC weitgehend unbeeinflusst vom Frischgas-Sauerstoffvolumenanteils stattfindet. Merkmale unvollständiger Verbrennung sind anhand des CO<sub>2</sub>-Yield von  $Y_{CO_2} = 1,89 \text{ g/g}$  mit  $\pm 1\text{-}7\%$  Veränderung für Brände in 20,95 Vol.% bis 14 Vol.% O<sub>2</sub> nicht signifikant festzustellen.



(a) Wärmefreisetzungsraten



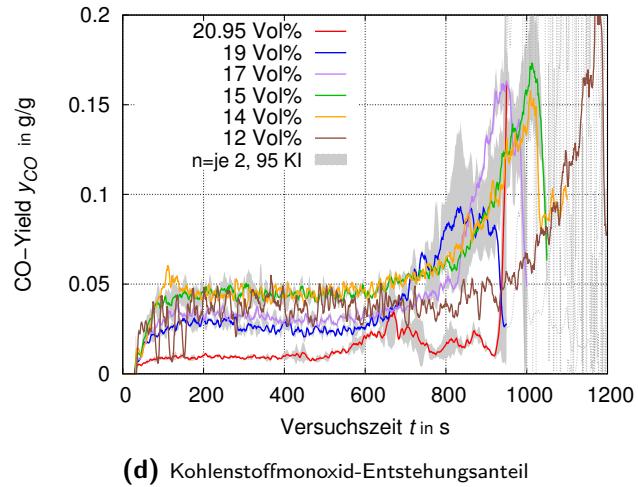
(b) Massenverlustrate



(c) Brandstoffbezogene Wärmefreisetzungsraten

**Abb. 3.22:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von PMMA05:

Verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei  $50 \text{ kW/m}^2$   
Bestrahlungsstärke und  $150 \text{ l/min}$   
Frischgasvolumenstrom



**Abb. 3.22: Fortsetzung:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von PMMA05:  
Verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und  $150 \text{l/min}$  Frischgasvolumenstrom

Merkmale zunehmend unvollständiger Verbrennung bei reduziertem Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil deuten sich allerdings anhand des CO-Yield aus Abb. 3.22d und Tab. 3.9 an. Der CO-Yield steigt systematisch und signifikant von  $Y_{CO} = 0,014 \text{ g/g}$  bei 20,95 Vol.% O<sub>2</sub> um das 4,8-Fache auf  $Y_{CO,\max} = 0,067 \text{ g/g}$  für 14 Vol.% eingestellter Sauerstoffkonzentration. Analog vorgenannter Ergebnisse für Spanholz- und PMMA02/04-Versuche, bleibt auch für PMMA05-Brände in reduziertem Sauerstoffvolumenanteil der CO-Yield deutlich unterhalb des zu erwartenden Wertes von  $y_{CO,uv} = 0,2 \text{ g/g}$  nach MULHOLLAND [111–113]. Das mittlere Äquivalenzverhältnis aller PMMA05-Versuche liegt mit  $\bar{\phi}_g = 0,7$  bis 0,88 im Bereich des Übergangs zu ventilationsgesteuerten Bränden (vgl. Abschn. 2.2.1.2).

Bei allen PMMA05-Bränden der dargestellten Versuchseinstellungen waren während der gesamten Hauptbrandphase Flammen über der Probenoberfläche zu beobachten.

**Tab. 3.9:** Einfluss des Frischgas-Sauerstoffanteils auf den Brand von PMMA05: Ergebnisse für verschiedene Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und  $150 \text{l/min}$  Frischgasvolumenstrom; Einzelwerte des 10–90 %igen Massenverlusts

Parameter	Arith. Mittelwerte			THE		O <sub>2</sub> -Yield		CO <sub>2</sub> -Yield		CO-Yield	
	$X_{O_2,c}$ [Vol.%]	$\bar{m}_{O_2,c}$ [g/s]	$\bar{\phi}_g$	$Q''_{10-90}$ [MJ/m <sup>2</sup> ]	$\omega_{20,95}$	$\Psi_{O_2}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$	$Y_{CO_2}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$	$Y_{CO}$ [g/g]	$\omega_{20,95}$
20,95 Vol.%	0,77	0,701	453,5		1,76			1,885		0,0141	
20 Vol.%	0,65	0,809	453,7	1	1,76	1	1,749	1,875	0,99	0,0349	2,47
19 Vol.%	0,62	0,826	445,3	0,98	1,749	0,99	1,858	0,99	0,0411	0,0411	2,91
18 Vol.%	0,59	0,841	442	0,97	1,71	0,97	1,801	0,96	0,0479	0,0479	3,39
17 Vol.%	0,56	0,847	437,4	0,96	1,711	0,97	1,8	0,96	0,0523	0,0523	3,71
16 Vol.%	0,52	0,874	436,4	0,96	1,689	0,96	1,772	0,94	0,0583	0,0583	4,13
15 Vol.%	0,49	0,897	430,7	0,95	1,687	0,96	1,756	0,93	0,0637	0,0637	4,51
14 Vol.%	0,46	0,882	446,6	0,98	1,764	1	1,841	0,98	0,0674	0,0674	4,77

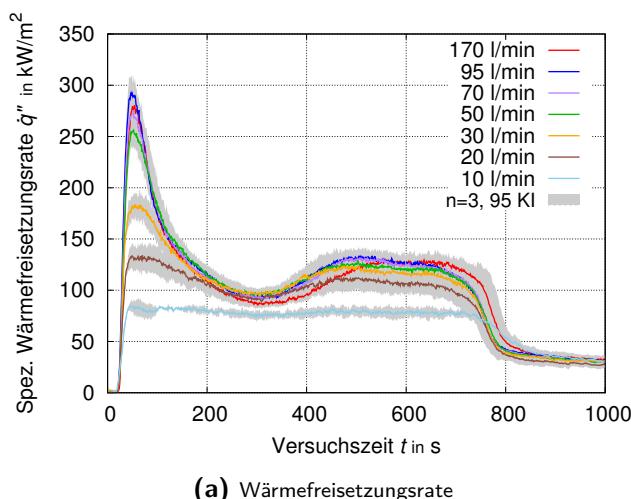
### 3.4.4.2 Brennen in begrenztem Frischgas-Volumenstrom

Den Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf die Verläufe ausgewählter Brandkenngrößen im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter stellen Abb. 3.23 für Spanholz, Abb. 3.24 für PMMA und Abb. 3.25 für Heptan dar. Es sind jeweils Berechnungsdaten über der Versuchszeit aufgetragen. Einzelwertangaben ausgewählter Größen für die Hauptbrandphasen der Versuche sind in Tab. 3.10 (Spanholz) und Tab. 3.11 (PMMA) und Tab. 3.12 (Heptan) aufgelistet (vgl. Abschn. 3.1.2/Abb. 3.1: Zeitraum des 10 %- bis 90 %-igen bzw. 10 %- bis 85 %-igen Massenverlustes der Probe). Für den Frischgas-Sauerstoffmassenstrom  $\dot{m}_{O_2,c}$  und die Äquivalenzverhältnisse  $\phi_g, \phi_{\text{eff}}$  werden jeweils arithmetische Mittelwerte der Größen aus dem Betrachtungszeitraum angegeben. Die freigesetzte Verbrennungswärme (THE), der Sauerstoff-Verbrauchsanteil ( $O_2$ -Yield) sowie die Kohlenstoffdioxid- ( $CO_2$ -) bzw. Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteile ( $CO$ -Yield) repräsentieren integrale Einzelwerte für den Betrachtungszeitraum. Zudem weisen die Tabellen Änderungsfaktoren  $\omega_{170}, \omega_{165}$  und  $\omega_{150}$  zur Quantifizierung von Einflüssen aus.

Bei allen Brandversuchen, die in diesem Abschnitt ausgewertet werden, waren während der gesamten Hauptbrandphasen Flammen über der Probenoberfläche zu beobachten.

Anhand der Massenverlustraten während Spanholz-Bränden deutet sich gemäß Abb. 3.23b kein signifikanter Einfluss durch reduzierte Frischgasvolumenströme an. Lediglich Versuche bei 10 l/min Frischgasstrom zeigen im ersten Maximum eine Reduzierung gegenüber Versuchsergebnissen aus größeren Frischgasvolumenströmen. Über alle anderen Versuchphasen liegen die Messwerte innerhalb der Messunsicherheit.

Dahingegen lassen sich anhand Abb. 3.23a Effekte des Frischgasvolumenstroms auf die Wärmefreisetzungsraten von Spanholz-Bränden bei 30 l/min Frischgasstrom und weniger feststellen. Der Sauerstoff-Verbrauchsanteil ( $O_2$ -Yield) in von 170 l/min auf 50 l/min Frischgasstrom reduzierten Versuchen erfährt um  $\Psi_{O_2} = 0,86 \text{ g/g}$  mit  $\pm 1\text{-}3\%$  insignifikante Veränderungen (Tab. 3.10). Die Änderung nimmt ab 30 l/min

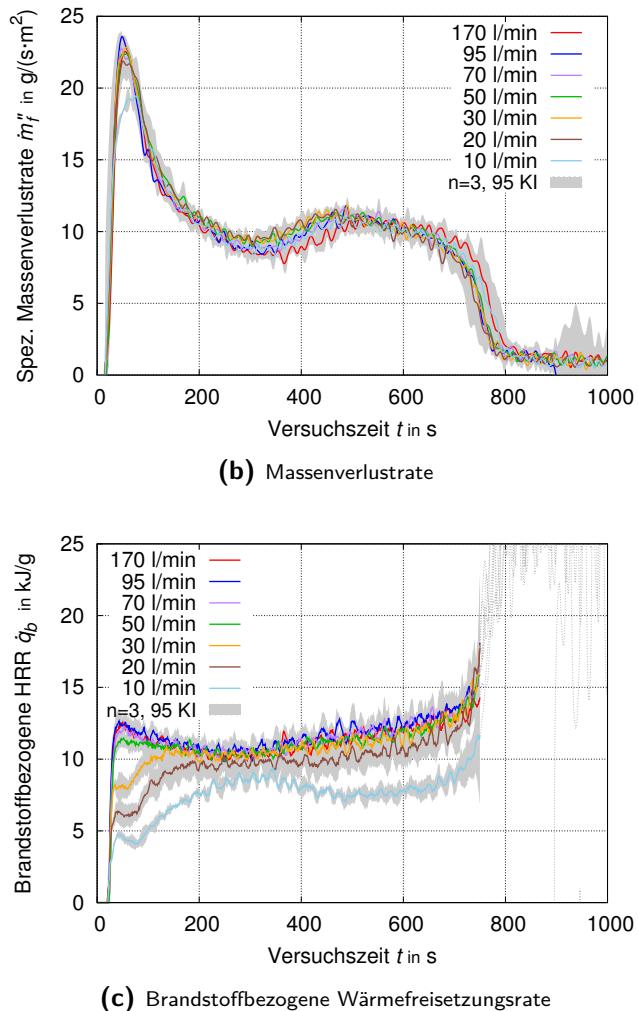


**Abb. 3.23:** Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von Spanholz:

Verschiedene Frischgas-Volumenströme bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und 20,95 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration

Frischgasstrom auf 6 % zu und steigt dann auf signifikante Abnahmen von 13 % und 33 % bei 20 l/min bzw. 10 l/min Frischgasstrom. Der Betrag von Maximalwerten der Wärmefreisetzungsrates ist systematisch und signifikant niedriger für unter den Schwellenwert von 30 l/min reduzierte Frischgasströme. Der Zeitpunkt des Eintritts jeweiliger Maxima ist unbeeinflusst, ebenso Anstiegs- bzw. Abfallraten. (Abb. 3.23a)

Da Wärmefreisetzung und Brandstoffzersetzung (MLR) unterschiedliche Einflüsse reduzierten Frischgasvolumenstroms erfahren, weist die brandstoffbezogene Wärmefreisetzungsrates gemäß Abb. 3.23c einen systematischen und signifikanten Effekts ab 30 l/min Frischgasstrom aus, sobald auch die Wärmefreisetzungsrates Beeinflussungen zeigt. Die Verbrennungsreaktion erfolgt zunehmend unvollständig.



**Abb. 3.23: Fortsetzung:** Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von Spanholz:

Verschiedene Frischgas-Volumenströme bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und 20,95 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration

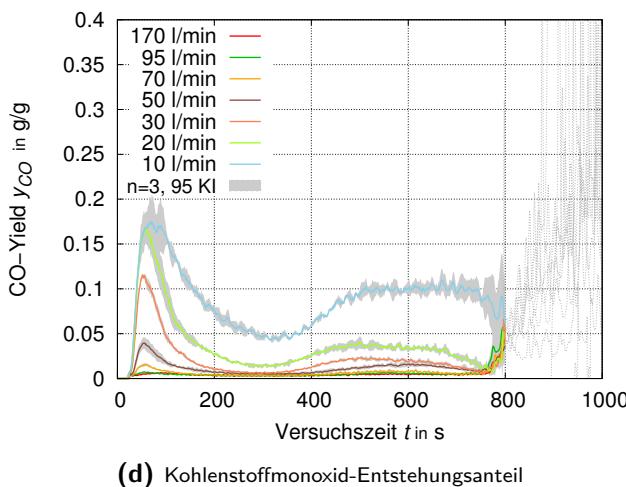
Der Einfluss des Frischgasstroms auf den Kohlenstoffdioxid-Entstehungsanteil (CO<sub>2</sub>-Yield) bestätigt dies (Tab. 3.10): Ab 30 l/min nimmt der CO<sub>2</sub>-Yield um zunächst 9 % ab und sinkt dann bei 10 l/min Frischgasvolumenstrom um 34 % auf nur noch 66 % des Wertes aus brandlastgesteuerten Bedingungen bei 170 l/min Frischgasvolumenstrom. Das mittlere Äquivalenzverhältnis beträgt bei 30 l/min Frischgas-

**Tab. 3.10:** Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von Spanholz: Ergebnisse für verschiedene Frischgas-Volumenströme bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und 20,95 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration; Einzelwerte des 10-90 %igen Massenverlusts

Parameter	Arith. Mittelwerte		THE		O <sub>2</sub> -Yield		CO <sub>2</sub> -Yield		CO-Yield		
	$X_{O_2,c}$ [Vol. %]	$\bar{m}_{O_2,c}$ [g/s]	$\bar{\phi}_g$	$\bar{\phi}_{\text{eff}}$	$Q''_{10-90}$ [MJ/m <sup>2</sup> ]	$\omega_{170}$	$\Psi_{O_2}$ [g/g]	$\omega_{170}$	$Y_{CO_2}$ [g/g]	$\omega_{170}$	$Y_{CO}$ [g/g]
170 l/min	0,78	0,183	74,5		0,863		1,051		0,0044		
140 l/min	0,65	0,223	73,1	0,98	0,874	1,01	1,055	1	0,0046	1,04	
95 l/min	0,44	0,341	65,9	0,88	0,872	1,01	1,05	1	0,0045	1,03	
80 l/min	0,37	0,407	75,7	1,02	0,886	1,03	1,059	1,01	0,0053	1,20	
70 l/min	0,32	0,460	73,1	0,98	0,86	1	1,028	0,98	0,0059	1,35	
60 l/min	0,28	0,549	74,0	0,99	0,853	0,99	1,013	0,96	0,0078	1,78	
50 l/min	0,23	0,660	72,5	0,97	0,845	0,98	1,005	0,96	0,0116	2,63	
30 l/min	0,14	1,092	68,9	0,92	0,813	0,94	0,953	0,91	0,0228	5,17	
20 l/min	0,09	1,571	66,3	0,89	0,754	0,87	0,887	0,84	0,041	9,31	
10 l/min	0,05	2,957	2,343	47,3	0,63	0,582	0,67	0,694	0,66	0,0914	20,77

trom  $\bar{\phi}_g \approx 1$ . Dies markiert nach BEYLER [79–81] den Übergang zu ventilationsgesteuerten Bedingungen (vgl. Abschn. 2.2.1.2).

Auch die Verläufe des Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteils (CO-Yield) deuten gemäß Abb. 3.23d univentilierte Verbrennungsbedingungen an. Der Maximalwert des CO-Yield erreicht kurzzeitig  $y_{CO} = 0,17 \text{ g/g}$  (10 l/min). Es zeigen sich systematische Anstiege durch reduzierten Frischgasstrom. Der integrale CO-Yield des Betrachtungszeitraums steigt bei 10 l/min Frischgasstrom mit  $Y_{CO} = 0,09 \text{ g/g}$  auf das 20-Fache des Bezugswerts aus brandlastgesteuerten Bedingungen (170 l/min; Tab. 3.10). Das mittlere effektive Äquivalenzverhältnis beträgt bei diesem Frischgasvolumenstrom  $\bar{\phi}_{\text{eff}} = 2,3$ . Der Brand ist daran gemessen ventilationsgesteuert (vgl. Abschn. 2.2.1.2). Dagegen ist der CO-Yield mit  $Y_{CO} = 0,09 \text{ g/g}$  trotz des starken Anstiegs und im Vergleich zu MULHOLLANDS Abschätzung  $y_{CO,uv,wood} = 0,3 \text{ g/g}$  [111, 112] gering.



**Abb. 3.23: Fortsetzung:** Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von Spanholz:

Verschiedene Frischgas-Volumenströme bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und 20,95 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration

Versuche mit Polymethylmethacrylat bei 60 l/min und geringerem Frischgasvolumenstrom wurden mit Proben der Charge PMMA04 durchgeführt. Ihre Höhe beträgt mit 12 mm etwa zwei Drittel jener der PMMA05-Proben (vgl. Abschn. 3.1.1). Die Branddauer beträgt in den nachfolgenden Ergebnissen ca. 550 s, während Kurven höherer Proben ca. 900 s Versuchsdauer darstellen.

Der Einfluss eines begrenzten Frischgasvolumenstroms auf den Verlauf von PMMA-Bränden ist analog der Beobachtungen von Spanholz-Bränden festzustellen:

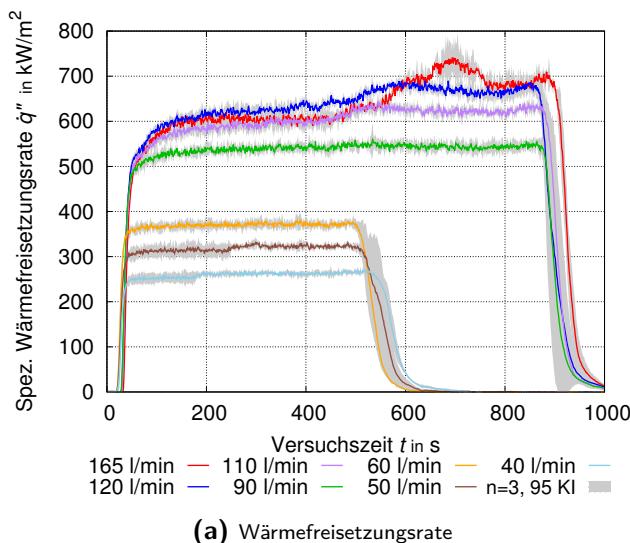
Die Wärmefreisetzungsraten nimmt mit abnehmendem Frischgasvolumenstrom systematisch ab, sobald ein Schwellenwert unterschritten ist und univentilierte Bedingungen vorherrschen (Abb. 3.24a). Für PMMA-Brände mit  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke findet im Open-CACC der Durchgang von  $\phi = 1$  bei 110 l/min Frischgasvolumenstrom statt. Brände mit 90 l/min Frischgasstrom sind mit  $\bar{\phi}_g = \bar{\phi}_{\text{eff}} = 1,3$  ventilationsgesteuert (Tab. 3.11). Die PMMA-Wärmefreisetzungsraten erreichen unter diesen Bedingungen gemäß Abb. 3.24a die Höhe des ansonsten gemeinsamen ersten Plateaus der PMMA-Brände in 110 l/min bis 165 l/min Frischgasstrom nicht.

Gleichzeitig zeigt die Höhe der Massenverlustrate der Hauptbrandphase gemäß Abb. 3.24b keine Sensitivität gegenüber unterschiedlichen Frischgasvolumenströmen. Bei PMMA charakterisiert die Massenverlustrate den Phasenübergang des Polymers, nicht notwendigerweise auch seine chemische Umsetzung.

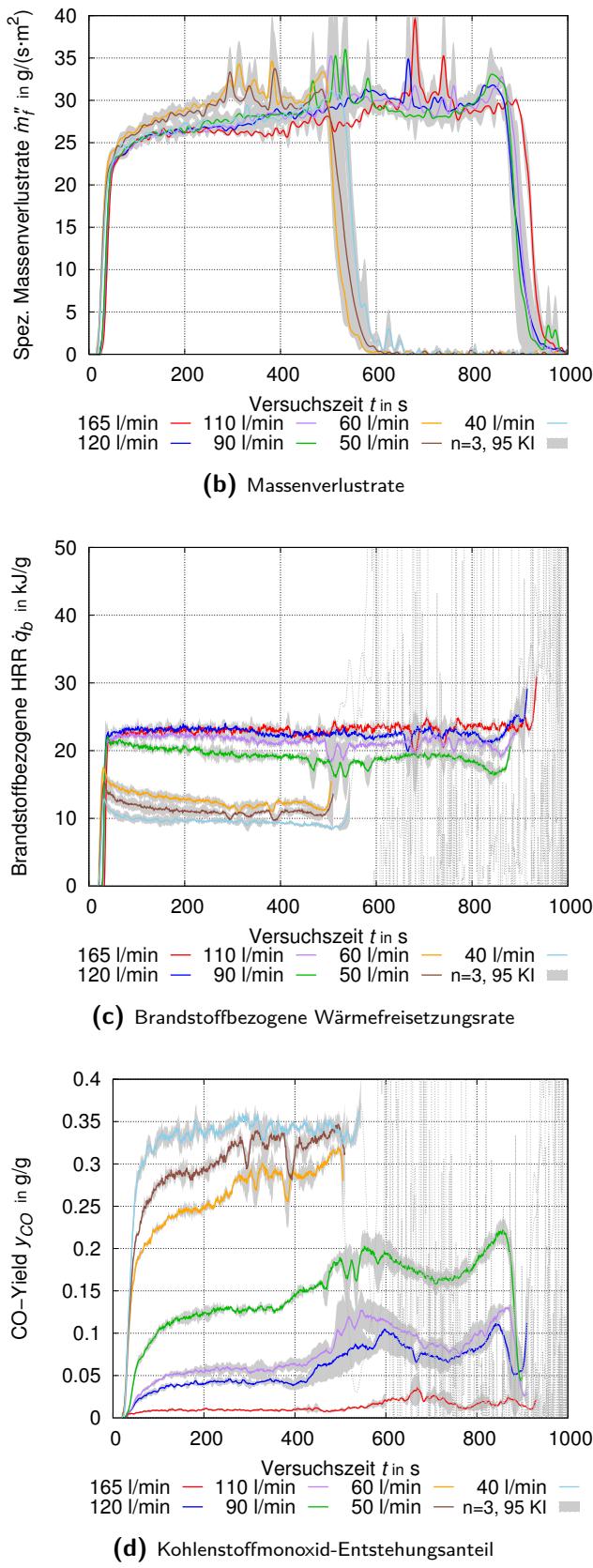
Die signifikanten Abnahmen des Sauerstoff-Verbrauchsanteils ( $O_2$ -Yield) und des Kohlenstoffdioxid-Entstehungsanteils ( $CO_2$ -Yield) bei 90 l/min und geringeren Frischgasvolumenströmen bestätigen gemäß Tab. 3.11, dass ab diesem Schwellenwert je pyrolysierte Brandstoffmasse signifikant weniger Sauerstoffmasse umgesetzt wird: Der  $O_2$ -Yield sinkt um 16 % bis 55 % auf  $\omega_{O_2,165} = 84\%$  bis 45 % des Bezugswertes von brandlastgesteuerten Bedingungen bei 165 l/min Frischgasstrom. Ebenso entsteht anteilig des umgesetzten Brandstoffs weniger vollständig oxidiertes Kohlenstoffdioxid: Der  $CO_2$ -Yield sinkt auf 78 % bis 35 % seines Bezugswertes - eine stärkere Abnahme

**Abb. 3.24:** Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von PMMA05 und PMMA04:

Verschiedene Frischgas-Volumenströme bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und 20,95 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration



### 3.4 Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter



**Abb. 3.24:** Fortsetzung: Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von PM-MA05 und PMMA04:

Verschiedene Frischgas-Volumenströme bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und 20,95 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration

**Tab. 3.11:** Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von PMMA05 und PMMA04: Ergebnisse für verschiedene Frischgas-Volumenströme bei  $50\text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und 20,95 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration; Einzelwerte des 10-90 %igen Massenverlusts

Parameter	Arith. Mittelwerte			THE		O <sub>2</sub> -Yield		CO <sub>2</sub> -Yield		CO-Yield	
	$X_{O_2,c}$ [Vol.-%]	$\bar{m}_{O_2,c}$ [g/s]	$\bar{\phi}_g$	$\bar{\phi}_{\text{eff}}$	$Q''_{10-90}$ [MJ/m <sup>2</sup> ]	$\omega_{165}$	$\Psi_{O_2}$ [g/g]	$\omega_{165}$	$Y_{CO_2}$ [g/g]	$\omega_{165}$	$Y_{CO}$ [g/g]
165 l/min	0,77	0,701	453,5		1,76		1,885		0,0141		
145 l/min	0,67	0,822	442,8	0,98	1,764	1	1,889	1	0,0206	1,46	
120 l/min	0,55	0,991	441,2	0,97	1,739	0,99	1,822	0,97	0,0633	4,48	
110 l/min	0,51	1,081	418,8	0,92	1,639	0,93	1,699	0,9	0,0807	5,72	
90 l/min	0,41	1,326	1,300	370,1	0,82	1,478	0,84	1,469	0,78	0,1564	11,07
60 l/min	0,28	2,068	1,92	144,3	0,32	1,002	0,57	0,92	0,49	0,2692	19,06
50 l/min	0,23	2,415	2,148	127,3	0,28	0,897	0,51	0,788	0,42	0,3109	22,02
40 l/min	0,18	2,871	2,434	109,3	0,24	0,791	0,45	0,668	0,35	0,341	24,15

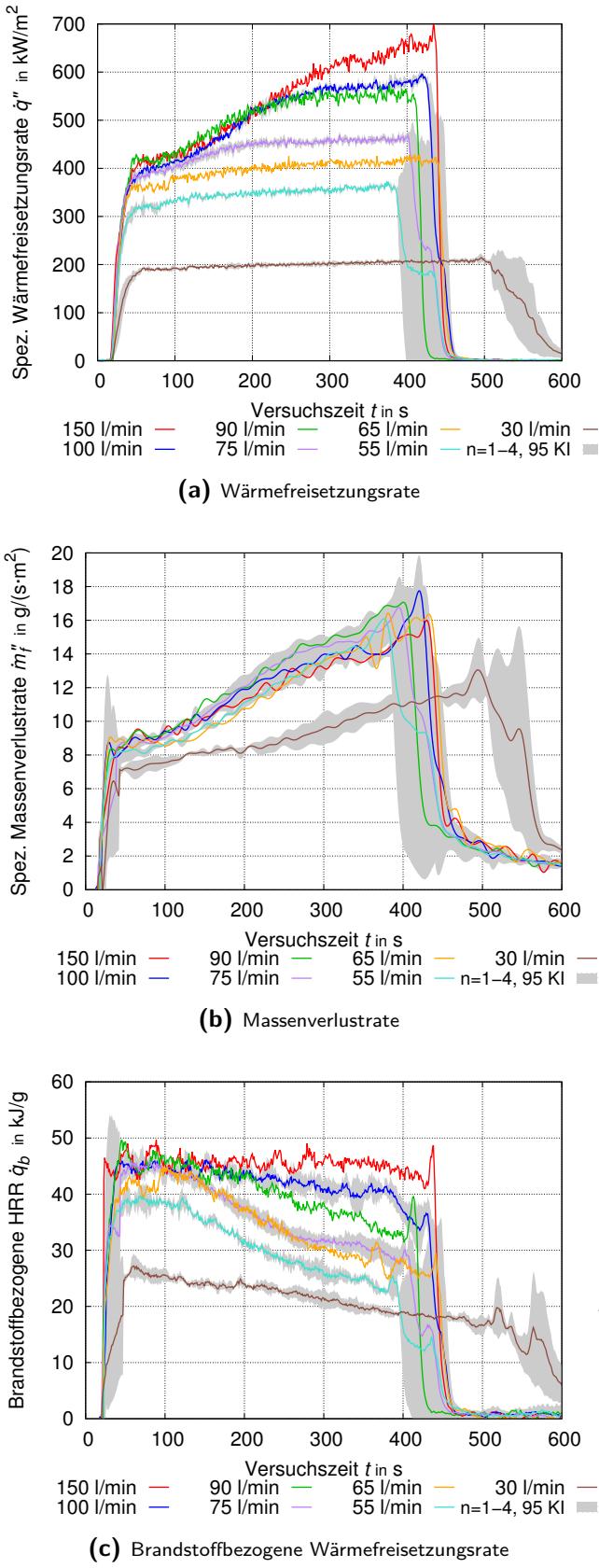
als der Rückgang des O<sub>2</sub>-Yields. Die chemische Reaktion findet unvollständig statt, insbesondere entsteht anteilig mehr Kohlenstoffmonoxid.

Der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil (CO-Yield) nimmt mit abnehmendem Frischgasvolumenstrom systematisch und signifikant auf das 24-Fache bzw. auf bis zu  $Y_{CO,\text{max}} = 0,34\text{ g/g}$  zu (Abb. 3.24d und Tab. 3.11). Das durchschnittliche effektive Äquivalenzverhältnis erreicht bei 40 l/min Frischgasvolumenstrom  $\bar{\phi}_{\text{eff}} = 2,4$  und liefert Beleg für unterstöchiometrische Verbrennungsbedingungen. Das Äquivalenzverhältnis und der CO-Yield stehen damit in einem funktionalen Zusammenhang, der den Vergleichswerten von BEYLER und MULHOLLAND in Abschnitt 2.2.1.2 für univentilierte Brände qualitativ entspricht. Eine quantitative Betrachtung folgt in Kapitel 4.

Heptan-Brände zeigen bei reduzierten Frischgasvolumenströmen ebenfalls messbare Anzeichen unterstöchiometrischer Verbrennungsreaktionen. Das effektive Äquivalenzverhältnis beträgt bei 55 l/min Frischgasstrom  $\bar{\phi}_{\text{eff}} = 1,5$  (Tab. 3.12). Der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil erreicht unter diesen Bedingungen eine Steigerungen auf das 14-Fache des gutventilierten Bezugswertes. Er steigt auf den Wert  $Y_{CO,\text{max}} = 0,18\text{ g/g}$ .

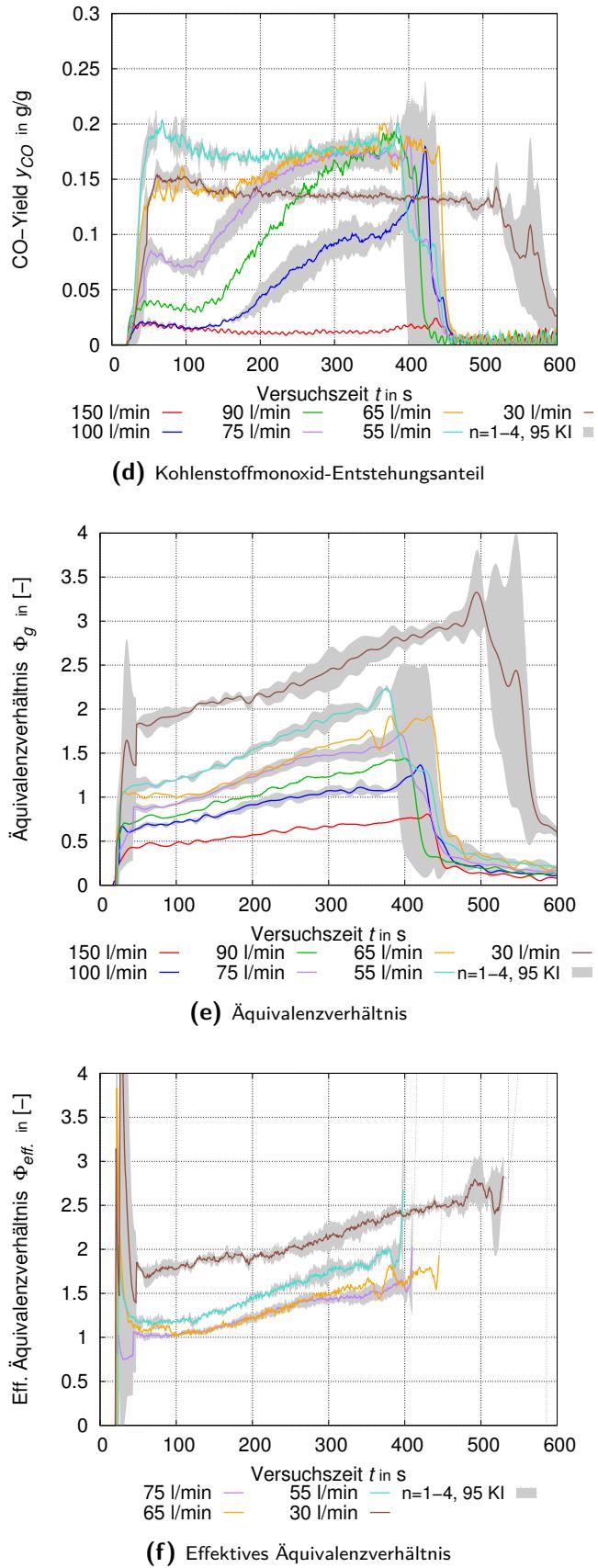
Für Versuche mit 110 l/min und geringerem Frischgasvolumenstrom zeigen die zeitlichen Verläufe des CO-Yield erkennbare Anstiege ab ca. 150 s Versuchsdauer (Abb. 3.25d). In vergleichender Betrachtung der Entwicklung des Äquivalenzverhältnisses während der Brandversuche auf Abb. 3.25e wird deutlich, dass der Zeitpunkt des Anstiegs mit dem Durchgang bei  $\phi \approx 0,7$  korreliert. Der Zusammenhang zwischen CO-Yield und Äquivalenzverhältnis ist nicht linear.

Die Abb. 3.24a bis 3.24c verdeutlichen Einflüsse auf die Verläufe der Wärmefreisetzung- und Massenverlustrate bzw. auf die brandstoffbezogene Wärmefreisetzungsraten, die analog jenen für Spanholz und PMMA zu deuten sind. Sie sind in den vorgenannten Abschnitten erläutert.



**Abb. 3.25:** Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von *n*-Heptan:

Verschiedene Frischgas-Volumenströme bei 20,95 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration und ohne externe Bestrahlungsstärke



**Abb. 3.25: Fortsetzung:** Einfluss des Frischgasvolumenstroms auf den Brand von *n*-Heptan:

Verschiedene Frischgasvolumenströme bei 20,95 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration und ohne externe Bestrahlungsstärke

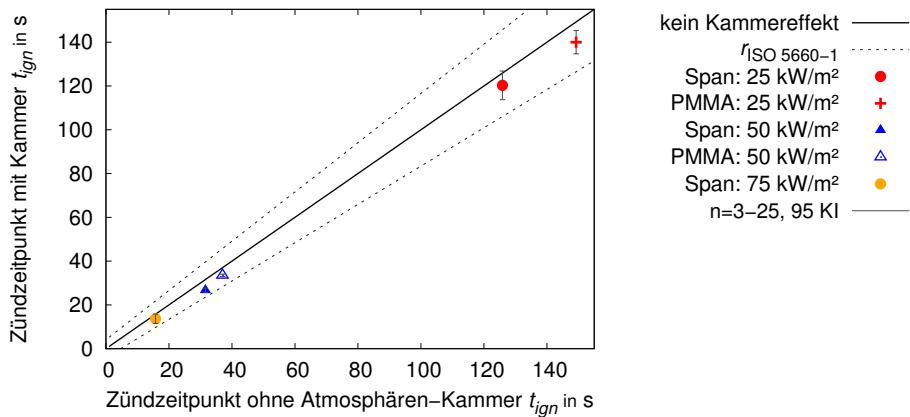
**Tab. 3.12:** Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von *n*-Heptan: Ergebnisse für verschiedene Frischgas-Volumenströme bei 20,95 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration und ohne externe Bestrahlungsstärke; Einzelwerte des 10-90 %igen Massenverlusts

Parameter	Arith. Mittelwerte			THE		O <sub>2</sub> -Yield		CO <sub>2</sub> -Yield		CO-Yield	
	X <sub>O<sub>2</sub>,c</sub> [Vol.-%]	$\bar{m}_{O_2,c}$ [g/s]	$\bar{\phi}_g$	$\bar{\phi}_{\text{eff}}$	$Q''_{10-90}$ [MJ/m <sup>2</sup> ]	$\omega_{150}$	$\Psi_{O_2}$ [g/g]	$\omega_{150}$	$Y_{CO_2}$ [g/g]	$\omega_{150}$	$Y_{CO}$ [g/g]
150 l/min	0,7	0,614		187,8		3,479		2,761		0,0128	
100 l/min	0,46	0,958		172,8	0,92	3,214	0,92	2,488	0,9	0,0703	5,48
90 l/min	0,42	1,093		159	0,85	3,067	0,88	2,274	0,82	0,1211	9,44
75 l/min	0,34	1,285		146,5	0,78	2,632	0,76	1,877	0,68	0,1467	11,43
65 l/min	0,3	1,445	1,388	143,9	0,77	2,518	0,72	1,737	0,63	0,1658	12,92
55 l/min	0,25	1,649	1,538	108,6	0,58	2,288	0,66	1,519	0,55	0,1777	13,85

#### 3.4.4.3 Einflüsse des Versuchsaufbaus

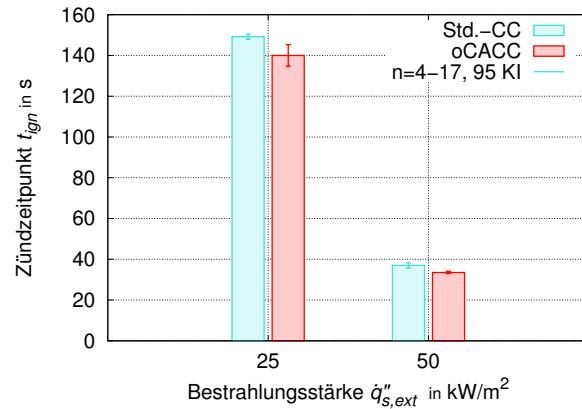
Der Einsatz der Atmosphärenkammer bewirkt über die zuletzt beschriebenen Einflüsse des gezielt variierten Sauerstoffangebots hinaus auch ungesteuerte Effekte. Ihre Wirkungen können wie folgt festgestellt werden.

**Zündzeitpunkt** Analog der Überlegungen zum Einfluss der Atmosphärenkammer im Closed-CACC in Abschnitt 3.3.4.3, stellt Abb. 3.26 den Einfluss der Atmosphärenkammer auf die Zündzeitpunkte von Spanholz- und Polymethylmethacrylat-Proben bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter dar. Die Zündzeitpunkte liegen innerhalb der Wiederholbarkeitsgrenzen der ISO 5660-1 [51]. Sie sind dabei in allen Fällen geringfügig zu früheren Zeitpunkten verschoben.

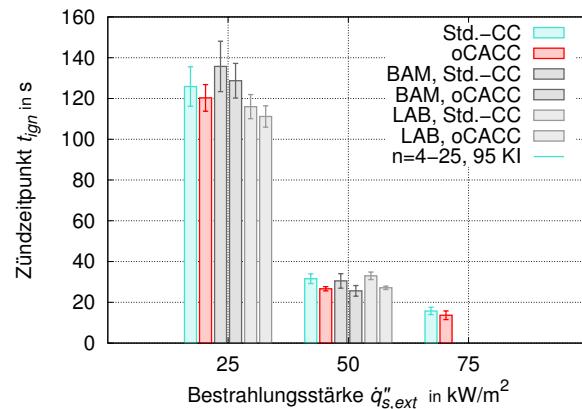


**Abb. 3.26:** Einfluss der Atmosphärenkammer auf die Zündzeitpunkte von Span- und PMMA-Proben bei verschiedenen Bestrahlungsstärken und 150 l/min Frischgas-Volumenstrom; 60 s Stabilisierungszeit im Open-CACC

In anderer Darstellung der Abb. 3.27 wird deutlich, dass die Verschiebungen systematisch sind. Für Spanholz-Versuche ist gemäß Abb. 3.27b erkennbar, dass sie überdies intralabor-wiederholbar und interlabor-reproduzierbar sind. Die Konfidenzintervalle überschneiden sich teilweise. Für PMMA zeigen sich abgrenzbare und systematische Veränderungen hin zu früheren Zündzeitpunkten (Abb. 3.27a).



(a) Polymethylmethacrylat (PMMA)

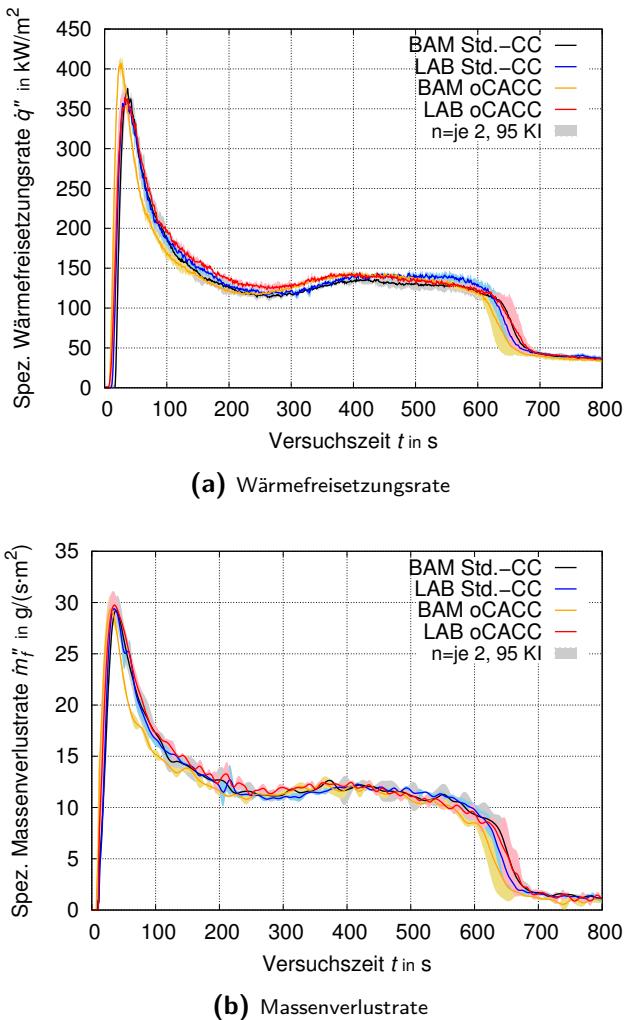


**Abb. 3.27:** Einfluss der Atmosphärenkammer auf die Zündzeitpunkte von Span- und PMMA-Proben bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken und 150 l/min Kammer-Zuluftvolumenstrom; 10 s bis 60 s Stabilisierungszeit im oCACC

Die Open-CACC Atmosphärenkammer hat einen systematischen Einfluss auf die Zündzeitpunkte von Spanholz und Polymethylmethacrylat. Wegen teilweiser Unterschiede innerhalb der Messunsicherheit und insbesondere innerhalb der Reproduktionsgrenzen der ISO 5660-1 wird er in dieser Arbeit als nicht signifikant bewertet.

**Versuchsverlauf** Die Kurven in Abb. 3.28 und Abb. 3.29 vergleichen Verläufe der Wärmefreisetzung- bzw. Massenverlustrate von Versuchen mit und ohne Atmosphärenkammer. Anhand der Spanholz-Versuche bei 75  $\text{kW}/\text{m}^2$  Bestrahlungsstärke sind keine signifikanten Einflüsse auf den Verlauf von Wärmefreisetzung- und Massenverlustrate festzustellen (Abb. 3.28a und 3.28b). Die Konfidenzintervalle der Kur-

### 3.4 Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter



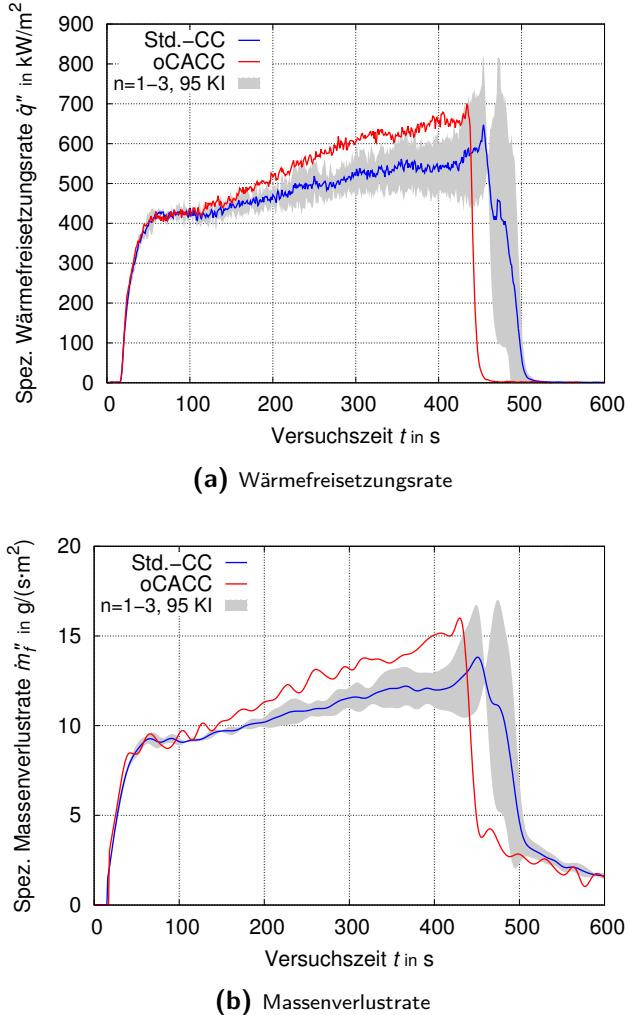
**Abb. 3.28:** Einfluss der Atmosphärenkammer auf den Brandverlauf von Spanholz-Proben:

Vergleich der Wärmefreisetzungsraten und Massenverlustraten mit und ohne Atmosphärenkammer bei 75  $\text{kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke

venverläufe aus Versuchen mit und ohne Atmosphärenkammer überschneiden sich weitgehend.

Die Kurven der Wärmefreisetzungsraten- und Massenverlustraten von Heptan-Bränden aus einem Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter und dem Standard-Cone Calorimeter divergieren mit zunehmender Versuchsdauer (Abb. 3.29a und 3.29b). Die Verläufe der Größen aus Versuchen im Open-CACC erreichen früher ein höheres Maximum vor jeweils früherem Versuchsende. Weil sich der Probenhalter während des Versuchs erwärmt, ist der stetige Anstieg aller Kurven durch eine steigende Flüssigkeitstemperatur infolge verringerten Wärmestroms vom Brandstoff an seine Umgebung zu deuten (s. Abschn. 3.2.3). Aus dem Open-CACC liegen Daten aus einem Einzelversuch zugrunde.

Die Lufttemperatur in der Atmosphärenkammer betrug gemäß Abb. ?? bei 50  $\text{kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke rund 28 °C bis 35 °C. Die Kammerbauteile erreichten

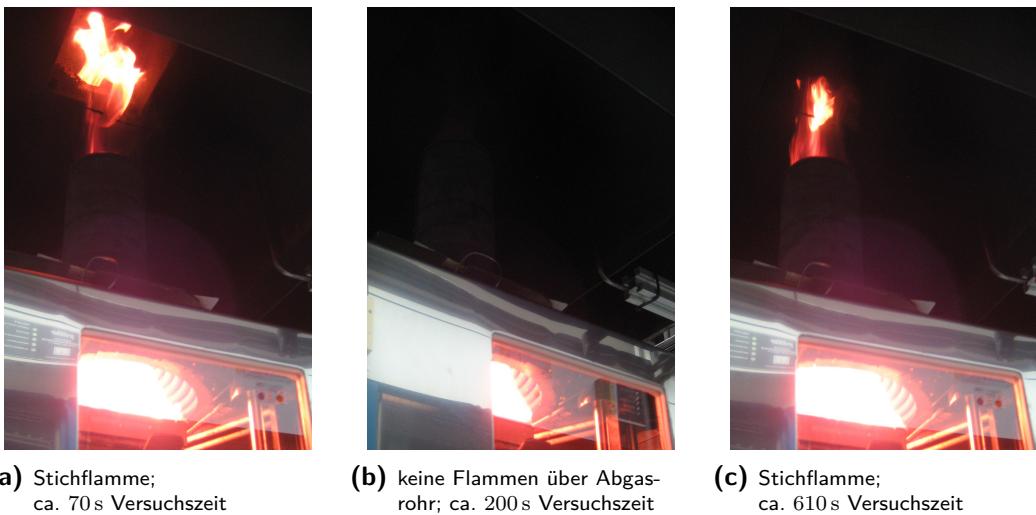


**Abb. 3.29:** Einfluss der Atmosphärenkammer auf den Brandverlauf von Heptan-Proben:

Vergleich der Wärmefreisetzungsraten und Massenverlustraten mit und ohne Atmosphärenkammer ohne externe Bestrahlungsstärken

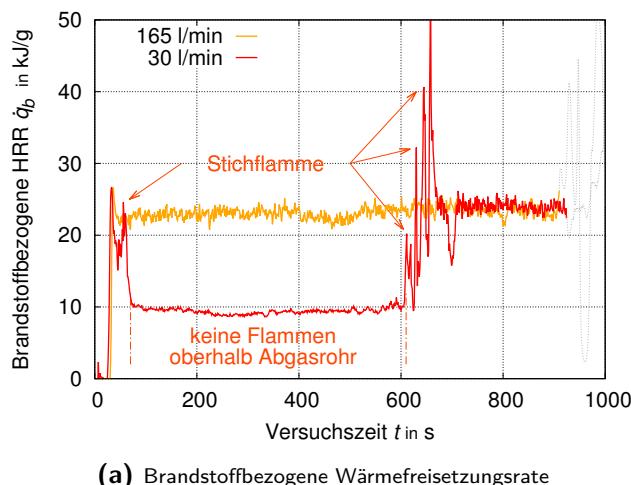
in Abhängigkeit von der Ofeneinstellungen und der Wärmefreisetzung von Bränden Temperaturen von ca. 80 °C bis 120 °C. Bei Versuchen ohne externe Bestrahlungsstärke durch das Cone-Heizelement stieg die Bauteiltemperatur beeinflusst vom Kühlfehleffekt unterschiedlich hoher Frischgasvolumenströme auf Werte bis max. 45 °C (nicht abgebildet).

**Nachverbrennungen außerhalb der Atmosphärenkammer** Bei Versuchen mit reduziertem Frischgas-Volumenstrom bzw. Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil nahe der Sauerstoffgrenzkonzentration fanden oberhalb des 180 mm langen Abgasrohrs auf der Kammer unregelmäßig zeitlich begrenzte bis anhaltende Flammenerscheinungen (Stichflammen) statt. Ihre Merkmale sind während eines PMMA-Brandes bei 30 l/min Frischgasstrom visuell auf Abb. 3.30 und anhand von Messdaten auf Abb. 3.31 erkennbar. Anhand der Verläufe der brandstoffbezogenen Wärmefreisetzungsraten und des Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteils (CO-Yield) auf Abb. 3.31 sind



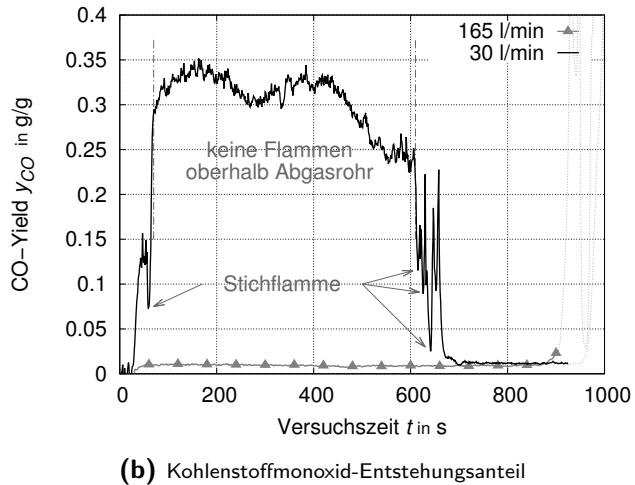
**Abb. 3.30:** Nachverbrennungen außerhalb der Atmosphärenkammer: Visuelle Beobachtungen

ab ca. 700 s Versuchsdauer keine signifikanten Unterschiede zwischen den Größen aus einem Versuch bei 30 l/min Frischgas-Volumenstrom und einem Versuch bei 165 l/min Frischgasstrom feststellbar. Etwa ab diesem Zeitpunkt brannten Flammen auch im Versuch bei 30 l/min Frischgasvolumenstrom anhaltend oberhalb des Abgasrohrs. Zwischen ca. 50 s und 600 s Versuchsdauer waren keine Flammen oberhalb des Abgasrohrs zu beobachten. Die brandstoffbezogene Wärmefreisetzungsr率e aus dem Versuch mit 30 l/min Frischgasvolumenstrom ist für den Zeitraum 50 s bis 600 s gegenüber jener aus 165 l/min Frischgasstrom signifikant reduziert (Abb. 3.31a). Der CO-Yield ist im gleichen Zeitraum deutlich erhöht (Abb. 3.31b). Der Brand ist während dieser Phase ventilationsgesteuert und die Verbrennung läuft unvollständig ab. Sobald Flammen oberhalb des Abgasrohrs brennen, strömt ihnen dort Laborluft mit



**Abb. 3.31:** Nachverbrennungen außerhalb der Atmosphärenkammer:

Messbare Einflüsse auf den PMMA-Abbrand aus Abb. 3.30



**Abb. 3.31:** Fortsetzung: Nachverbrennungen außerhalb der Atmosphärenkammer:

Messbare Einflüsse auf den PMMA-Abbrand aus Abb. 3.30

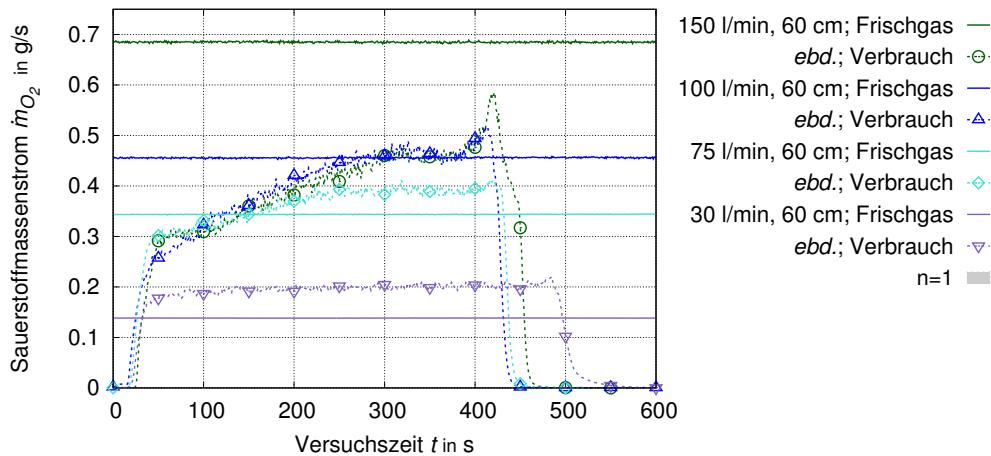
(b) Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil

atmosphärischem Sauerstoffvolumenanteil und unbegrenztem Zuluftstrom zu. Sie brennen außerhalb der kontrollierten Kammeratmosphäre. Die Verbrennung läuft ähnlich vollständig wie in brandlastgesteuerten Brandversuchen ( $>120\text{l}/\text{min}$ , vgl. Tab. 3.11).

**Zusatzverbrennungen in der Atmosphärenkammer** Verbrennungen bei einem Sauerstoffangebot, das nicht den gewählten kontrollierten Bedingungen des Versuchsaufbaus entspricht, sind nicht nur stromabwärts der Atmosphärenkammer berichtet worden. Auch innerhalb der Atmosphärenkammer des Open-CACC können andere als die eingestellten Bedingungen vorliegen (vgl. FOURNEAU [169–171]).

Die Verläufe der Frischgas-Sauerstoffmassenströme für Versuche mit 150 l/min, 100 l/min, 75 l/min und 30 l/min Frischgas-Volumenstrom zeigt Abb. 3.32. Die Sauerstoffverbrauchsrate von Heptan-Bränden sind ebenfalls dargestellt. Die Versuche wurden in einem Aufbau mit einem 600 mm langen Abgasrohr durchgeführt. Die Heptan-Flammen übergagten das Abgasrohr zu keiner Zeit. Die Atmosphärenkammer war nicht gezielt abgedichtet. Es ist festzustellen, dass die Sauerstoffverbrauchsrate während des Versuchs bei 150 l/min Frischgasstrom dauerhaft geringer ist als der Frischgas-Sauerstoffmassenstrom. Während des Versuchs mit 110 l/min Frischgassstrom entspricht die Sauerstoffverbrauchsrate ab 300 s Versuchsdauer dem Frischgas-Sauerstoffmassenstrom und übersteigt ihn zu Versuchsende in einem kurz andauernden Maximum. Das Maximum ist durch das Sieden der verbleibenden (dünnen) Flüssigkeitsschicht zu erklären [192]. Während des Maximums verbraucht der Brand mehr Sauerstoff als durch den Frischgasstrom kontrolliert in die Atmosphärenkammer zugeführt wird. Es strömt ein zusätzlicher Sauerstoffmassenstrom in den Bilanzraum ein. Dieser kann durch Leckagen der Kammer zutreten oder der Laborluftstrom, der stromabwärts der Atmosphärenkammer in die Abzugshaube des Cone Calorimeter einströmt, nimmt an der Verbrennungsreaktion teil. Weiterhin ist festzustellen, dass die Sauerstoffverbrauchsrate während eines Versuchs mit 75 l/min Frischgas-

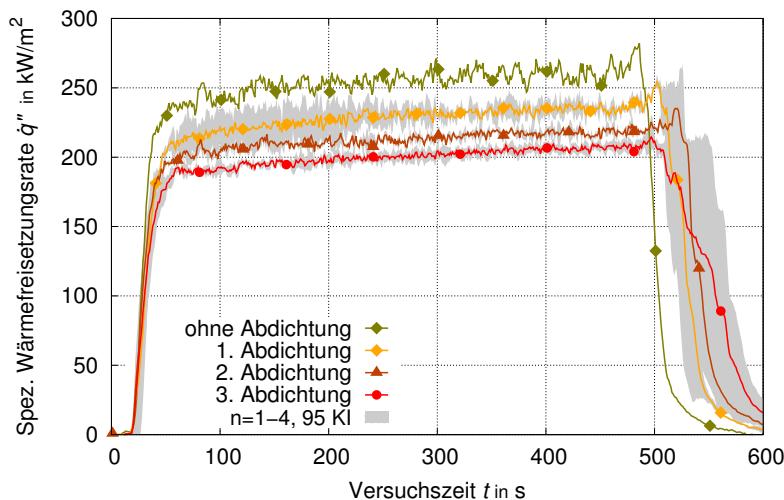
### 3.4 Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter



**Abb. 3.32:** Verlauf des Frischgas-Sauerstoffmassenstroms und des Sauerstoffmassenverbrauchs von Heptan-Bränden bei verschiedenen Frischgas-Volumenströmen in einem Open-CACC mit 600 mm langem Abgasrohr

trom ab 150 s Versuchsdauer den Frischgas-Sauerstoffmassenstrom übersteigt, aber sich an einen Maximalwert annähert (Plateau). Ein höheres Maximum zu Versuchsende wird nicht erreicht. Der Brand verbraucht mehr Sauerstoff als ihm über den Frischgasstrom kontrolliert zugeführt wird. Die gleiche Beobachtung gilt auch für Versuchseinstellungen von 30 l/min Frischgasstrom.

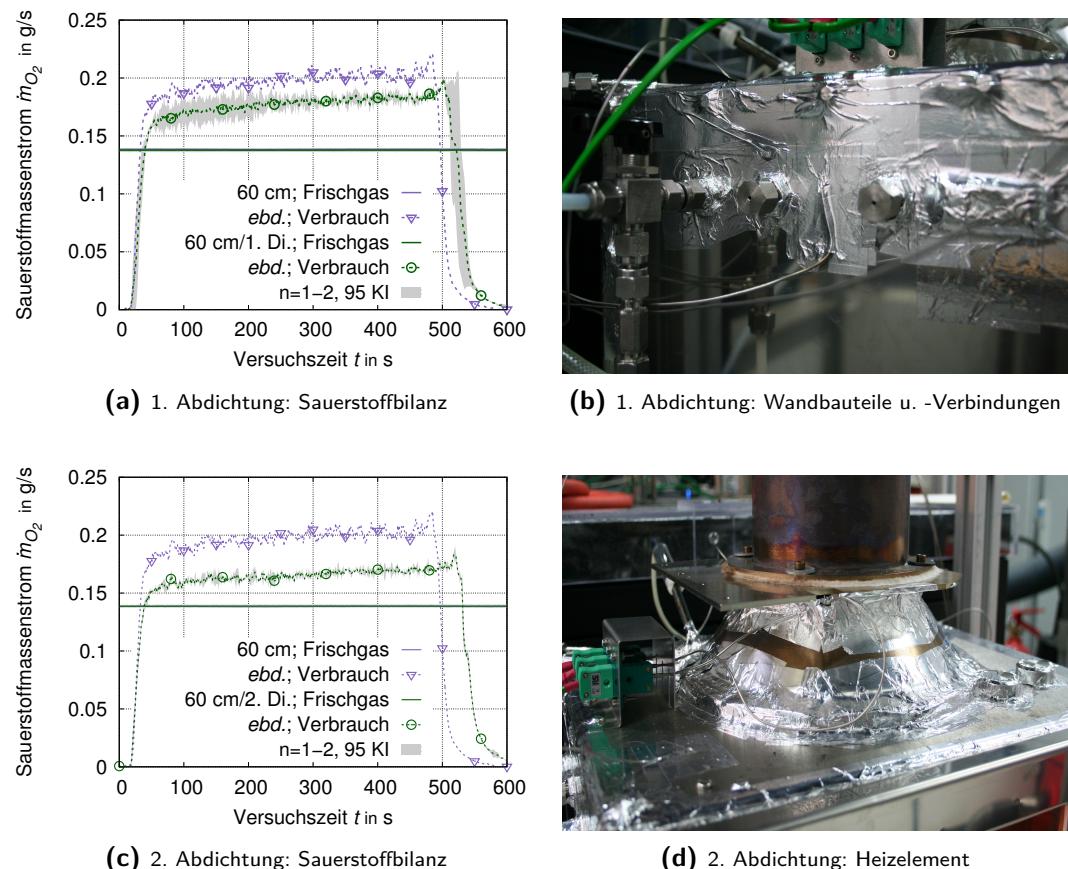
Den Effekt von durch Leckagestellen unkontrolliert eintretender Frischluft auf die Wärmefreisetzungsraten von Heptan-Bränden verdeutlicht Abb. 3.33. Der Einfluss ist



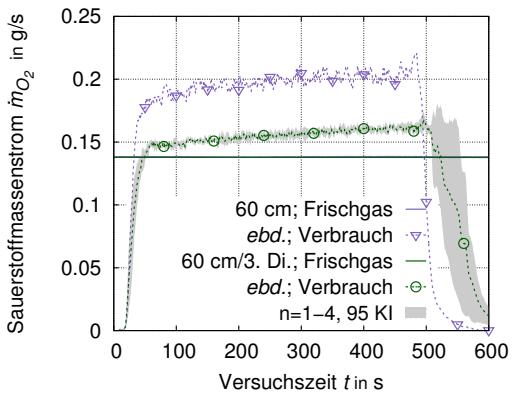
**Abb. 3.33:** Leckage-Einfluss: Verläufe der Wärmefreisetzungsraten von Heptan-Bränden bei 30 l/min Frischgas-Volumenstrom in einem Open-CACC mit 600 mm langem Abgasrohr mit Blende und unterschiedlich abgedichteten Kammerbauteilen

signifikant. Die Wärmefreisetzungsrates sinkt von durchschnittlich  $254 \text{ kW/m}^2$  auf  $200 \text{ kW/m}^2$ , wenn Eintrittsstellen von Falschluft in die Atmosphärenkammer abgedichtet werden. Der Eintritt ist unerwünscht, da er unkontrolliert stattfindet und die Atmosphärenbedingungen verändert. Durch ihn ergibt sich bei Heptan-Bränden ein Fehler von bis zu 27 % der Wärmefreisetzungsrates.

Den Einfluss gezielter Abdichtungen von Leckagestellen der Atmosphärenkammer zeigt Abb. 3.34. Es sind jeweils der Frischgas-Sauerstoffmassenstrom und die Sauerstoffverbrauchsrate aus der nicht abgedichteten Konfiguration und aus der jeweiligen Abdichtungsmaßnahme dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Differenz zwischen Sauerstoffverbrauchsmassenstrom und Frischgas-Sauerstoffmassenstrom mit jeder Abdichtmaßnahme abnimmt. Für Heptan-Versuche bei 30 l/min sinkt er mit 0,01 g/s auf 13 %. Bei Versuchen mit 75 l/min beträgt er mit 0,003 g/s weniger als 1 % des Sauerstoffzustroms. Abbildung B.17 fasst dies in einer Darstellung analog Abb. 3.32 zusammen.



**Abb. 3.34:** Verlauf des Frischgas-Sauerstoffmassenstroms und des Sauerstoffmassenverbrauchs von Heptan-Bränden bei 30 l/min Frischgas-Volumenstrom in einem Open-CACC mit 600 mm langem Abgasrohr und unterschiedlichen Abdichtungsmaßnahmen der Kammerbauteile („Di.“ steht für „Dichtung“)



(e) 3. Abdichtung: Sauerstoffbilanz



(f) Abgasrohr Nr. ③ (d. h. Abgasrohr ② mit Blende) und 3. Abdichtung: Strömungsblende

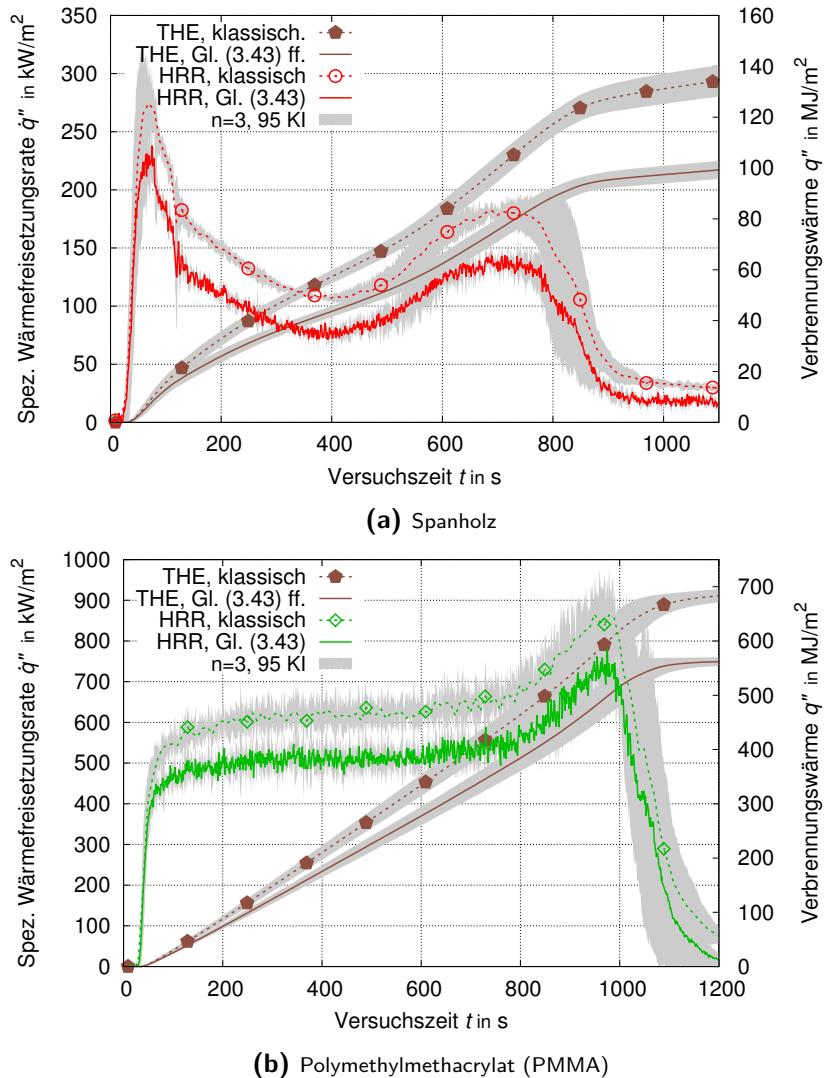
**Abb. 3.34:** Verlauf des Frischgas-Sauerstoffmassenstroms und des Sauerstoffmassenverbrauchs von Heptan-Bränden bei 301/min Frischgas-Volumenstrom in einem Open-CACC mit 600 mm langem Abgasrohr und unterschiedlichen Abdichtungsmaßnahmen der Kammerbauteile

#### 3.4.4.4 Einfluss der Berechnungsgleichungen

Klassische Anwendungen der Sauerstoffverbrauchsmethode unterstellen, dass Referenzwerte der Frischluft-Gaskomponentenmassenströme während eines Versuchs unveränderlich sind. Sie werden daher vor Versuchsbeginn bestimmt und als konstant angesetzt. In dieser Arbeit wurde die Wärmefreisetzungsrates von Versuchen im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter mit einem modifizierten Gleichungssatz für die Anwendung der Sauerstoffverbrauchsmethode berechnet (s. Abschn. 3.4.3). Er berücksichtigt veränderliche Laborluftströme bei der Bilanzierung von Massenströmen in der Cone Calorimeter-Abzugshaube. Die vorgeschlagenen Berechnungsgleichungen wirken sich wie folgt auf die Versuchsergebnisse aus.

Die zeitlichen Verläufe der Wärmefreisetzungsrates und der Verbrennungswärme gemäß Abb. 3.35 zeigen, dass die Wärmefreisetzungsrates durch die klassische Anwendung stets zu höheren Werten berechnet werden.

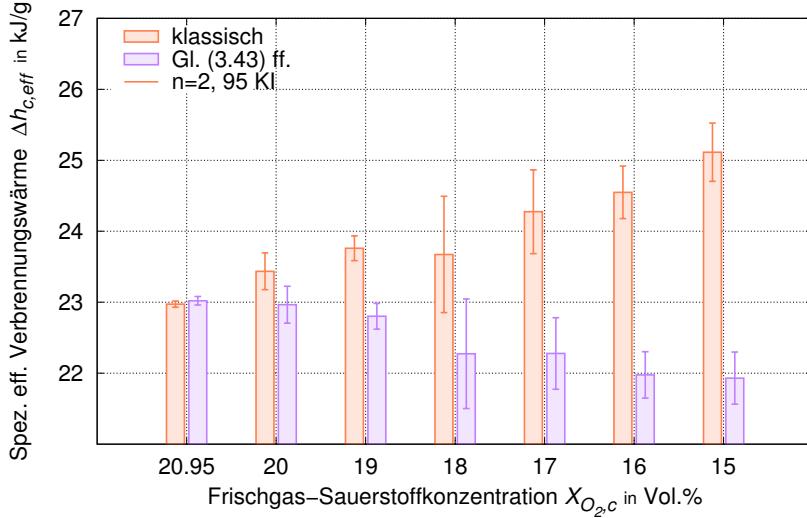
Die effektive Verbrennungswärme, die aus klassisch berechneten Wärmefreisetzungsraten integriert und zum gesamten Massenverbrauch in Bezug gesetzt wird, steigt mit sinkenden Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentrationen systematisch an (Abb. 3.36, Reihenbezeichnung: „klassisch“). Dies suggeriert, dass die anteilig je umgesetzter Brandstoffmasse freigesetzte Wärme aus Bränden in sauerstoffreduzierten Verbrennungsatmosphären steigen würde. Diese Deutung widerspricht dem Verständnis fundamental, dass Brände in sauerstoffreduzierten Umgebungen unvollständig ablaufen und geringere Reaktionswärmeströme freisetzen. Die Ergebnisse sind unplausibel. Die effektive Verbrennungswärme, die sich aus Wärmefreisetzungsraten integriert, die anhand der in dieser Arbeit hergeleiteten Gleichungen Gl. (3.43) und Gl. (3.44) berechnet wurden, sinkt hingegen mit abnehmender Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration (Abb. 3.36, Reihenbezeichnung: „Gl. (3.43) ff.“). Dies entspricht den Erwartungen. Die Ergebnisse scheinen plausibel.



**Abb. 3.35:** Einfluss der Berechnungsgleichungen auf Ergebnisse zur Wärmefreisetzungsrate im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter: Versuche mit  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke,  $1501/\text{min}$  Frischgas-Volumenstrom, 15 Vol.% Frischgas-Sauerstoffkonzentration und  $121/\text{s}$  Abzugs-Volumenstrom

Klassische Berechnungsansätze berücksichtigen veränderliche Verdünnungsverhältnisse durch den Laborluftstrom nicht. Sie interpretieren jegliche Reduktion der gemessenen Sauerstoffvolumenkonzentration im Abzugsrohr als Sauerstoffverbrauch durch den Brand und geben diese als Wärmefreisetzung aus.

Das angepasste Verfahren hingegen unterscheidet Reduktionen der Sauerstoffkonzentration im Abzugsrohr infolge von 1.) verändertem Laborluftmassenstrom und infolge von 2.) Sauerstoffverbräuchen durch den Brand. Germäß den Herleitungen in Abschn. 3.4.3 berücksichtigt der Klammerterm aus nachfolgender Gl. (3.63), die



**Abb. 3.36:** Signifikanz der HRR-Berechnungsgleichung im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter: Spezifische effektive Verbrennungswärme von PMMA aus unterschiedlichen Berechnungsverfahren, 24 l/s Abzugsvolumenstrom

identisch mit Gl. (3.7) ist,

$$\dot{m}_{O_2,d}^i(t) = \dot{m}_{O_2,d}^0 - (\dot{m}_{O_2,\infty}^0 - \dot{m}_{O_2,\infty}^i(t)) \quad (3.63)$$

anhand Gl. (3.41) identisch mit

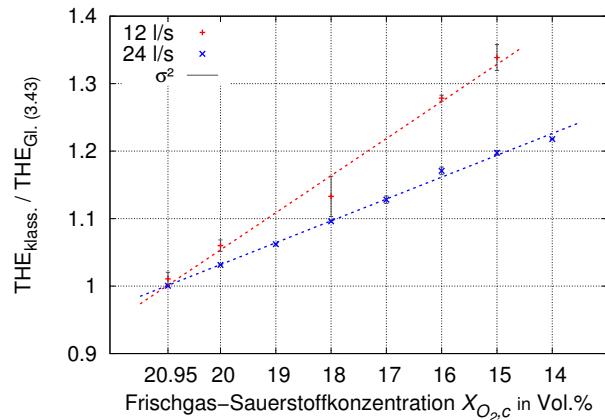
$$X_{O_2}^{A^i} = X_{O_2}^{A^0} \varepsilon - X_{O_2,\infty}^A (\varepsilon - 1)$$

und mit dem Veränderlichkeitsfaktor  $\varepsilon$  aus Gl. (3.42) identisch mit

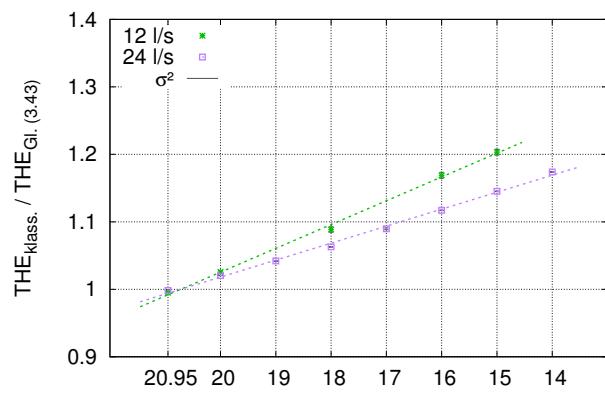
$$\varepsilon = \frac{\dot{m}_e^0}{\dot{m}_e}$$

die Veränderung der Referenz-Sauerstoffkonzentration für die Sauerstoffmassenbilanz während des Versuchs im Abzugsrohr des Cone Calorimeters gegenüber den Einstrombedingungen vor dem Versuch. Somit wird die vor dem Brandversuch gemessene Referenz-Sauerstoffkonzentration  $X_{O_2}^{A^0}$  um die anteilige Stoffmenge reduziert, die aus dem Laborluftstrom nicht mehr zuströmt, wenn dieser während des Versuchs abnimmt. Die Abnahme des Laborluftstroms wird dabei als Verhältnis des Massenstroms im Abzugsrohr vor dem Versuch ( $t = 0$ ) und während des Versuchs ausgedrückt.

Der Fehler, der bei Nichtberücksichtigung des veränderlichen Laborluftstroms in Versuchen mit reduziertem Sauerstoffvolumenanteil im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter entsteht, beträgt bis zu 34 % Abweichung (s. Abb. 3.37). Der Fehler ist abhängig von der Höhe des eingestellten Abzugsvolumenstroms und der Wärme- freisetzung des Brandstoffs.



(a) Spanholz



**Abb. 3.37:** Signifikanz der HRR-Berechnungsgleichung im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter:

Verhältnis der Verbrennungswärmen aus unterschiedlichen Berechnungsverfahren und jeweils Versuchen mit 12 l/s bzw. 24 l/s Abzugsvolumenstrom

Aus Versuchen im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter ist zu beobachten, dass die Wärmefreisetzungsraten von Spanholz-Bränden in 15 Vol.% und 13 Vol.% Sauerstoffanteil im Rückseiteneffekt größer ist als in Versuchen bei 20,95 Vol.% Sauerstoffanteil (vgl. Abschn. 3.4.4.1). Diese Beobachtung ergab sich im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter nicht (vgl. Abschn. 3.3.4.1). Daher ist zu prüfen, ob es sich um einen systematischen Fehler der Berechnungsgleichung handelt: Die Konfidenzintervalle der Wärmefreisetzungsraten aus jeweils zwei Versuchen grenzen gemäß Abb. 3.20a im Rückseiteneffekt teils aneinander oder überschneiden sich. Die Mit-

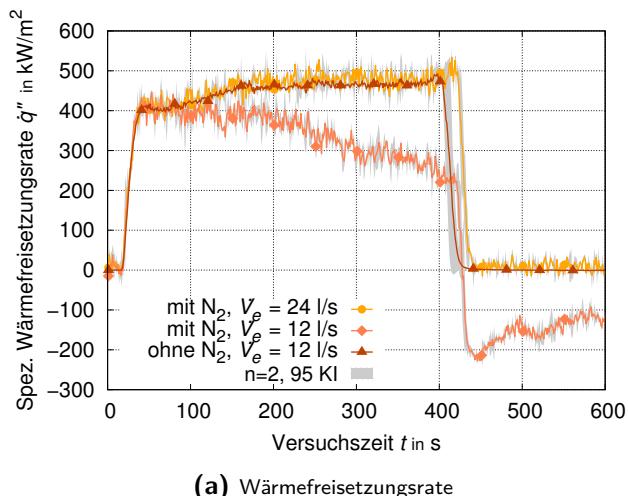
telwerte aus den Versuchen bei 15 Vol.% und 13 Vol.% O<sub>2</sub> sind dennoch gut gegen die Werte bei 20,95 Vol.% und 19 Vol.% Sauerstoffanteil abgegrenzt. Die Signifikanz der Beobachtung ist nicht eindeutig zu beurteilen. Die Höhe der brandstoffbezogenen Wärmefreisetzungsraten gemäß Abb. 3.20c im relevanten Zeitraum von 600 s bis 800 s Versuchsdauer weist keine signifikanten Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen aus (Nahansicht s. Abb. B.19). Ein systematischer Fehler der Berechnung der Wärmefreisetzungsraten durch das oben eingeführte Berechnungsverfahrens kann somit nicht festgestellt werden.

#### 3.4.4.5 Ergebnisse verschiedener Einzeluntersuchungsaspekte

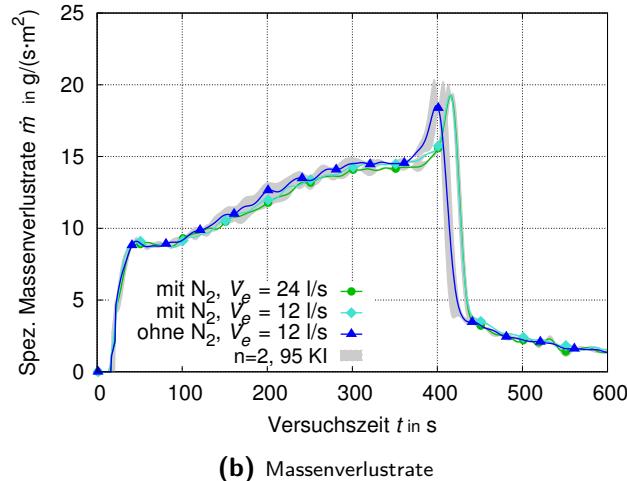
**Stickstoff-Begleitströmung** Für den Untersuchungsgegenstand der Stickstoffbegleitspülung aus dem Hüllrohr des Abgasrohrs gemäß Abschnitt 3.4.1 und Abb. 3.14 ergeben sich diese Ergebnisse:

Es zeigt sich anhand Abb. 3.38, dass die Stickstoffzugabe keine signifikanten Einflüsse auf die Wärmefreisetzungsraten und Massenverlustraten von ventilationsgesteuerten Heptan-Bränden im Open-CACC hervorruft. Der Vergleich mit Versuchen ohne Stickstoffzugabe deutet bei diesen nicht auf Nachverbrennungen oberhalb des Abgasrohrs hin. Der deutlich erkennbare Unterschied der Kurvenverläufe in Abb. 3.38a ist durch Drift des Stickstoff-Volumenstroms zu deuten. Dies wird an der mit  $-100$  bis  $-200 \text{ kW/m}^2$  negativ berechneten Wärmefreisetzungsraten nach Erlöschen der Flamme in Abb. 3.38a in Versuchen mit Stickstoff-Nachströmung bei 12 l/s Abzugsvolumenstrom deutlich. Zu erkennen ist eine Veränderung im Vergleich zu anderen Versuchen anhand der sinkenden Wärmefreisetzungsraten bereits ab 100 s Versuchszeit. Rauschen und Drift sind unerwünschte Phänomene. Die Drift wird in dieser Arbeit rechnerisch nicht korrigiert.

Die Verdünnung des Brandrauchstroms mittels Stickstoff-Begleitströmung bewirkt keine Reduzierung von Nachverbrennungen im Open Controlled-atmosphere Cone



**Abb. 3.38:** Einfluss einer Stickstoff-Nachströmung auf den Brand von Heptan



**Abb. 3.38:** Fortsetzung: Einfluss einer Stickstoff-Nachströmung auf den Brand von Heptan

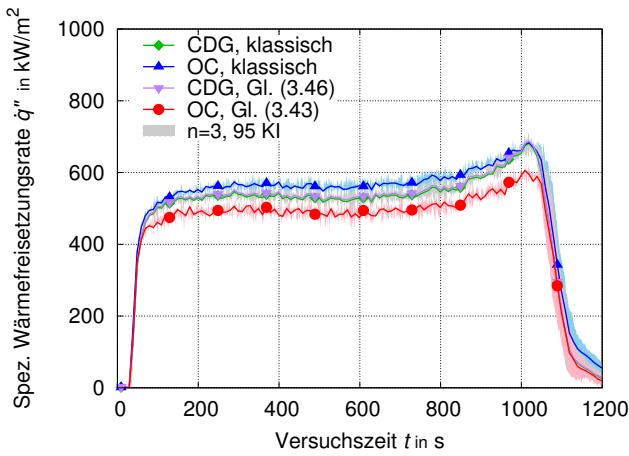
Calorimeter, oder es finden im realisierten Aufbau keine signifikanten Nachverbrennungen statt.

**Messungen am Endes des Kammer-Abgasrohrs** Im Hinblick auf Ergebnisse aus Messungen am Kammerabgasrohr gemäß Abschnitt 3.4.1 und Abb. 3.16 zeigten sich auf Filtern schwarze Verfärbungen durch Ruß- und Teeranteile des Messgases. Am Boden des Hülsenfilter-Gehäuses sammelten sich flüssige Ablagerungen. Der NDIR-Sensor zur Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxid-Messung gab eine Störungsmeldung aus. Messdaten werden in Anhang B.4.1 auf Abb. B.20 und B.21 präsentiert. Die Messungen am Abgasrohr sind als Fehlmessungen zu verwerfen.

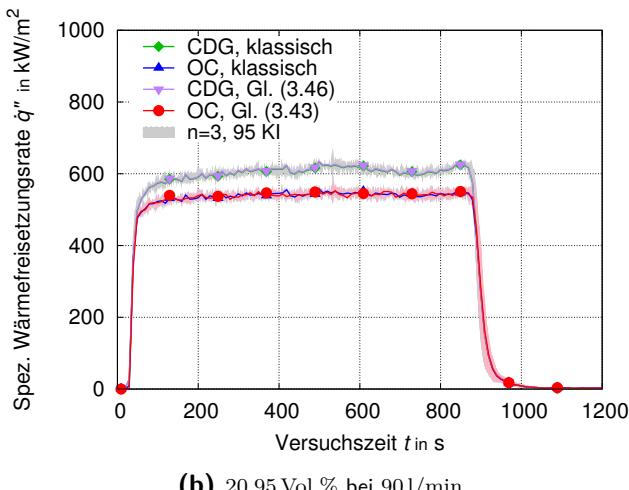
Vergleichende Betrachtung der CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnisse aus Messungen am Abgasrohr und im Abzugsrohr zur Beurteilung von Nachverbrennungsvorgängen sind nicht sinnvoll. Ebenso ist die Beurteilung der Brandrauchzusammensetzung anhand Messergebnissen am Abgasrohr nicht belastbar.

Die Rauchgastemperatur oberhalb des 600 mm langen Abgasrohrs beträgt weniger als 250 °C (Abb. B.20d, B.21d). Weiterreaktionen bereits gebildeten Kohlenstoffmonoxids in Verdünnungsluft sind in nennenswertem Maße erst oberhalb 600 °C zu erwarten (vgl. Abschn. 2.2.1.2, [98]).

**Bestimmungsmethode zur Wärmefreisetzungsr率e** Für die Wärmefreisetzungsr率e nach der Kohlenoxidbildungsmethode zeigen sich in Abb. 3.39 keine erkennbaren Unterschiede zwischen Ergebnissen aus unterschiedlichen Berechnungsweisen. Die Kurven der Wärmefreisetzungsr率e, die veränderliche Laborluftströme berücksichtigen (Kurve „CDG, Gl. (3.46)“, s. Gl. (3.46)), entsprechen innerhalb der Messunsicherheit den Ergebnissen aus klassischen Anwendungen, die unveränderliche Referenzwerte für die Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidkonzentration zugrunde legen (Kurve „CDG, klassisch“). Entgegen der Sauerstoffverbrauchsmethode ist die Kohlenoxidbildungsmethode nicht sensitiv gegenüber veränderlichem Laborluftstrom im



(a) 15 Vol.% bei 150 l/min



(b) 20,95 Vol.% bei 90 l/min

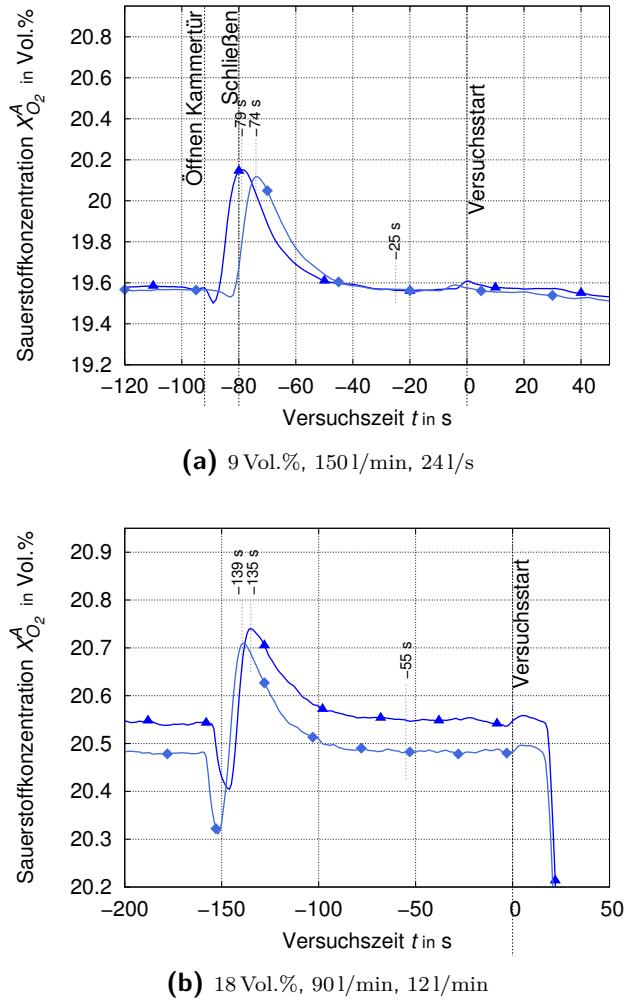
**Abb. 3.39:** Einfluss der Berechnungsmethode auf die Ergebnisse zur Wärmefreisetzungsrat im Open-CACC:

Versuche mit PMMA bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und 15 Vol.% Sauerstoffkonzentration bei 150 l/min Gasvolumen(zu)strom ( $0,491 \text{ g/s}$  O<sub>2</sub>-Zustrom) bzw. 20,95 Vol.% Sauerstoffkonzentration bei 90 l/min Luftvolumen(zu)strom ( $0,41 \text{ g/s}$  O<sub>2</sub>-Zustrom)

Abzugsrohr des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter.

Die Kohlenoxidbildungsmethode schätzt die Wärmefreisetzungsrat von PMMA-Bränden bei 90 l/min Frischgas-Volumenstrom rund 13 % höher als die Sauerstoffverbrauchsmethode (Abb. 3.39b). In sauerstoffreduzierten Bedingungen wird die Wärmefreisetzungsrat bei 15 Vol.% Frischgas-Volumenkonzentration durch die Kohlenoxidbildungsmethode um ca. 8 % höher berechnet als durch die Sauerstoffverbrauchsmethode (Abb. 3.39a).

**Stabilisierungszeiten der Kammeratmosphäre** Auf Abb. 3.40 sind exemplarische Verläufe der im Abzugsrohr des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter gemessenen Sauerstoffkonzentrationen zu Versuchsbeginn dargestellt. Der Zeitraum ist jeweils auf die Probeneingabe fokussiert. Während ihr wird die Kammertür geöffnet und kurz darauf wieder geschlossen. Laborluft strömt ein. Die in der Kammer eingestellte Atmosphäre verändert sich. Bei Versuchen mit reduziertem Frischgas-



**Abb. 3.40:** Stabilisierungszeiten bis Wieder-Erreichen der eingestellten Kammeratmosphäre nach Einlegen der Probe und Schließen der Kammertür: Verlauf der gemessenen Sauerstoffkonzentration im Abzugsrohr für jeweils zwei verschiedene Versuche der gleichen Apparateeinstellung

Sauerstoffvolumenanteil verändert sich beim Öffnen der Kammertür und beim Schließen die Sauerstoffkonzentration in der Kammer und im Abzugsrohr. Für die Rückkehr zu den kontrolliert eingestellten Versuchsbedingungen und zu deren Stabilisierung bedarf es einer Wartezeit vor Versuchsbeginn.

Bei 150 l/min Gaszustrom vergehen gem. Abb. 3.38a  $79\text{ s} - 25\text{ s} = 54\text{ s}$  bzw.  $74\text{ s} - 25\text{ s} = 49\text{ s}$ , bis nach Wieder-Verschließen der Kammertür die Ausgangs-Sauerstoffkonzentration von ca. 19,6 Vol.% O<sub>2</sub> im Abzugsrohr wieder erreicht wird. Bei 90 l/min Gasvolumenstrom dauert es mindestens  $135\text{ s} - 55\text{ s} = 80\text{ s}$ , bis die im Abzugsrohr gemessene Sauerstoffkonzentration auf den Wert von ca. 20,5 Vol.% O<sub>2</sub> von vor der Probeneingabe zurückkehrt (Abb. 3.38b).

# 4 Ergebnisse

## 4.1 Auswertung

Die Messdaten und Ergebnisse zum Versuchsverlauf, zur Wärmefreisetzung und zur Kohlenstoffmonoidentstehung aus Brandversuchen in den Konfigurationen *Closed* Controlled-atmosphere Cone Calorimeter und *Open* Controlled-atmosphere Cone Calorimeter sind konsistent und können wie folgt interpretiert und bewertet werden. Daten aus Standard-Cone Calorimetern dienen als Referenz und zur Deutung von Effekten im Versuchsverlauf. Sie werden im Weiteren nicht dezidiert ausgewertet.

### 4.1.1 Hauptaspekt: Einfluss des Sauerstoffangebots

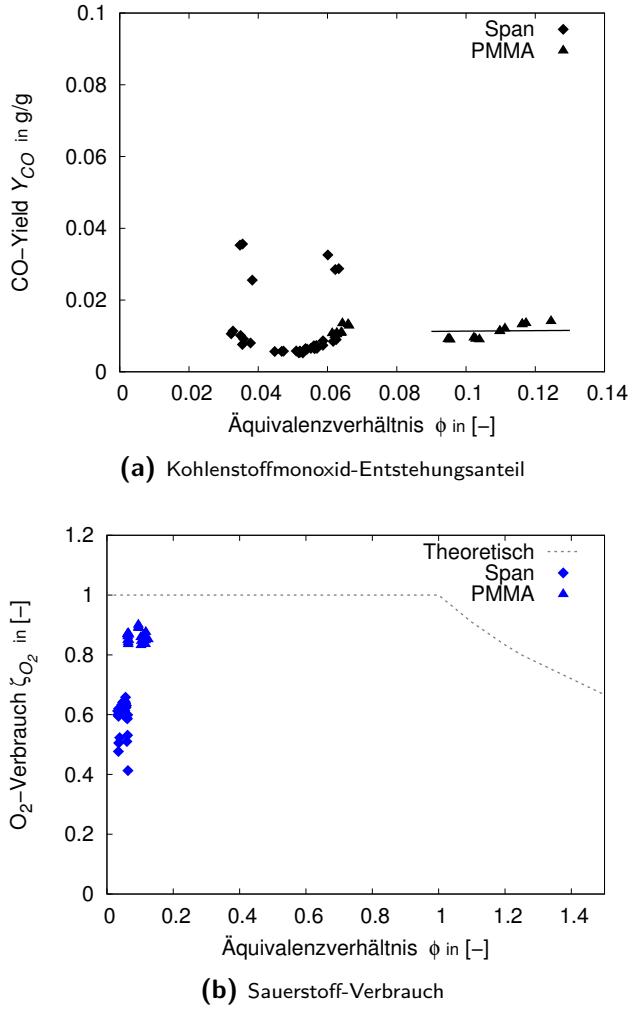
In beiden Controlled-atmosphere Cone Calorimetern entfalten der Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil der Verbrennungsatmosphäre und der Frischgas-Volumenstrom voneinander unterscheidbare Wirkungen.

#### 4.1.1.1 Frischgas-Zusammensetzung

Die Einflüsse des Frischgas-Sauerstoffvolumenanteils sind in beiden Konfigurationen des Controlled-atmosphere Cone Calorimetern gleichgerichtet zu beobachten: Gerinnere Anstiege, niedrigere Maxima und das spätere Erreichen charakteristischer Merkmale in den Verläufen von Massenverlustraten und Wärmefreisetzungsraten. Die Effekte ähneln der Wirkung unterschiedlicher Bestrahlungsstärken in Cone Calorimeter-Versuchen (vgl. Abb. 3.2c).

Solange die Versuchsbrände als flammende Verbrennung nahe der Probenoberfläche stattfinden, sind keine signifikanten Einflüsse des Sauerstoffvolumenanteils auf die Vollständigkeit der Verbrennungsreaktionen anhand des Kohlenstoffdioxid-Entstehungsanteils oder des Sauerstoff-Verbrauchsanteils festzustellen (Abb. 4.2b).

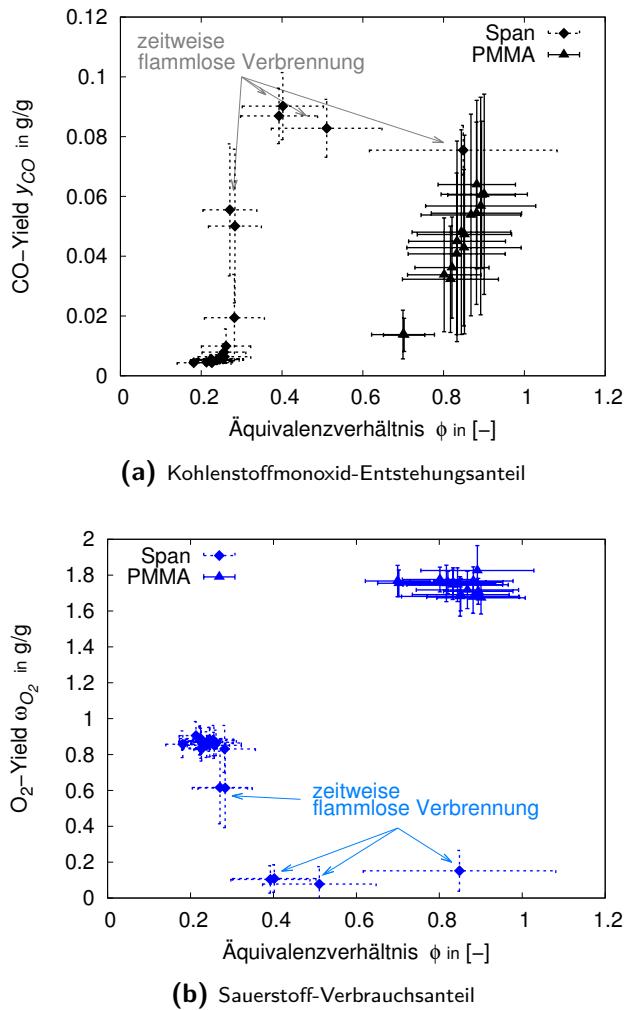
Die Entwicklung des Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteils von Versuchsbränden in reduziertem Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil zeigt hingegen eine systematische und signifikante Steigerung (Abb. 4.1a, Abb. 4.2a, 4.3a). Dennoch verbleiben die Werte des CO-Yield in reduzierten Sauerstoffvolumenanteilen, gemessen an Vergleichswerten für ventilationsgesteuerte Brände, auf sehr niedrigem Niveau. Als Grund dafür sind die tatsächlichen stöchiometrischen Reaktionsbedingungen der Verbrennung in reduzierten Sauerstoffvolumenanteilen anzuführen: Selbst bei Reduktion der Sauerstoffkonzentration bis an (PMMA) bzw. unter (Spanholz) die Grenze zündfähiger Gasgemische sind mit  $\bar{\phi}_{\text{max,PMMA}} = 0,12$  (Tab. 3.5) unterstöchiometrische Bedingungen im Closed-CACC nicht zu erzeugen (Abb. 4.1).



**Abb. 4.1:** Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil und Sauerstoff-Verbrauch von Spanholz- und PMMA-Bränden in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses aus Versuchen mit reduziertem Frischgas-Sauerstoffanteil im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter; Angabe als Summenwerte der Hauptbrandphase individueller Versuche (vgl. Abschn. 3.1.2)

Auch im Open-CACC erreichen Äquivalenzverhältnisse mit  $\bar{\phi}_{\text{Span}}: 13 \text{ Vol.\%O}_2 = 0,28$  bzw.  $\bar{\phi}_{\text{PMMA}}: 14 \text{ Vol.\%O}_2 = 0,88$  unterstöchiometrische Reaktionsbedingungen mit  $\phi > 1$  nicht (Tab. 3.7 bzw. Tab. 3.9, Abb. 4.2; vgl. BEYLER in Abschn. 2.2.1.2). Der Frischgas-Sauerstoffmassenstrom verbleibt bei den gewählten Einstellparametern zu groß, um bei dem gegebenen Brandstoffmassenstrom univentilierte Bedingungen hervorzurufen. Allerdings ist die Wirkung des von BEYLER identifizierten Übergangsbereichs der Ventilationsbedingungen beginnend bei  $\phi \approx 0,7$  anhand des CO-Yield auf Abb. 4.2a und Abb. 4.3a gut zu erkennen. Ab diesem Wert steigt der PMMA CO-Yield aus Versuchen im Open-CACC systematisch und signifikant an.

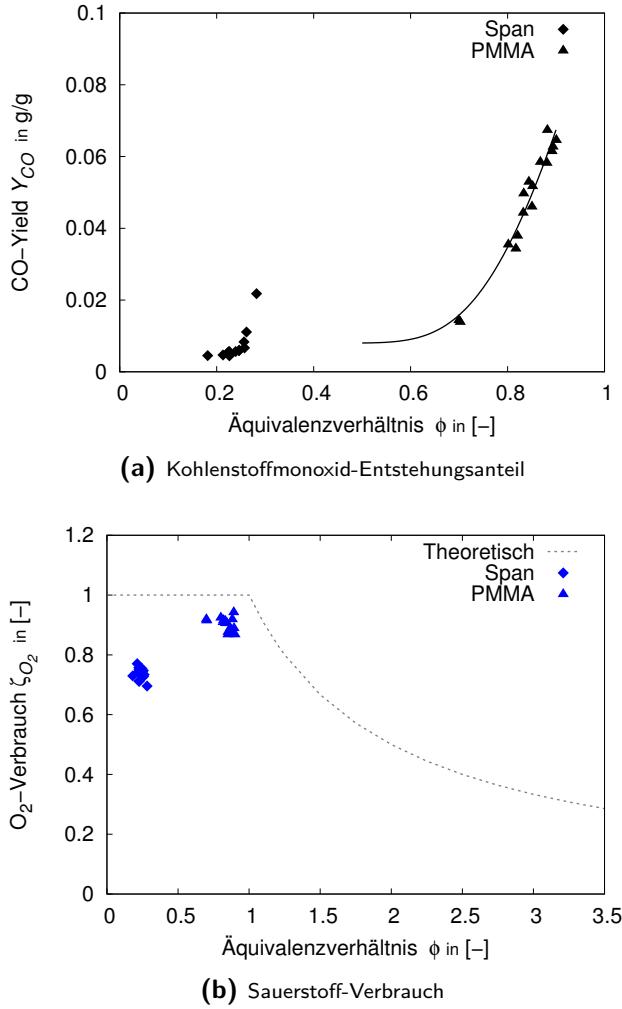
Es bleibt festzustellen, dass sich sowohl im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter als auch im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter der Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil als nicht maßgebliche Einflussgröße für die gezielte Erzeugung ventilationsgesteuerter Brandbedingungen erweist. BABRAUSKAS wies in [71,



**Abb. 4.2:** Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil und Sauerstoff-Verbrauchsanteil von Spanholz- und PMMA-Bränden in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses aus Versuchen mit reduziertem Frischgas-Sauerstoffanteil im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter; Angaben als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung aus der Hauptbrandphase individueller Versuche (vgl. Abschn. 3.1.2)

Abschn. 7.1 „The bench-scale CO Problem“, S. 29] bereits auf die untergeordnete Rolle reduzierter Frischgas-Sauerstoffvolumenanteile der Verbrennungsluft in labormäßiglichen Versuchseinrichtungen hin. In von ihm berichteten Controlled-atmosphere Cone Calorimeter-Versuchen blieb der CO-Yield trotz systematischer Zunahmen auf 2,5-fache Werte mit ca.  $y_{CO,max} = 0,02 \text{ g/g}$  [153] eine Größenordnung unterhalb des Vergleichswertes von ca.  $y_{CO,uv} = 0,2 \text{ g/g}$  [111–113].

Der ursächliche Effekt, der die festgestellten Beobachtungen zu Höhe und Zeitpunkt von Merkmalen der Wärmefreisetzung- und Massenverlustraten hervorruft, wird in der Fachliteratur unterschiedlich diskutiert. SANTO [202], TEWARSON [203] und BEAULIEU [204] deuten einen messbar geringeren Strahlungswärmestrom der Flamme als ursächlich. Sie ergänzen die Argumentation mit visuellen Beobachtungen zur Flammenfarbe und -länge und schlussfolgern, dass die geringere Rußproduktion in reduzierten Sauerstoffanteilen indirekter Auslöser der systematisch geringeren Massenverlustraten ist. MULHOLLAND [153] und SASO [205] argumentieren anhand



**Abb. 4.3:** Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil und Sauerstoff-Verbrauch von Spanholz- und PMMA-Bränden in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses aus Versuchen mit reduziertem Frischgas-Sauerstoffanteil im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter  
Angabe als Summenwerte der Hauptbrandphase individueller Versuche (vgl. Abschn. 3.1.2)

niedrigerer Flammentemperaturen durch höhere Wärmeverluste an die mit Inertgas angereicherte Umgebung<sup>1</sup>. Eigene Messungen zu Flammentemperaturen und Strahlungswärmestromdichten liegen nicht vor. Anhand der eigenen Beobachtung, dass Flammen in reduzierten Sauerstoffvolumenanteilen im Nahbereich der Probenoberfläche bläulicher und weniger strahlungsintensiv-gelb erscheinen, wäre die Argumentation für geringere Strahlungswärmestromdichten wegen geringerer Rußproduktion bei reduziertem Sauerstoffvolumenanteil schlüssig (vgl. Abb. B.5 und B.6).

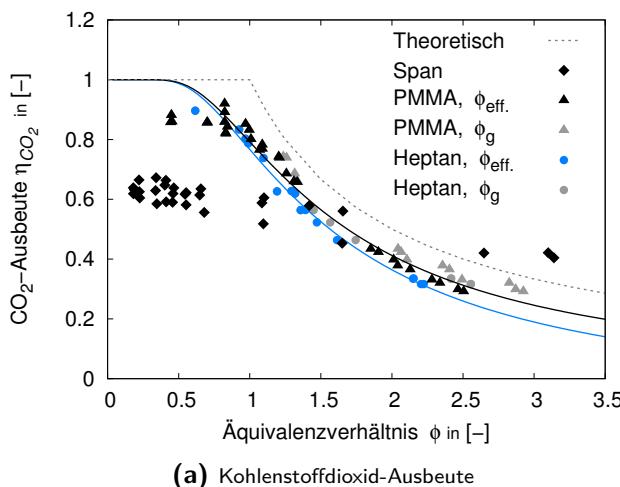
#### 4.1.1.2 Frischgas-Volumenstrom

Die Einflüsse des Frischgas-Volumenstroms stellen sich in den beiden Konfigurationen des Controlled-atmosphere Cone Calorimeter unterschiedlich dar:

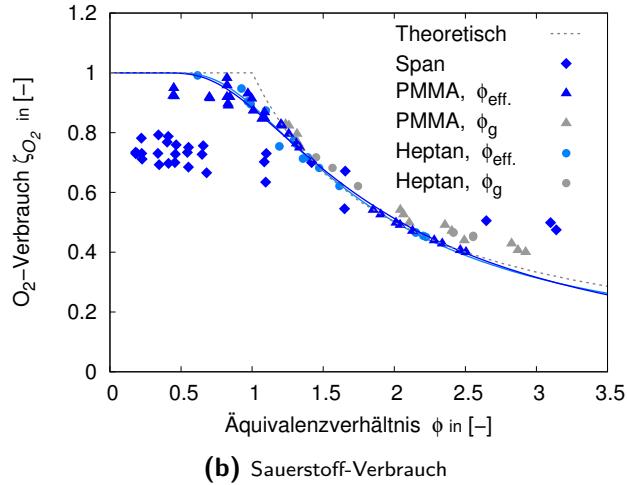
<sup>1</sup>Wärmekapazitäten:  $c_{p,N_2} = 1040 \text{ J}/(\text{kg K})$ ,  $c_{p,O_2} = 918 \text{ J}/(\text{kg K})$ ,  $c_{p,\text{air}} = 1010 \text{ J}/(\text{kg K})$  [206–208]

In den apparatetechnisch vorgegebenen Grenzen des Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter von mindestens 10 l/s Frischgasvolumenstrom wird der Atmosphärenkammer stets das mindestens Vierfache der verbrauchten Sauerstoffmasse zugeführt (Abb. B.10). Das Äquivalenzverhältnis verbleibt bei 12 l/s Frischgasstrom selbst für Sauerstoffkonzentrationen von 15 Vol.% mit  $\bar{\phi} = 0,12$  für PMMA (Tab. 3.5) eine Größenordnung unterhalb des Schwellenwertes von  $\phi = 1$ . Ein ventilationsgesteuerter Brand stellt sich nicht ein. Signifikante systematische Einflüsse auf die Wärme- und Rauchfreisetzung sind nicht feststellbar.

Spanholz- und PMMA-Probenoberflächen zünden in allen Einstellungen zum Frischgas-Volumenstrom während Brandversuchen im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter. Durch die Variation des Frischgasvolumenstroms in der apparatetechnisch möglichen Variationsbreite lassen sich für die gewählten Probenmaterialien Ventilationsbedingungen erzeugen, die weite Teile der für natürliche Brände zu erwartenden Äquivalenzverhältnisse repräsentieren. Insbesondere die gemäß BEYLER [79,81] charakteristischen Bereiche von  $\phi < 0,7$  bzw.  $\phi > 1,2$  und der Übergangsbereich um  $\phi \approx 1$  können realisiert werden (vgl. Abschn. 2.2.1.2). Die Verbrennungsreaktion erfolgt messbar unvollständig, sobald ein Volumenstrom-Schwellenwert unterschritten wird, der mit dem Durchgang  $\phi = 1$  korreliert. So beispielsweise für PMMA bei Versuchen mit 110 l/min Frischgasstrom: Die PMMA-Verbrennungswärme nimmt gegenüber Versuchen mit 120 l/min bis 165 l/min um 76 % auf Werte von 24 % der Wärmefreisetzung ab, der Sauerstoff-Verbrauchsanteil sinkt auf 45 % und der Kohlenstoffdioxid-Entstehungsanteil auf 35 % der Werte für gutventilierte Brände (Tab. 3.11 und Abb. 4.4). Die gemessene CO<sub>2</sub>-Ausbeute folgt dem theoretischen Kurvenverlauf in guter Übereinstimmung (Abb. 4.4a). Der systematische Versatz zur theoretischen Kurve ist durch unvollständige Verbrennungsschritte zu erklären, die auch Kohlenstoffmonoxid und Ruß (Kohlenstoff) freisetzen. Der Kurvenverlauf des im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter gemessenen Sauerstoff-Verbrauchs folgt, wenn er entlang des effektiven Äquivalenzverhältnis approximiert wird, dem



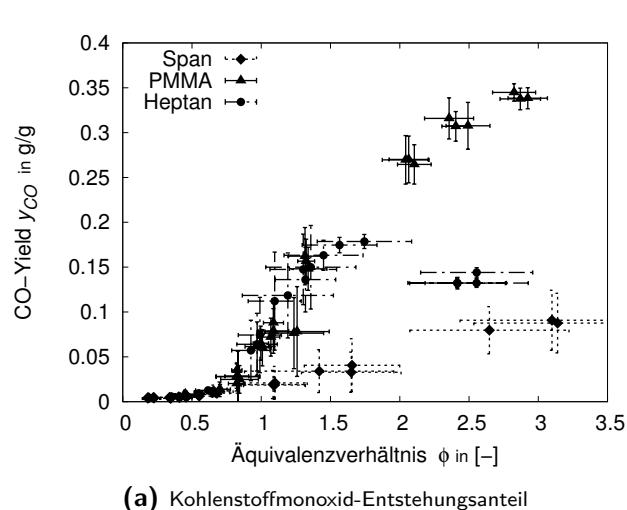
**Abb. 4.4:** Kohlenstoffdioxid-Ausbeute und Sauerstoff-Verbrauch von Spanholz- und PMMA-Bränden in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses aus Versuchen mit begrenztem Frischgas-Volumenstrom im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter; Angaben aus Summenwerten der Hauptbrandphase individueller Versuche (vgl. Abschn. 3.1.2)



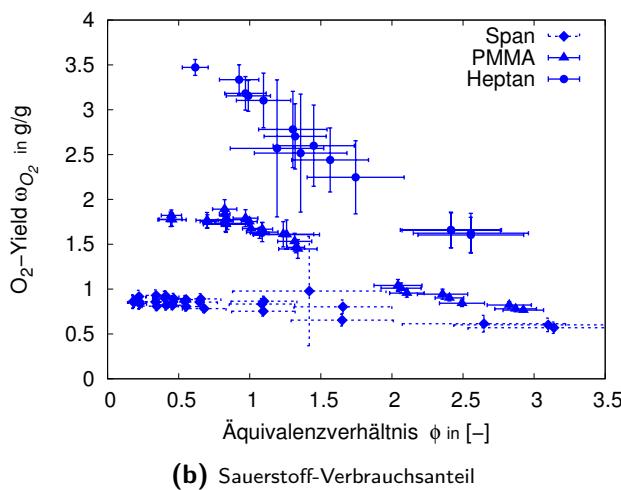
**Abb. 4.4:** Fortsetzung: Kohlenstoffdioxid-Ausbeute und Sauerstoff-Verbrauch von Spanholz- und PMMA-Bränden in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses aus Versuchen mit begrenztem Frischgas-Volumenstrom im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

stöchiometrisch-theoretischen Kurvenverlauf in sehr guter Übereinstimmung (Abb. 4.4b).

Der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil von PMMA-Bränden erreicht in reduzierten Frischgasvolumenströmen im Open-CACC mit dem Wert von  $Y_{CO,max} = 0,34 \text{ g/g}$  nicht nur eine Größenordnung, die gut mit Vergleichswerten korreliert (vgl. Abschn. 2.2.1.2). Sondern sie steht auch im funktionalen Zusammenhang mit dem Äquivalenzverhältnis, das bei Versuchen mit 40 l/min auf  $\bar{\phi}_g = 2,8$  steigt (Abb. 4.5). Die in dieser Arbeit gemessenen Kohlenstoffmonoxid yields ventilationsgesteuerter Heptan-Brände im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter korrelieren innerhalb max. 30 % Abweichung akzeptabel mit den Auswertungen von GOTTUK [65] aus Versuchen in einem Zwischenmaßstab und FOURNEAUS [171] ventilationsgesteuerten Arbeiten im Open-CACC (Abb. 4.6). Für PMMA-Brände des Zwischenmaß-

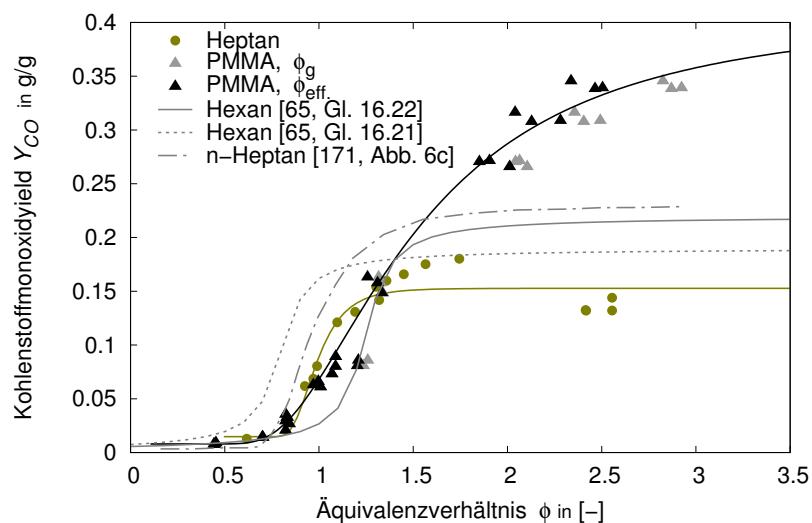


**Abb. 4.5:** Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil und Sauerstoff-Verbrauchsanteil von Spanholz- und PMMA-Bränden in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses aus Versuchen mit begrenztem Frischgas-Volumenstrom im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter; Angaben als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung aus der Hauptbrandphase individueller Versuche (vgl. Abschn. 3.1.2)



**Abb. 4.5:** Fortsetzung: Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil und Sauerstoff-Verbrauchsanteil von Spanholz- und PMMA-Bränden in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses aus Versuchen mit begrenztem Frischgas-Volumenstrom im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

stabes berichtet GOTTEK CO-Yields von  $y_{\text{CO},\text{max}} = 0,3 \text{ g/g}$  bis  $0,45 \text{ gCO/gPMMA}$  bei  $\phi_p = 1,5$  [93, Abb. 22]. Auch in dieser Hinsicht korrelieren die Werte aus dem Open-CACC dieser Arbeit innerhalb ca. 60 % Abweichung akzeptabel mit Literaturangaben.



**Abb. 4.6:** Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteile von Heptan- und PMMA-Bränden in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnisses aus Versuchen mit begrenztem Frischgas-Volumenstrom im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter; Vergleich mit Literaturwerten

Anhand Abb. 4.4 und Abb. 4.6 ist zudem erkennbar, dass die Nutzung eines effektiven Äquivalenzverhältnisses  $\phi_{\text{eff}}$ . (vgl. Gl. (3.62b)) bei stark unventilierten Brandbedingungen an Bedeutung gewinnt, um Wirkungen von Nach- und/oder Zusatzverbrennungen zu berücksichtigen. Das effektive Äquivalenzverhältnis basiert die Bestimmung des aktuellen Sauerstoff-Brandstoff-Verhältnisses auf die Sauerstoff-

Verbrauchsrate, statt auf den Frischgas-Sauerstoffmassenstrom. Damit berücksichtigt es tatsächliche Sauerstoffverbräuche, die infolge von Nach- und Zusatzverbrennungen im Open-CACC den Frischgas-Sauerstoffmassenstrom übersteigen können. Sie korrigieren somit das Äquivalenzverhältnis hin zu effektiven, niedrigeren Werten. Dies betrifft unmittelbar die Bestimmung eines funktionalen Zusammenhangs. In diesem Kontext wird auch für die Bestimmung effektiver Äquivalenzverhältnisse im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter die Berücksichtigung veränderlicher Laborluft-Sauerstoffmassenströme relevant.

### 4.1.2 Nebenaspekte: Apparative Einflüsse und Fehlerquellen

Der Einsatz der Atmosphärenkammer bewirkt über die zuletzt beschriebenen Einflüsse des gezielt variierten Sauerstoffangebots hinaus auch unkontrollierte Effekte. Sie können die thermischen Belastungen der Probe betreffen, das tatsächliche Sauerstoffangebot beeinflussen oder Messergebnisse durch den Versuchsaufbau täuschen. Als unkontrollierte Einflüsse sind sie unerwünscht und als Fehlerquellen zu beurteilen.

**Nach- und Zusatzverbrennungen** Dem Kontrollvolumen der Controlled-atmosphere Cone Calorimeter kann unbeabsichtigt und unkontrolliert Raumluft aus der Laborumgebung zuströmen.

Im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter wurden Falschluft-Effekte nicht beobachtet. Die Atmosphärenkammer ist mit der Abzugshaube dichtschließend verbunden und der Frischgas-Volumenstrom erzeugt einen mind. Fünffachen Luftwechsel. Leckageeinflüsse wurden nicht beobachtet.

Im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter strömt 1.) durch die offene Verbindung zwischen Atmosphärenkammer und Abzugshaube und 2.) aufgrund der Differenz der Massenströme aus der Atmosphärenkammer und im Abzugsrohr ein Laborluftstrom stromabwärts der Atmosphärenkammer in die Apparatur ein (Verdünnungsluft). Es entstehen **Nachverbrennungen**, wenn Flammen zu Teilen außerhalb der kontrollierten Brandatmosphäre brennen.

Stichflammen oberhalb des Abgasrohrs sind hinsichtlich ihres Auftretens, des Zeitpunktes ihres Auftretens und ihrer Flammenlänge nicht gezielt wiederholbar. Es kann nicht sicher ausgeschlossen werden, dass Sauerstoff durch Leckagen der Stoßstellen des Abgasrohrs zuströmt oder am oberen Ende des Abgasrohrs rezirkuliert (vgl. [169, 209]). Als Zündquellen kommt der Energiegehalt des Brandrauchs, des Abgasrohrs oder des Cone-Heizelements in Betracht. Die Brandrauchtemperatur unmittelbar oberhalb des Abgasrohrs betrug während des auf Abb. 3.31 dargestellten Versuchs bei 301/min Frischgasstrom  $\vartheta_{e,c} = 300^\circ\text{C}$  (während 50 s bis 600 s Versuchsdauer). Die Ofen-Temperatur wird für die Kalibrierung von  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit des Gerätes auf  $\vartheta = 430^\circ\text{C}$  bis  $755^\circ\text{C}$  eingeregelt. Das Abgasrohr zeigte bereits nach wenigen Versuchen rötlich-bläuliche Farberscheinigungen

(Anlassfarben; Abb. 3.16b, Abb. 3.34d). Es erreicht regelmäßig Gefügetemperaturen von 250 °C bis 320 °C.

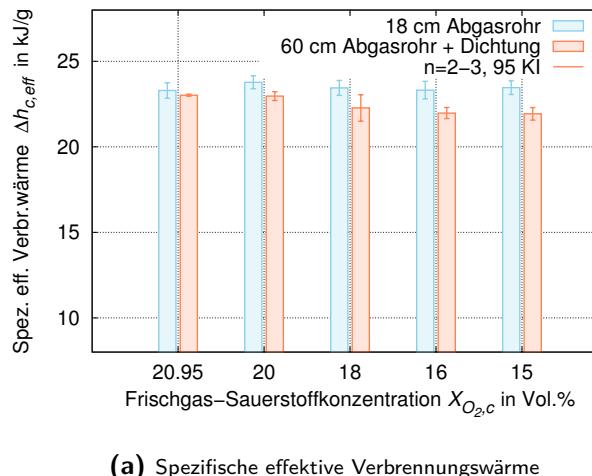
Flammen von PMMA-Bränden über der Probenoberfläche waren während Versuchen mit >50 l/min Frischgasstrom ca. 45 cm länger als das 180 mm lange Abgasrohr der Atmosphärenkammer. Das 600 mm lange Abgasrohr überragten die Flammen bei >140 l/min phasenweise um wenige Zentimeter. Während Spanholz-Bränden übertrafen die Flamme das 180 mm lange Abgasrohr in den Maxima des Versuchsverlaufs um ca. 30 cm. Über das 600 mm lange Abgasrohr ragten die Flammen zu keinem Zeitpunkt hinaus. Bei 12 l/s Abluftvolumenstrom trat Brandrauch aus dem 600 mm langen Abgasrohr unter der Abzugshaube hervor. Dies war mit dem 180 mm langen Abgasrohr nicht zu beobachten. Bei einem Abluftvolumenstrom von 24 l/s war ein Rauchaustritt nicht feststellbar.

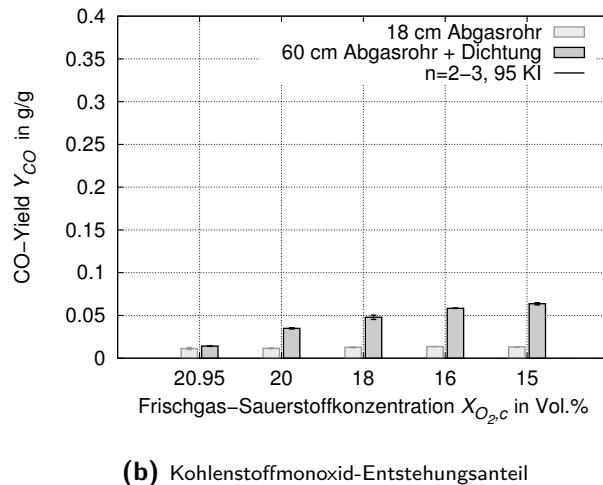
Nicht formschlüssige oder nicht abgedichtete Konstruktionsverbindungen der Atmosphärenkammer erlauben den Einstrom von Laborluft in die Kammer, wenn der Frischgasvolumenstrom unzureichend ist (ventilationsgesteuerte Versuchseinstellung) und die Druckdifferenz zwischen der warmen Kammeratmosphäre und der Laborumgebung eine gerichtete Strömung antreibt. Es entstehen **Zusatzverbrennungen**, wenn der Brand mehr Sauerstoff verbraucht, als durch den Frischgasstrom kontrolliert zugeführt wird (Falschluft).

Die Einflüsse von Nach- und Zusatzverbrennungen im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter lassen sich anhand Abb. 4.7 und Abb. 4.8 quantifizieren und bewerten. Es werden Ergebnisse aus Apparaturen mit einem 180 mm langen, einem 600 mm langen sowie einem 600 mm langen Abgasrohr mit Strömungsblende und abgedichteten Kammerelementen dargestellt.

Weder die effektive Verbrennungswärme noch der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil von PMMA-Bränden sind in Versuchen mit reduziertem Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil sensiv gegenüber der Sauerstoffkonzentration der Verbrennungs-

**Abb. 4.7:** Einfluss der Abgasrohrlänge und Kammerabdichtung auf den Brand von PMMA: PMMA-Zusatz- und Nachverbrennungen außerhalb kontrollierter Atmosphäre bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und verschiedenen Frischgas-Sauerstoffvolumenanteilen

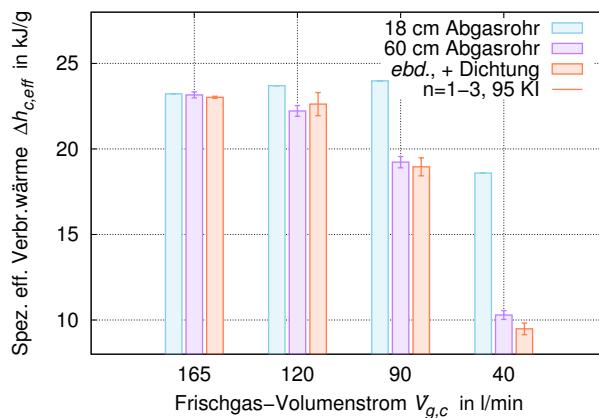




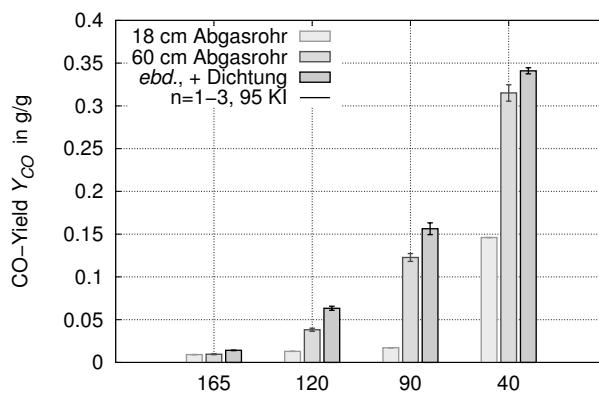
**Abb. 4.7: Fortsetzung:** Einfluss der Abgasrohlänge und Kammerabdichtung auf den Brand von PMMA: PMMA-Zusatz- und Nachverbrennungen außerhalb kontrollierter Atmosphäre bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und verschiedenen Frischgas-Sauerstoffvolumenanteilen

atmosphäre, wenn Nach- und Zusatzverbrennungen möglich sind (blaue Balken auf Abb. 4.7a bzw. hellgraue Balken auf Abb. 4.7b). Die effektive Verbrennungswärme liegt dabei bei  $\Delta h_{c,\text{eff}} = 23,5 \text{ kJ/g}$ , der Kohlenstoffmonoxidyield bei  $Y_{CO} = 0,1 \text{ g/g}$ . Wenn jedoch apparatechnische Optimierungen zur Reduzierung von Nach- und Zusatzverbrennungen wirksam werden, deuten sich Zeichen systematischer und signifikanter Einflüsse durch reduzierte Sauerstoffvolumenkonzentrationen auf die Größen an. Nachverbrennungen können durch geeignete Abgasrohrgeometrien reduziert werden. Zusatzverbrennungen kann durch Vermeidung des Einstroms von Falschluft durch Leckagestellen entgegen gewirkt werden. Es wird dann erkennbar, dass sich reduzierte Frischgas-Sauerstoffvolumenanteile systematisch und grundsätzlich signifikant reduzierend auf die effektive Verbrennungswärme auswirken (orange Balken auf Abb. 4.7a). Der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil steigt mit abnehmender Sauerstoffkonzentration systematisch und signifikant an (dunkelgraue Balken auf Abb. 4.7b).

Ähnliche Effekte ergeben sich für Versuche in reduziertem Frischgas-Volumenstrom: Die effektive Verbrennungswärme sinkt gem. Abb. 4.8a bei 40 l/min Frischgasstrom von  $\Delta h_{c,\text{eff}} = 18,5 \text{ kJ/g}$  auf  $\Delta h_{c,\text{eff}} = 9,4 \text{ kJ/g}$ , wenn Nach- und Zusatzverbrennungen apparatechnisch begegnet wird. Wird ihnen nicht begegnet, scheint der Einfluss des Frischgasstroms zwischen 165 l/min, 120 l/min und 90 l/min nicht signifikant zu sein. Die Verbrennungswärme verharrrt dann um  $\Delta h_{c,\text{eff}} = 23,5 \text{ kJ/g}$ . Nachverbrennungen werden durch ein 600 mm langes Abgasrohr bereits bei 120 l/min Frischgasstrom reduziert. Zusatzverbrennungen wirken sich bei 90 l/min und weniger Frischgasstrom signifikant aus und können durch Abdichtung der Kammer gemildert werden. Im Hinblick auf den Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil suggerieren Nach- und Zusatzverbrennungen einen nur unbedeutenden Einfluss des Frischgas-Volumenstroms. Der CO-Yield verharrrt gem. Abb. 4.8b bis 90 l/min Frischgasstrom bei rund  $Y_{CO} = 0,01 \text{ g/g}$ , wenn Nach- und Zusatzverbrennungen nicht konstruktiv vermieden werden. Durch Austausch des 180 mm langen Abgasrohrs gegen ein



(a) Spezifische effektive Verbrennungswärme



**Abb. 4.8:** Einfluss der Abgasrohrlänge und Kammerabdichtung auf den Brand von PMMA: PMMA-Zusatz- und Nachverbrennungen außerhalb kontrollierter Atmosphäre bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und verschiedenen Frischgas-Volumenströmen

600 mm langes Rohr auf der Atmosphärenkammer steigt der CO-Yield bei 120 l/min Frischgasstrom von ca.  $Y_{CO} = 0,01 \text{ g/g}$  auf  $Y_{CO} = 0,038 \text{ g/g}$ . Wenn Zusatzverbrennungen durch Abdichtmaßnahmen ebenfalls reduziert werden, steigt der CO-Yield signifikant auf  $Y_{CO} = 0,06 \text{ g/g}$ .

Gleichgerichtete Schlüsse sind auch aus Auswertungen zu Nach- und Zusatzverbrennungen von Spanholz-Bränden zu ziehen (vgl. Anhang B.4.1, Abb B.18).

#### 4.1.2.1 Verdünnungsluft-Effekte im Open-CACC

Der Verdünnungsluftstrom in das Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter erzeugt ein unkontrolliertes Sauerstoffangebot, durch das Nachverbrennungen stattfinden können und das die Sauerstoffmassenbilanz verändert.

- **Nachverbrennungen** haben einen signifikanten Einfluss auf die Messergebnisse im Open-CACC. Die Wärmefreisetzung wird überschätzt (*hier*: bis 180 % für PMMA, Abb. 4.8a). Die Kohlenstoffmonoxidbildung wird unterschätzt (*hier*: bis 48 % für PMMA, Abb. 4.8b), wenn partiell-oxidierte Brandrauchbestandteile stromabwärts der Atmosphärenkammer in unkontrolliertem Sauerstoffangebot weiterreagieren. Im Abzugsrohr des Cone Calorimeter können unter diesen Umständen nur Reaktionsprodukte der Weiterreaktion bestimmt werden. Diese sind dann nicht das Produkt der vermeintlich kontrolliert eingestellten Ventilationsbedingungen des Brandversuchs. Das ist ein signifikanter Fehler.
- **Dichteänderungen** des Abzugsstroms durch für Cone Calorimeter-Versuche typische Temperaturanstiege und -abfälle im Abzugsrohr von ca. 60 K bis 250 K verändern den Verdünnungsluftstrom: Der Massenstrom im Abzugsrohr verändert sich bei konstantem Abzugs-Volumenstrom durch die Dichteänderung. Der Frischgasmassenstrom der Atmosphärenkammer ist aus Druckluftflaschen und konstant. Durch Nichtberücksichtigung der Veränderlichkeit des Verdünnungsluftstroms während Versuchen mit reduziertem Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil wird der Sauerstoffverbrauch eines Brandes um bis zu mehr als 30 % überschätzt (vgl. Abb. 3.37). Das ist ein signifikanter Fehler.

### 4.1.2.2 Falschluft-Effekte

Ein Falschluftstrom in die Atmosphärenkammer des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter erzeugt ein unkontrolliertes Sauerstoffangebot.

- **Zusatzverbrennungen** in Falschluft haben eine signifikante Wirkung auf die Messergebnisse im Open-CACC. Der Sauerstoffverbrauch eines Brandes kann das eingestellte Sauerstoffangebot signifikant übersteigen (*hier*: bis 43 % für Heptan bei 30 l/min Zuluftrate, Abb. 3.32). Die Wärmefreisetzung wird überschätzt (*hier*: bis 28 % für Spanholz, Abb. B.18b; 12 % für PMMA, Abb. 4.8a). Die Kohlenstoffmonoxidbildung wird unterschätzt (*hier*: bis 50 % für Spanholz, Abb. B.18c; 15 % für PMMA, Abb. 4.8b). Das ist ein signifikanter Fehler.

### 4.1.2.3 Atmosphärenkammer-Effekte

**Vorwärmung durch Stabilisierungszeit** Zur Stabilisierung der eingestellten Ventilationsbedingungen ist im Controlled-atmosphere Cone Calorimeter eine Wartezeit nach Eingabe der Probe nötig. Dies trifft insbesondere bei Versuchen mit reduziertem Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil zu. Während dieser Zeit erfährt die Probe unter der geschlossenen Wärmeschutzbende einen Wärmestrom von ca. 10 % der eingestellten Wärmestrahlungsdichte des Cone-Heizelements (vgl. Abb. B.13). Dieser begründet eine Vorwärmung der Probe.

Im Controlled-atmosphere Attachment des Open-CACC sind Zündzeitpunkte um 4 % bis 16 % gegenüber dem Standard-Cone Calorimeter reduziert. Diese Veränderung

liegt innerhalb der Wiederholbarkeitsgrenzen der ISO 5660-1 [51] und wird als vernachlässigbarer Einfluss interpretiert. Sie ist allerdings als systematischer Einfluss anzuerkennen (Abb. 3.26).

Die Vorwärmung während der Stabilisierungszeit nach Eingabe der Probe ist als ursächlich für den Einfluss anzusehen. Es ist zu erwarten, dass die Ausprägung des Vorwärmungseffekts von den thermischen Eigenschaften des Probenmaterials abhängt (Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität). Durch Beschränkung der Wartezeit kann die Vorwärmung begrenzt werden. Aus Abb. 3.38a ergibt sich im Open-CACC für 150 l/min Zustromraten der Vorschlag zur Begrenzung auf 60 s. Aus vorliegenden Daten deutet sich bei Einhaltung von 60 s für Spanholz und Polymethylmethacrylat eine Begrenzung der Auswirkung auf den Zündzeitpunkt von 10 % an.

Im Closed-CACC sind ungerichtete Veränderung der Zündzeitpunkte gegenüber jenen im Standard-Cone Calorimeter festzustellen (Abb. 3.11).

**Wärmeverluste durch Beschaffenheit der Kammerbauteile** Im Controlled-atmosphere Cone Calorimeter können Bauteiloberflächen- und Gastemperaturen in Abhängigkeit von der Temperatur des Heizelements und der Brandintensität des Versuchs  $\vartheta_{c,s} = 60^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  (Bauteile; Abb. B.13) bzw.  $\vartheta_{c,gas} = 30^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  (Gastemperatur; Abb. B.14) erreichen.

Es ist vorstellbar, dass die erwärmte Umgebung der Probe die Höhe des Wärimestroms der Probe an seine Umgebung beeinflusst. Der Einfluss wirkt sich zu späten Versuchphasen signifikant aus, wenn die Probentemperatur in der Atmosphärenkammer gegenüber dem Standard-Cone Calorimeter erhöht ist. Die Zersetzungsraten wäre dann erhöht, charakteristische Merkmale trüten früher ein. So zum Beispiel der Rückseiteneffekt bei Spanholz-Bränden, oder das Erlöschen des Brandes. Fortführende Untersuchungen zum Wärmeaushalt unterschiedlicher Probenmaterialien wurden in beiden Konfigurationen des Controlled-atmosphere Cone Calorimeter nicht unternommen.

## 4.2 Schlussfolgerungen

Das Controlled-atmosphere Cone Calorimeter ermöglicht theoretisch die Einstellung der Frischgas-Zusammensetzung der Verbrennungsatmosphäre zwischen 0 Vol.%O<sub>2</sub> und 20,95 Vol.%O<sub>2</sub>. Der erforderlich hohe Stickstoff-Volumenstrom von mind. 10 l/s limitiert die kleinste praktisch einstellbare Sauerstoffkonzentration im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter jedoch auf ca. 14 Vol.%O<sub>2</sub>. Im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter sind Sauerstoffvolumenkonzentrationen der Kammeratmosphäre von  $(0,1 \pm 0,1)$  Vol.%O<sub>2</sub> realisierbar, wenn ein Stickstoffvolumenstrom von mind. 130 l/min anliegt.

Auch der praktisch einstellbare Frischgas-Volumenstrom ist im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter begrenzt. Er ist an den Abzugsvolumenstrom gekoppelt und zwischen 10 l/s und 24 l/s einzuregeln. Das Open Controlled-atmosphere

Cone Calorimeter erlaubt eine große Variationsbreite für den Frischgasstrom – von ca. 20 l/min bis 180 l/min (0,31/s bis 31/s).

### 4.2.1 Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

Für in dieser Arbeit untersuchte Brandstoffe ergaben sich im Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter stets überstöchiometrische Verbrennungsbedingungen. Damit können nicht alle relevanten Brandbedingungen gemäß ISO 19706 [42] realisiert werden. Insbesondere unterstöchiometrischen Bedingungen der Vollbrandphase mit  $\phi > 1$  können nicht abgebildet werden (Abschn. 2.1.2, Tab. 2.1). Grund dafür sind apparatetechnische Limitierungen.

### 4.2.2 Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

Im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter wird die Atmosphärenkammer freistehend unter der Abzugshaube des Cone Calorimeters betrieben. Die Frischgas-Einstellungen können innerhalb interessanter Variationsbreiten unabhängig apparatetechnischer Erfordernisse der Cone Calorimeter-Infrastruktur vorgenommen werden. In dieser Arbeit konnten so alle relevanten Äquivalenzverhältnisse von Raumbränden abgebildet werden. Sie repräsentieren alle Brandphasen und -bedingungen gem. ISO 19706 [42] und Tab. 2.1: Von brandlastgesteuertem Klein- und Entwicklungsbrand, über ventilationsgesteuerten Entwicklungsbrand (*Pre-Flashover Fire*) bis zum ventilationsgesteuerten Vollbrand (*Post-Flashover Fire*).

Es ist dabei zu schlussfolgern, dass der Frischgas-Volumenstrom in der labormaßstäblichen Controlled-atmosphere Cone Calorimeter-Apparatur die maßgebliche Steuerungsgröße für die Erzeugung unterstöchiometrischer Reaktionsbedingungen ist. Dem Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil der Verbrennungsatmosphäre kommt in dieser Sache eine nachgeordnete Bedeutung zu.

#### 4.2.2.1 Verdünnungsluft-Effekte

Nachverbrennungen in Verdünnungsluft stromabwärts der Atmosphärenkammer sind nachweisbar, messbar und signifikant. Sie finden unkontrolliert statt, sind messtechnisch nicht differenzier- und daher rechnerisch nicht korrigierbar. Sie sind als Fehlerquellen für die Messung der Wärmefreisetzung und der Brandrauchzusammensetzung zu verstehen. Der Zustrom von Raumluft verdünnt den Brandrauch. Die zeitliche Veränderlichkeit des Verdünnungsstroms wirkt sich auf die Massenstrombilanzen aus.

Nachverbrennungen können durch einen abgasrohrartigen Fortsatz der Atmosphärenkammer reduziert werden. Das Abgasrohr muss so lang sein, dass es von der Flamme nicht wesentlich überragt wird. Ein 600 mm langes Abgasrohr mit 115 mm Durchmesser in Anlehnung an ISO 13927 [167] hat sich bewährt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen in dieser Hinsicht MARQUIS [168] Erkenntnisse. Eine Ausführung aus nichtrostendem Stahl ist dienlich, eine Ausführung aus wärmebeständigem (Quartz-)Glas ist wünschenswert.

Dem Einfluss veränderlicher Verdünnungseffekte kann durch rechnerische Berücksichtigung bei der Massenbilanzbildung begegnet werden. Angepasste Berechnungsgleichungen für die Sauerstoffverbrauchsmethode werden in dieser Arbeit hergeleitet. Die Kohlenoxidbildungsmethode ist gegenüber veränderlichen Verdünnungseffekten nicht sensitiv. Für sie ist eine Anpassung nicht erforderlich.

### 4.2.2.2 Falschluft-Effekte

Zusatzverbrennungen in durch Leckagestellen in die Atmosphärenkammer eintretender Falschluft sind messbar und signifikant. Zur Begrenzung von Zusatzverbrennungen sind das Verschließen und Abdichten aller Kammerbauteile und -öffnungen essentiell. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen in dieser Hinsicht FOURNEAUS [169–171] Erkenntnis.

### 4.2.2.3 Kammer-Effekte

Probekörper werden während einer nötigen Wartezeit nach dem Einlegen der Probe unter der geschlossenen Wärmeschutzbende des Cone Calorimeter vorgewärmt. Dies ist ungewollt, aber nötig, um die Stabilisierung der Atmosphäreinstellungen nach Öffnen und Schließen der Kammertür zu ermöglichen.

Die Vorwärmung kann durch das Wählen der Wartezeit auf 60 s so begrenzt werden, dass der Einfluss der Vorwärmung auf den Zündzeitpunkt des Versuchs kleiner 10 % Abweichung beträgt.

### 4.2.2.4 Versuchsablauf

Zur Berücksichtigung der apparativen Einflüsse ergeben sich für den Versuchsablauf im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter zwei Modifikationen gegenüber dem etablierten Verfahren des Standard-Cone Calorimeter:

1. Vor Versuchsbeginn werden Messwerte zweier Kenngrößen bestimmt. Sie dienen der rechnerischen Berücksichtigung veränderlicher Verdünnungsluftströme. Aus den Zeitreihen einer 60-sekündigen Messung der Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen *vor* Einstellung der Versuchsatmosphäre wird der arithmetische Mittelwert des Laborhintergrundes bestimmt. Aus einer weiteren 60-sekündigen Messung *nach* Einstellung der Versuchsatmosphäre werden arithmetische Mittelwerte der Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidkonzentration sowie des Abluft-Massenstromes als Grundlinien (engl.: *Baseline*) bestimmt.
2. Es ist eine Wartezeit zur Stabilisierung der Atmosphäre innerhalb der Atmosphärenkammer nach Eingabe der Probe erforderlich.

Der Versuchsablauf ist auf Abb. 3.17 visualisiert.

### **4.2.3 Fazit**

Das Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter ist geeignet, um die thermischen Belastungen und die Höhe des Sauerstoffangebots natürlicher Raumbrände im Labormaßstab abzubilden. Anhand technisch möglicher Parametereinstellungen sind alle relevanten Brandphasen realisierbar, die für die Bewertung von Materialpotenzialen zur Wärmefreisetzung und Brandrauchzusammensetzung von Interesse sind. Insbesondere können im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter ventilationsgesteuerte Brandbedingungen realisiert werden. Damit wird es möglich, Daten zu Produktionsraten von Rauch und Reizgasen in erforderlicher Art und Qualität experimentell zu ermitteln. Durch Ergänzung um geeignete Messtechnik (z. B. FTIR Fourier Transformiertes Infrarot-Spektroskop) können damit Messungen zur Rauchgastoxizität in systematisch variierten Ventilationsbedingungen vorgenommen werden.

## 5 Zusammenfassung

Diese Arbeit berichtet über die Realisierung zweier literaturbekannter Varianten des Controlled-atmosphere Cone Calorimeter. Sie vergleicht Messgrößen zur Wärme- und Rauchfreisetzung von Spanholz-, Polymethylmethacrylat- und Heptanbränden unter dem Einfluss der Höhe des Sauerstoffangebots der Verbrennungsatmosphäre. Der Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil und der Frischgas-Volumenstrom werden systematisch variiert. Die Einflüsse der Konfigurationen beider Apparaturen auf Messergebnisse werden ebenfalls analysiert. Die Arbeit bewertet anhand dessen die Eignung der Apparaturen für die labormaßstäbliche experimentelle Bestimmung der Wärme- und Rauchfreisetzung von Brandstoffen in unterschiedlichen Ventilationsbedingungen und insbesondere aus ventilationsgesteuerten Bränden.

Das Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter ermöglicht die labormaßstäbliche Realisierung repräsentativer Brand- und Ventilationsbedingungen für alle relevanten Brandphasen eines Raumbrandes: brandlastgesteuerter Klein- und Entwicklungsbrand, ventilationsgesteuerter Entwicklungsbrand (engl.: *Pre-Flashover Fire*), ventilationsgesteuerter Vollbrand (engl.: *Post-Flashover Fire*). Diese Konfiguration ist durch eine offene Verbindung zwischen Atmosphärenkammer und Abzugshaube geprägt. Einflüsse der durch die offene Bauweise stromabwärts der Atmosphärenkammer einströmenden Verdünnungsluft aus der Laborumgebung sind quantifizierbar. Nachverbrennungen in Verdünnungsluft sind signifikant und eine Fehlerquelle für experimentelle Untersuchungen in der Apparatur. Ihre Auswirkungen können technisch und rechnerisch minimiert werden. Diese Arbeit beschreibt dazu Analysen, benennt technische Lösungen und entwickelt Berechnungsgleichungen.

Messdaten über Materialpotenziale zur Wärmefreisetzung sowie zu Sauerstoffverbrauchs- und Kohlenstoffdi- bzw. -monoxidstehungsanteilen aus dem Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter korrelieren gut mit Überlegungen zur Stöchiometrie sowie mit Literaturwerten.

Das Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter bildet infolge hohen Frischgasvolumenstroms stets brandlastgesteuerte Brandbedingungen ab. Diese Konfiguration ist durch eine geschlossene Verbindung zwischen Atmosphärenkammer und Abzugshaube geprägt. Hohe Frischgasvolumenströme ergeben sich aus apparatetechnischen Erfordernissen. Sie sind technisch nur begrenzt beeinflussbar. Die Ventilationsbedingungen verbleiben stets überstöchiometrisch bzw. brandlastgesteuert. Für die Bewertung des Einfluss des Sauerstoffangebots auf Materialpotenziale zur Wärmefreisetzung und Brandrauchzusammensetzung repräsentiert das Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter damit nicht alle relevanten Brandphasen.

## **Kapitel 5 – Zusammenfassung**

---

Die Ergebnisse dieser Arbeit fanden Eingang in das Normungsvorhaben ISO TC92/SC1 Work Item *ISO 5660-5* der International Organization for Standardization (ISO, Genf/CH). Daraus entstand die Technische Regel ISO/TS 5660-5:2020-03 [177].

Damit steht erstmals ein Controlled-atmosphere Cone Calorimeter-Brandmodell für die szenarioabhängige Beurteilung von Materialpotenzialen im Brandfall zur Verfügung, das in einer allgemein anerkannten Regel der Technik beschrieben ist. Damit wird es möglich, vergleichbare Daten zu Produktionsraten von Rauch und Reizgasen in erforderlicher Art und Qualität experimentell zu ermitteln. Mit ergänzender Gasmesstechnik können zudem Beurteilungen zur Brandrauchtoxizität von Brandstoffen unter gezielt eingestellten Reaktionsbedingungen vorgenommen werden.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Phasen einer Verbrennungsreaktion . . . . .	5
2.2	Vollbrandphase eines Raumbrandes . . . . .	7
2.3	Verlauf eines exemplarischen Raumbrandes . . . . .	8
2.4	Brandtote 1980 bis 2020 . . . . .	17
2.5	Hauben-Experimente nach BEYLER . . . . .	18
2.6	Kohlenstoffmonoxidausbeute im Fire Propagation Apparatus . . .	23
2.7	Aufbauschema: Standard-Cone Calorimeter . . . . .	24
2.8	Aufbauschema: NIST Controlled-atmosphere Cone Calorimeter . .	25
2.9	Aufbauschema: FTT Controlled-atmosphere Attachment . . . . .	27
3.1	Betrachtungszeitraum für Einzelgrößenauswertung . . . . .	33
3.2	Brandcharakteristik des eingesetzten Spanholz . . . . .	35
3.3	Brandcharakteristik des eingesetzten Polymethylmethacrylat . . .	36
3.4	Brandcharakteristik der eingesetzten PMMA-Proben: Präparation	37
3.5	Brandcharakteristik des eingesetzten <i>n</i> -Heptan . . . . .	38
3.6	Aufbauschema: Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter .	39
3.7	Bilder: Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter . . . . .	40
3.8	<i>Vitiation</i> -Effekte im Closed-CACC: Spanholz . . . . .	43
3.9	<i>Vitiation</i> -Effekte im Closed-CACC: PMMA . . . . .	47
3.10	<i>Ventilation</i> -Effekte im Closed-CACC: Spanholz . . . . .	48
3.11	Kammer-Effekte im Closed-CACC: Zündzeitpunkte . . . . .	50
3.12	Kammer-Effekte im Closed-CACC: Brandverlauf . . . . .	50
3.13	Aufbauschema: Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter .	53
3.14	Nachverbrennungen im Open-CACC: Bilder zur N <sub>2</sub> -Flutung . . .	54
3.15	Bilder: Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter . . . . .	55
3.16	Nachverbrennungen im Open-CACC: Bilder Abgasrohrmessungen .	56
3.17	Versuchsablauf im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter	58
3.18	Bilanzmodell des Open-CACC . . . . .	59
3.19	Globales Bilanzmodell des Open-CACC . . . . .	64
3.20	<i>Vitiation</i> -Effekte im Open-CACC: Spanholz . . . . .	73
3.21	<i>Vitiation</i> -Effekte im Open-CACC: PMMA02/04 . . . . .	76
3.22	<i>Vitiation</i> -Effekte im Open-CACC: PMMA05 . . . . .	79
3.23	<i>Ventilation</i> -Effekte im Open-CACC: Spanholz . . . . .	81
3.24	<i>Ventilation</i> -Effekte im Open-CACC: PMMA . . . . .	84
3.25	<i>Ventilation</i> -Effekte im Open-CACC: Heptan . . . . .	87
3.26	Kammer-Effekte im Open-CACC: Zündzeitpunkte . . . . .	89
3.27	Kammer-Effekte im Open-CACC: Zündzeitpunkte (Balken) . . . . .	90

## **Abbildungsverzeichnis**

---

3.28 Kammer-Effekte im Open-CACC: Brandverlauf Spanholz . . . . .	91
3.29 Kammer-Effekte im Open-CACC: Brandverlauf Heptan . . . . .	92
3.30 Nachverbrennungen im Open-CACC: Bilder . . . . .	93
3.31 Nachverbrennungen im Open-CACC: Messungen . . . . .	93
3.32 Zusatzverbrennungen im Open-CACC: Sauerstoffmassenbilanz . .	95
3.33 Zusatzverbrennungen im Open-CACC: Wärmefreisetzungsr率e . .	95
3.34 Zusatzverbrennungen im Open-CACC: Abdichtmaßnahmen . . . .	96
3.35 Einfluss HRR-Berechnungsgleichung im Open-CACC: Zeitverlauf .	98
3.36 Signifikanz HRR-Berechnungsgleichung im Open-CACC: EHC . .	99
3.37 Signifikanz HRR-Berechnungsgleichung im Open-CACC: Fehler .	100
3.38 Nachverbrennungen im Open-CACC: N <sub>2</sub> -Flutung . . . . .	101
3.39 HRR-Berechnung im Open-CACC: OCC vs. CDG . . . . .	103
3.40 Kammer-Effekte im Open-CACC: Spülzeiten . . . . .	104
4.1 <i>Vitiation</i> -Effekte im Closed-CACC: CO-Yield und O <sub>2</sub> -Verbrauch .	106
4.2 <i>Vitiation</i> -Effekte im Open-CACC: CO- und O <sub>2</sub> -Yield . . . . .	107
4.3 <i>Vitiation</i> -Effekte im Open-CACC: CO-Yield und O <sub>2</sub> -Verbrauch .	108
4.4 <i>Ventilation</i> -Effekte im Open-CACC: CO <sub>2</sub> -Ausbeute und O <sub>2</sub> -Verbrauch . . . . .	109
4.5 <i>Ventilation</i> -Effekte im Open-CACC: CO- und O <sub>2</sub> -Yield . . . . .	110
4.6 <i>Ventilation</i> -Effekte im Open-CACC: CO-Yield . . . . .	111
4.7 Zusatz- und Nachverbrennungen im Open-CACC: <i>Vitiation</i> -Eff.	113
4.8 Zusatz- und Nachverbrennungen im Open-CACC: <i>Ventilation</i> -Eff.	115
A.1 Messblende zur Differenzdruckmessung . . . . .	lii
B.1 Probekörper mit Aluschale: Span03 . . . . .	liv
B.2 Probekörper mit Kartonumrandung: PMMA02 . . . . .	liv
B.3 Probekörper mit Kartonumrandung: PMMA05 . . . . .	liv
B.4 Entzündbare Flüssigkeit: n-Heptan, Heptan03 . . . . .	lv
B.5 Flammenbild: PMMA, 20,95 Vol.%O <sub>2</sub> . . . . .	lv
B.6 Flammenbild: PMMA, 15 Vol.%O <sub>2</sub> . . . . .	lv
B.7 Aufbauschema: Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter .	lvii
B.8 <i>Ventilation</i> -Effekte im Closed-CACC: Spanholz bei 18 Vol.%O, HRR	lvii
B.9 <i>Ventilation</i> -Effekte im Closed-CACC: Spanholz bei 18 Vol.%O, YCO	lvii
B.10 Kammer-Effekte im Closed-CACC: Sauerstoffbilanz . . . . .	lvii
B.11 Kammer-Effekte im Closed-CACC: Gastemperatur . . . . .	lvii
B.12 Aufbauschema: Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter .	lviii
B.13 Kammer-Effekte im Open-CACC: Bauteiltemperatur . . . . .	lviii
B.14 Kammer-Effekte im Open-CACC: Lufttemperatur . . . . .	lix
B.15 Nachverbrennungen im Open-CACC: PMMA-Signifikanz . . . . .	lix
B.16 Nachverbrennungen im Open-CACC: Spanholz-Signifikanz . . . .	lx
B.17 Zusatz-/Nachverbrennungen im Open-CACC: Sauerstoffmassenbilanz, abgedichtete Leckagestellen . . . . .	lx
B.18 Zusatz-/Nachverbrennungen im Open-CACC: Spanholz . . . . .	lxi

## **Abbildungsverzeichnis**

---

B.19 Nahansicht Abb. 3.20c . . . . .	lxii
B.20 Nachverbrennungen im Open-CACC: Abgasrohrmessung, Span . .	lxii
B.21 Nachverbrennungen im Open-CACC: Abgasrohrmessung, PMMA . .	lxiii



# Tabellenverzeichnis

2.1	Brandphasen anhand charakteristischer Braundraumbedingungen . . . . .	9
3.1	Kenngrößen verwendeter Probenmaterialien . . . . .	29
3.2	Versuchsparameter Standard Cone Calorimeter . . . . .	34
3.3	Versuchsparameter Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter	41
3.4	<i>Vitiation</i> -Effekte im Closed-CACC: Spanholz-Ergebnisse . . . . .	45
3.5	<i>Vitiation</i> -Effekte im Closed-CACC: PMMA-Ergebnisse . . . . .	46
3.6	Versuchsparameter Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter	57
3.7	<i>Vitiation</i> -Effekte im Open-CACC: Spanholz-Ergebnisse . . . . .	75
3.8	<i>Vitiation</i> -Effekte im Open-CACC: PMMA02/04-Ergebnisse . . . . .	78
3.9	<i>Vitiation</i> -Effekte im Open-CACC: PMMA05-Ergebnisse . . . . .	80
3.10	<i>Ventilation</i> -Effekte im Open-CACC: Spanholz-Ergebnisse . . . . .	83
3.11	<i>Ventilation</i> -Effekte im Open-CACC: PMMA-Ergebnisse . . . . .	86
3.12	<i>Ventilation</i> -Effekte im Open-CACC: Heptan-Ergebnisse . . . . .	89
C.1	NIST-CACC: Ventilationsbedingungen & Ergebnisse . . . . .	lxiv
C.2	DOW-CACC: Ventilationsbedingungen & Ergebnisse . . . . .	lxv
C.3	CSIRO-CACC: Ventilationsbedingungen & Ergebnisse . . . . .	lxvi
C.4	IBMB-CACC: Ventilationsbedingungen & Ergebnisse . . . . .	lxvii
C.5	NIST-CACC (2012): Ventilationsbedingungen & Ergebnisse . . . . .	lxviii
C.6	VTT-CACC: Ventilationsbedingungen & Ergebnisse . . . . .	lxix



# Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] Statistisches Bundesamt (Hrsg.): *Amtliche Todesursachenstatistik: Sterbefälle nach äußereren Ursachen und ihren Folgen 1980-1997 und ab 1998 (bis 2020)*. [https://www.gbe-bund.de/gbe/pkg\\_olap\\_tables.prc\\_set\\_svg?p\\_uid=gast&p\\_aid=92096200&p\\_sprache=D&p\\_help=2&p\\_indnr=630&p\\_indsp=&p\\_ansnr=28241227&p\\_version=24&p\\_svg=2#SVG](https://www.gbe-bund.de/gbe/pkg_olap_tables.prc_set_svg?p_uid=gast&p_aid=92096200&p_sprache=D&p_help=2&p_indnr=630&p_indsp=&p_ansnr=28241227&p_version=24&p_svg=2#SVG). Version: 2022; zuletzt abgerufen am 11. März 2022.
- [2] BIRKY, M.M. ; HALPIN, B.M. u. a.: Fire Fatality Study. In: *Fire and Materials* 3 (1979), S. 211–217
- [3] HARTZELL, Gordon E.: Fire and Life Threat. In: *Proceedings of the 4th International Interflam Conference (Interflam '88)*, 1988, S. 53–60
- [4] BERTHOLD, Rainer: Rauch - die eigentliche Gefahr beim Feuer. In: *vfdb-Zeitschrift* (2001), Nr. 4/2001, S. 165–166
- [5] KAISER, Guido: Inzidenz, Morbidität und Mortalität von schweren Brandgasintoxikationen. In: *Workshop Brandschutzforschung*. Magdeburg, 2010
- [6] KAISER, Guido: *Die Bedeutung der Zyanwasserstoffintoxikation für die medizinische Akutbehandlung schwerer Brandrauchvergiftungen*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 2013
- [7] STEC, Anna A.: Fire Toxicity - The Elephant in the Room? In: *Fire Safety Journal* 91 (2017), S. 79–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.firesaf.2017.05.003> – DOI 10.1016/j.firesaf.2017.05.003
- [8] GANN, Richard G. ; BABRAUSKAS, Vytenis ; PEACOCK, Richard D. ; HALL, John R.: Fire Conditions for Smoke Toxicity Measurement. In: *Fire and Materials* 18 (1994), S. 193–199
- [9] BABRAUSKAS, Vytenis ; LEVIN, Barbara C. ; GANN, Richard G. u. a.: Toxic Potency Measurement for Fire Hazard Analysis. In: *Fire Technology* (1992), S. 163–167. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1007/BF01857942> – DOI <https://doi.org/10.1007/BF01857942>
- [10] BANSEMER, Björn ; WITTBECKER, Friedrich-Wilhelm: Ermittlung und Beurteilung toxischer Materialpotenziale unter Berücksichtigung variabler Zersetzungsbedingungen. In: *vfdb-Zeitschrift* (2006), Februar, Nr. 1/2006, S. 43 – 50

- [11] TRETTIN, Corinna ; HAGEMANN, Philip ; WERREL, Martin ; MEINERT, Marion ; WITTBECKER, Friedrich-Wilhelm: Influence of Input Parameters on the Fire Simulation. In: *Fire and Evacuation Modeling Technical Conference (FEMTC)*. Gaithersburg, Maryland, 2014
- [12] LÖHNERT, Andrea: *Modellierung von Brandszenarien mit CFD unter Berücksichtigung des Einflusses der Brandrauchzusammensetzung auf die Toxizität und Sichtweiten*. Magdeburg, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, Diss., 2015
- [13] MONREAL, Nils: *Numerische und experimentelle Untersuchung von Brandrauch unter Berücksichtigung von flammenden und nicht-flammenden Verbrennungsvorgängen*. Wuppertal, Bergische Universität Wuppertal, Diss., 2016
- [14] HOSSER, Dietmar u. a. ; Technisch-Wissenschaftlicher Beirat (TWB) der Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V. (vfdb) (Hrsg.): Leitfaden Ingenieurmethoden des Brandschutzes. Altenberge, Braunschweig, 2013 (vfdb TB 04-01). – Technischer Bericht
- [15] ZEHFUSS, Jochen u. a. ; Technisch-Wissenschaftlicher Beirat (TWB) der Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V. (vfdb) (Hrsg.): Leitfaden Ingenieurmethoden des Brandschutzes. Münster, Braunschweig, 2020 (vfdb TB 04-01). – Technischer Bericht
- [16] BABARAUSKAS, Vytenis ; GANN, Richard G. ; GRAYSON, Stephen: *Proceedings of the Hazards of Combustion Products: Toxicity, Opacity, Corrosivity and Heat Release Conference*. InterScience Communications Ltd., 2008. – ISBN 978-0-9556548-2-4
- [17] BABRAUSKAS, Vytenis ; TWILLEY, William H. ; JANSSENS, Marc ; YUSA, Shyutisu: A Cone Calorimeter for Controlled-atmosphere Studies. In: *Fire and Materials* 16 (1992), S. 37 – 43
- [18] MARQUIS, Damien M.: *Multi-scale characterisation and modelling of the fire behaviour of a composite for application in shipbuilding*. Nantes (France), Ecole des Mines de Nantes, Diss., 2010
- [19] WERREL, Martin: *Systematische Charakterisierung der materialspezifischen Verbrennungsdynamik im Cone-Kalorimeter in Abhängigkeit einer sauerstoffreduzierten Verbrennungsatmosphäre*. Wuppertal, Bergische Universität Wuppertal, Masterthesis, 2011
- [20] MARSH, Nathan D. ; GANN, Richard G.: Smoke Component Yields from Bench-scale Fire Tests: 3. ISO 5660-1 / ASTM E 1354 with Enclosure and Variable Oxygen Concentration / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Version: 2013. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.6028/NIST.TN.1762>. Gaithersburg, MD, 2013. – NIST Technical Note (NIST TN 1762)

- [21] QUINTIERE, James G.: *Fundamentals of Fire Phenomena*. Chichester, West Sussex : John Wiley & Sons Ltd., 2006
- [22] KARLSSON, Björn ; QUINTIERE, James G.: *Enclosure Fire Dynamics*. Boca Raton : CRC Press, 2000
- [23] QUINTIERE, James G.: *Principles of Fire Behaviour*. Albany : Delmar Publishers, 1998
- [24] DRYSDALE, Dougal: *An Introduction to Fire Dynamics*. Second Edition. Chichester, West Sussex : John Wiley & Sons Ltd., 1999
- [25] HURLEY, Morgan J. (Hrsg.) ; GOTTUK, Daniel T. (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Fifth Edition. New York, NY & Gaithersburg, MD : Springer Science+Business Media LLC @ Society of Fire Protection Engineers, 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4939-2565-0>  
<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4939-2565-0>
- [26] BEYLER, Craig L. ; HIRSCHLER, Marcelo M.: Thermal Decomposition of Polymers. In: DiNENNO, Philip J. (Hrsg.) ; DRYSDALE, Dougal (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Third Edition. Quincy, Massachusetts : National Fire Protection Association Press, 2002, Kapitel 1-7, S. 1.110–1.130
- [27] TROIZTSCH, Jürgen (Hrsg.): *Plastics Flammability Handbook*. 3rd Edition. München : Hanser Verlag, 2004
- [28] PITTS, William M.: The Global Equivalence Ratio Concept and the Prediction of Carbon Monoxide Formation in Enclosure Fires / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Gaithersburg, MD, 1994. – NIST Monograph 179 (NIST MN 179)
- [29] GOTTUK, Daniel T. ; LATTIMER, Brian Y.: Effect of Combustion Conditions on Species Production. In: DiNENNO, Philip J. (Hrsg.) ; DRYSDALE, Dougal (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. 3rd. Quincy, Massachusetts : National Fire Protection Association Press, 2002, Kapitel 2-5, S. 2.54–2.82
- [30] ROWELL, Roger (Hrsg.): *Wood Chemistry and Wood Composites*. Boca Raton : CRC Press, 2005
- [31] WHITE, R. H. ; DIETENBERGER, M. A.: Wood Products: Thermal Degradation and Fire. In: BUSCHOW, K. H. J. (Hrsg.) ; CAHN, Robert W. (Hrsg.) ; FLEMINGS, Merton C. (Hrsg.): *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford : Elsevier Science Ltd., 2002, S. 9712–9716
- [32] SCHNEIDER, Ulrich: *Ingenieurmethoden im Brandschutz*. 2. Auflage. Köln : Werner Verlag, 2009

- [33] Kapitel 9. In: DRYSDALE, Dougal: *The Pr-Flashover Compartment Fire*. Second Edition. Chichester, West Sussex : John Wiley & Sons Ltd., 1999, S. 291–324
- [34] BENGTSSON, Lars-Göran: *Enclosure Fires*. Karlstad : Swedish Rescue Services Agency, 2001
- [35] WALTON, William D. ; THOMAS, Philip H. ; OHMIYA, Yoshifumi: Estimating Temperatures in Compartment Fires. In: HURLEY, Morgan J. (Hrsg.) ; GOTTUK, Daniel T. (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Fifth Edition. New York, NY & Gaithersburg, MD : Springer Science+Business Media LLC @ Society of Fire Protection Engineers, 2016, Kapitel 30, S. 996–1023
- [36] COOPER, Leonard Y.: Compartment Fire-Generated Environment and Smoke Filling. In: DiNENNO, Philip J. (Hrsg.) ; DRYSDALE, Dougal (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Third Edition. Quincy, Massachusetts : National Fire Protection Association Press, 2002, Kapitel 3-10, S. 3.243–3.267
- [37] MOWRER, Frederick W.: Enclosure Smoke Filling and Fire-Generated Environmental Coditions. In: HURLEY, Morgan J. (Hrsg.) ; GOTTUK, Daniel T. (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Fifth Edition. New York, NY & Gaithersburg, MD : Springer Science+Business Media LLC @ Society of Fire Protection Engineers, 2016, Kapitel 33, S. 1066–1101
- [38] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): *DIN EN ISO 13943 - Brandschutz-Vokabular (ISO 13943:2017); Deutsche und Englische Fassung EN ISO 13943:2017*. Ausgabe 13943:2018-01. Berlin, 2018
- [39] QUINTIERE, James G.: Fundamentals of Enclosure Fire SZone"Models. In: *Journal of Fire Protection Engineering* 1 (1989), Nr. 3, 99-119. <http://dx.doi.org/10.1177/104239158900100302>. – DOI 10.1177/104239158900100302
- [40] Kapitel 10. In: DRYSDALE, Dougal: *The Post-Flashover Compartment Fire*. Second Edition. Chichester, West Sussex : John Wiley & Sons Ltd., 1999, S. 325–371
- [41] DEUBEL, Jan ; WERREL, Martin ; KRÜGER, Simone ; RASPE, Tina: Forschungsbericht Raumbärde. BAM Innovationsoffensive Projekt Brandspurenanalytik; Teil 1: Versuchsaufbau und brandtechnologische Untersuchungen / Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Berlin, 2013. – Forschungsbericht. – ISBN 978-3-9815944-2-3
- [42] International Organization for Standardization (Hrsg.): *ISO 19706 - Guidelines for assessing the fire threat to people*. Edition 19706:2011-09. Genf/CH, 2011

- [43] BABRAUSKAS, Vytenis ; PEACOCK, Richard D.: Heat Release Rate: The single most important variable in fire hazard. In: *Fire Safety Journal* 18 (1992), S. 255–272
- [44] JANSSENS, Marc: Calorimetry. In: HURLEY, Morgan J. (Hrsg.) ; GOTLUK, Daniel T. (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Fifth Edition. New York, NY & Gaithersburg, MD : Springer Science+Business Media LLC @ Society of Fire Protection Engineers, 2016, Kapitel 27, S. 905–951
- [45] THORNTON, W.: The Relation of Oxygen to the Heat of Combustion of Organic Compounds. In: *Philosophical Magazine and Journal of Science* 33 (1917), S. 196–203
- [46] HUGGETT, Clayton: Estimation of Rate of Heat Release by Means of Oxygen Consumption Measurements. In: *Fire and Materials* 4 (1980), Nr. 2, S. 61–65
- [47] PARKER, William J.: Calculations of the Heat Release Rate by Oxygen Consumption for Various Applications / U.S. National Bureau of Standards (NBS). Washington, DC, March 1982 (NBSIR 81-2427-1). – National Bureau of Standards Interagency Reports (NBSIR)
- [48] PARKER, William J.: Calculations of the Heat Release Rate by Oxygen Consumption for Various Applications. In: *Journal of Fire Science* 2 (1984), S. 380–395
- [49] JANSSENS, Marc L.: Measuring Rate of Heat Release by Oxygen Consumption. In: *Fire Technology* 27 (1991), S. 234–249
- [50] JANSSENS, Marc ; PARKER, William J.: Oxygen Consumption Calorimetry. In: BABRAUSKAS, Vytenis (Hrsg.) ; GRAYSON, Stephen J. (Hrsg.): *Heat Release in Fires*. London : Elsevier Applied Science, 1992, S. 31–60
- [51] International Organization for Standardization (Hrsg.): *ISO 5660-1 - Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)*. Edition 5660-1:2015-03. Genf/CH, 2015
- [52] BROHEZ, Sylvain ; DELVOSALLE, Christian ; MARLAIR, Guy ; TEWARSON, Archibald: The Measurement of Heat Release from Oxygen Consumption in Sooty Fires. In: *Journal of Fire Science* 18 (2000), S. 327–353
- [53] BROHEZ, Sylvain: Uncertainty analysis of heat release rate measurement from oxygen consumption calorimetry. In: *Fire and Materials* 29 (2005), S. 383–394
- [54] ENRIGHT, Patrick A. ; FLEISCHMANN, Charles M.: Uncertainty of Heat Release Rate Calculation of the ISO 5660-1 Cone Calorimeter Standard Test Method. In: *Fire Technology* 35 (1999), S. 153–169

- [55] PITTS, William M.: Applied Heat Flux Distribution and Time Response Effects on Cone Calorimeter Characterization of a Commercial Flexible Polyurethane Foam. In: *Fire Technology* 50 (2014), 05, S. 635–672. <http://dx.doi.org/10.1007/s10694-011-0235-8> – DOI 10.1007/s10694-011-0235-8
- [56] JANSSENS, Marc: Uncertainty of Fire Test Results. In: *Proceedings of the 11th International Interflam Conference (Interflam '07)* Bd. 2. London, UK, 2007
- [57] TEWARSON, Archibald: Generation of Heat and Chemical Compounds in Fires. In: DiNENNO, Philip J. (Hrsg.) ; DRYSDALE, Dougal (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Quincy, Massachusetts : National Fire Protection Association Press, 2002, S. 3.82–3.161
- [58] KHAN, Mohammed M. ; TEWARSON, Archibald ; CHAOS, Marcos: Combustion Characteristics of Materials and Generation of Fire Products. In: HURLEY, Morgan J. (Hrsg.) ; GOTTUK, Daniel T. (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Fifth Edition. New York, NY & Gaithersburg, MD : Springer Science+Business Media LLC @ Society of Fire Protection Engineers, 2016, Kapitel 36, S. 1143–1232
- [59] TEWARSON, Archibald: Heat Release Rates from Samples of Polymethylmethacrylate and Polystyrene Burning in Normal Air. In: *Fire and Materials* 1 (1976), S. 90–96
- [60] TEWARSON, Archibald: Heat Release Rate in Fires. In: *Fire and Materials* 4 (1980), S. 185–191
- [61] HAHN, Sarah-K.: *Entwicklung einer Methodik zur Bestimmung des Verbrennungseffizienzfaktors von Feststoffen*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2016
- [62] MULHOLLAND, George W.: Chapter 2-13 - Smoke Production and Properties. In: DiNENNO, Philip J. (Hrsg.): *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Quincy, Massachusetts : National Fire Protection Association (NFPA), 2002, S. 2.258–2.268
- [63] BABRAUSKAS, Vytenis: Fire Safety Improvements in the Combustion Toxicity Area: Is There a Role for LC<sub>50</sub> Tests? In: *Fire and Materials* 24 (2000), S. 113–119
- [64] GANN, Richard G. ; AVERILL, Jason D. ; MARSH, Nathan D. ; NYDEN, Marc R.: Assessing the Accuracy of a Physical Fire Model for Obtaining Smoke Toxic Potency Data. In: *Proceedings of the 11th International Interflam Conference (Interflam '07)* Bd. 2. London, UK, 2007, S. 1021–1032
- [65] GOTTUK, Daniel T. ; LATTIMER, Brian Y.: Effect of Combustion Conditions on Species Production. In: HURLEY, Morgan J. (Hrsg.) ; GOTTUK, Daniel T.

- (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Fifth Edition. New York, NY & Gaithersburg, MD : Springer Science+Business Media LLC @ Society of Fire Protection Engineers, 2016, Kapitel 16, S. 486–528
- [66] DiNENNO, Philip J. (Hrsg.) ; DRYSDALE, Dougal (Hrsg.) ; BEYLER, Craig L. (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Third Edition. Quincy, Massachusetts : National Fire Protection Association Press, 2002
- [67] STEC, Anna A. (Hrsg.) ; HULL, T. R. (Hrsg.): *Fire Toxicity*. Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2010
- [68] BERUFSGENOSSENSCHAFT NAHRUNGSMITTEL UND GASTGEWERBE (Hrsg.): *Arbeitssicherheitsinformation (ASI) 8.01 - CO<sub>2</sub> in der Getränkeindustrie*. Mannheim, 2019
- [69] FORELL, Burkhard: Einteilung, Quelltherme und Bewertung der akuten Toxizität von Brandrauch. In: *Tagungsband der 58. Jahresfachtagung der vfdb Verienigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V.* Mannheim, 2009
- [70] vfdb Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes (Hrsg.): *vfdb Richtlinie 10/03 - Schadstoffe bei Bränden*. Edition 10-03:2014-08. Altenberge, 2014
- [71] BABRAUSKAS, Vytenis ; LEVIN, Barbara C. ; GANN, Richard G. ; PAABO, Maya ; HARRIS, Richard H. ; PEACOCK, Richard D. ; YUSA, Shyuitsu: Toxic Potency Measurement for Fire Hazard Analysis / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Gaithersburg, MD, 1991. – NIST Special Publication (NIST SP 827)
- [72] BABRAUSKAS, Vyto ; LEVIN, Barbara C. ; GANN, Richard G. ; PAABO, M. JR., Richard H. H. ; PEACOCK, Richard D. ; YUSA, S: Measurement of Toxic Potency for Fire Hazard Analysis / Building and Fire Research Laboratory at the U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Gaithersburg, MD, . – NIST Pubs
- [73] HALL, John: Whatever Happened To Combustion Toxicity? In: *Fire Technology* 32 (1996), 11, S. 351–371. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01037745>. – DOI 10.1007/BF01037745
- [74] HALL, John R.: How Many People are Exposed to Sublethal Fire Smoke? In: *Fire Technology* 40 (2004), S. 101–116
- [75] PEACOCK, Richard D. ; AVERILL, Jason D. ; RENEKE, Paul A. ; JONES, Walter W.: Characteristics of Fire Scenarios in Which Sublethal Effects of Smoke are Important. In: *Fire Technology* 40 (2004), S. 127–147. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1023/B:FIRE.0000016840.14947.61>. – DOI <https://doi.org/10.1023/B:FIRE.0000016840.14947.61>

- [76] HABER, Fritz J.: Zur Geschichte des Gaskrieges. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-662-33987-9>. In: *Fünf Vorträge aus den Jahren 1920-1923*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – DOI <https://doi.org/10.1007/978-3-662-33987-9>
- [77] PURSER, David A.: Combustion Toxicity. In: HURLEY, Morgan J. (Hrsg.) ; GOTLUK, Daniel T. (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Fifth Edition. New York, NY & Gaithersburg, MD : Springer Science+Business Media LLC @ Society of Fire Protection Engineers, 2016, Kapitel 62, S. 2207–2307
- [78] NELSON, Gordon L.: Carbon Monoxide and Fire Toxicity: A Review and Analysis of Recent Work. In: *Fire Technology* 34 (1998), S. 39–58
- [79] BEYLER, Craig L.: *Development and Burning of a Layer of Products of Incomplete Combustion Generated by a Buoyant Diffusion Flame*, Harvard University, Diss., 1983
- [80] BEYLER, Craig L.: Major species production by diffusion flames in a two-layer compartment fire environment. In: *Fire Safety Journal* 10 (1986), Nr. 1, S. 47 – 56. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-7112\(86\)90031-7](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-7112(86)90031-7). – DOI [https://doi.org/10.1016/0379-7112\(86\)90031-7](https://doi.org/10.1016/0379-7112(86)90031-7). – ISSN 0379-7112
- [81] BEYLER, Craig L.: Major Species Production by Solid Fuels in a Two layer Compartment Fire Environment. In: *Fire Safety Science: Proceedings of the 1st International Symposium*. University of California, Berkley, USA : Hemisphere Publishing Corporation, 1986
- [82] TONER, Stephen J.: *Entrainment, Chemistry, and Structure of Fire Plumes*, California Institute of Technology, Diss., 1986. <https://thesis.library.caltech.edu/1625/>
- [83] TONER, Stephen J. ; ZUKOSKI, Eduard E. ; KUBOTA, Toshi: Entrainment, Chemistry, and Structure of Fire Plumes / National Institute of Standards and Technology. – Report NBS-GCR-87-528
- [84] MOREHART, James H.: *Species Produced in Fires Burning in Two-layered and Homogenous Vitiated Environments*, California Institute of Technology, Diss., 1990. <https://thesis.library.caltech.edu/2807/>
- [85] MOREHART, James H. ; ZUKOSKI, Eduard E. ; KUBOTA, Toshi: Species Produced in Fires Burning in Two-Layered and Homogeneous Vitiated Environments / National Institute of Standards and Technology (NIST). – Report NBS-GCR-90-585

- [86] ZUKOSKI, Eduard E. ; KUBOTA, Toshi ; CETEGEN, Baki: Entrainment in Fire Plumes. In: *Fire Safety Journal* 3 (1981), Nr. 2, 107 - 121. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-7112\(81\)90037-0](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-7112(81)90037-0). – DOI [https://doi.org/10.1016/0379-7112\(81\)90037-0](https://doi.org/10.1016/0379-7112(81)90037-0). – ISSN 0379–7112
- [87] ZUKOSKI, Eduard E. ; MOREHART, James H. ; KUBOTA, Toshi ; TONER, Stephen J.: Species Production and Heat Release Rates in Two-layered Natural Gas Fires. In: *Combustion and Flame* 83 (1991), Nr. 3, 325 - 332. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-2180\(91\)90079-Q](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-2180(91)90079-Q). – DOI [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(91\)90079-Q](https://doi.org/10.1016/0010-2180(91)90079-Q). – ISSN 0010–2180
- [88] PITTS, William M. ; BRYNER, Nelson P. ; JOHNSSON, Erik L.: Production Mechanisms for Carbon Monoxide in Enclosure Fires. In: *Proceeding of Combustion Fundamentals and Applications; Combustion Institute/Central and Eastern States Section, Joint Technical Meeting*. New Orleans, LA : The Combustion Institute, 1993
- [89] PITTS, William M.: Executive Summary of the Workshop on Developing a Predictive Capability for CO Formation in Fires / U.S. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD und Clearwater, FL, 1989. – NIST Interagency/Internal Report (NISTIR 89-4093)
- [90] PITTS, William M.: Long-range Plan for a Research Project on Carbon Monoxide Production and Prediction / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Gaithersburg, MD, 1989. – NIST Interagency/Internal Report (NISTIR 89-4185)
- [91] PITTS, William M.: Global Equivalence Ratio Concept and the Formation Mechanism of Carbon Monoxide in Enclosure Fires. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 21 (1995), S. 197–237
- [92] GOTTUK, Daniel T.: *The Generation of Carbon Monoxide in Compartment Fires*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Diss., 1992
- [93] GOTTUK, Daniel T. ; ROBY, Richard J. ; PEATROSS, Michelle J. ; BEYLER, Craig L.: Carbon Monoxide Production in Compartment Fires. In: *Journal of Fire Protection Engineering* 4 (1992), Nr. 4, 133-150. <http://dx.doi.org/10.1177/104239159200400402>. – DOI 10.1177/104239159200400402
- [94] GOTTUK, Daniel T.: The Generation of Carbon Monoxide in Compartment Fires / National Institute of Standards and Technology (NIST). Gaithersburg, MD, 1992. – Report NBS-GCR-92-619
- [95] LATTIMER, Brian Y. ; VANDSBURG, Uri ; ROBY, Richard J.: Species Transport from Post-Flashover Fires. In: *Fire Technology* 41 (2005), S. 235–254. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1007/s10694-005-3731-x>. – DOI <https://doi.org/10.1007/s10694-005-3731-x>

- [96] PITTS, William M.: Carbon Monoxide Production and Prediction / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Gaithersburg, MD, 1989. – NIST Interagency/Internal Report (NISTIR 4449)
- [97] PITTS, William M.: Limitations of the Global Equivalence Ratio Concept for Predicting CO Formation in Room Fires. In: *Proceedings of the 12th Joint Panel Meeting of the UJNR (U.S./Japan Government Cooperative Program on Natural Resources (UJNR)) Panel on Fire Research and Safety*. Tsukuba, Japan, 1992. – reprinted 1994
- [98] PITTS, William M.: Reactivity of Product Gases Generated in Idealized Enclosure Fire Environments. In: *Proceeding of the 24th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1992
- [99] PITTS, William M.: An Engineering Algorithm for the Estimation of Carbon Monoxide Generation in Enclosure Fires / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Version: 1994. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.6028/NIST.IR.5499>. 1994. – NIST Interagency/Internal Report (NISTIR 5499)
- [100] PITTS, William M. ; JOHNSSON, Erik L. ; BRYNER, Nelson P.: Carbon Monoxide Formation in Fires by High-Temperature Anaerobic Wood Pyrolysis. In: *Proceeding of the 25th International Symposium on Combustion*. Irvine, CA : The Combustion Institute, 1994
- [101] PITTS, William M.: Application of Thermodynamic and Detailed Chemical Kinetic Modeling to Understand Combustion Product Generation in Enclosure Fires. In: *Fire Safety Journal* 23 (1994), S. 271–303
- [102] BRYNER, Nelson P. ; JOHNSSON, Erik L. ; PITTS, William M.: Carbon Monoxide Production in Compartment Fires: Full-Scale Enclosure Burns / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Version: 1994. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.6028/NIST.IR.5499>. Gaithersburg, MD, 1994. – NIST Interagency/Internal Report (NISTIR 5499)
- [103] BRYNER, Nelson P. ; JOHNSSON, Erik L. ; PITTS, William M.: Carbon Monoxide Production in Compartment Fires: Reduced-Scale Enclosure Test Facility / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Version: 1994. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.6028/NIST.IR.5568>. Gaithersburg, MD, 1994. – NIST Interagency/Internal Report (NISTIR 5568)
- [104] PITTS, William M. ; BRYNER, Nelson P. ; JOHNSSON, Erik L.: Combustion Product Formation in Under and Overventilated Full-Scale Enclosure Fires. In: *Proceeding of Combustion Fundamentals and Applications; Combustion Institute/Central and Western States (USA) and Combustion Institute/Mexican*

*National Section and American Flame Research Committee, Joint Technical Meeting.* San Antonio, TX : The Combustion Institute, 1995

- [105] BRYNER, Nelson P. ; JOHNSSON, Erik L. ; PITTS, William M.: Scaling Compartment Fires – Reduced- and Full-scale Enclosure Burns. In: *Proceedings of the International Conference on Fire Research and Engineering (ICFRE)*. Orlando, FL, 1995
- [106] PITTS, William M.: An Algorithm for Estimating Carbon Monoxide Formation in Enclosure Fires. In: *Fire Safety Science, Proceedings of the 5th International Symposium*. Melbourne, Australia : International Association of Fire Safety Science, 1997
- [107] PITTS, William M.: Carbon Monoxide Formation Algorithm / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Version: 1997. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.6028/NIST.IR.6030v1>. Gaithersburg, MD, 1997. – NIST Interagency/Internal Report (NISTIR 6030)
- [108] PITTS, William M.: Toxid Yield. In: *Proceedings of Technical Basis for Performance Based Fire Regulations. A Discussion of Capabilities, Needs and Benefits of Fire and Safety Engineering*. San Diego, CA : United Engineering Foundation, Inc. (New York), 2001, S. 76–87
- [109] FORELL, Burkhard: *A Methodology to Assess Species Yields of Compartment Fires by Means of an Extended Global Equivalence Ratio Concept*. Braunschweig, Technische Universität Braunschweig, Diss., 2007
- [110] PITTS, William M.: *Persönliche Korrespondenz*. 2012-2013
- [111] MULHOLLAND, George W.: *Position Paper Regarding CO Yield. Letter Report to Richard G. Gann, Chief, Fire Measurement and Reserach Division at the Center for Fire Research*. Gaitherbung, MD, USA, 1988. – abgedruckt in: Harold E. NELSON: FPETOOL: Fire Protection Tools for Hazard Estimation / U. S . National Institute of Standards and Technology (NIST). Gaithersburg, MD, USA, 1990, S. 93-100 - NIST Interagency/Internal Report (NISTIR 4380)
- [112] MULHOLLAND, George W.: *Comparison of Predicted CO Yield with Results from Fire Reconstruction of Sharon, PA Fire. Letter Report to William Pitts, Leader, CO Priority Project*. Gaitherbung, MD, USA, 1989. – abgedruckt in: Harold E. NELSON: FPETOOL: Fire Protection Tools for Hazard Estimation / U. S . National Institute of Standards and Technology (NIST). Gaithersburg, MD, USA, 1990, S. 101-105 - NIST Interagency/Internal Report (NISTIR 4380)
- [113] GANN, Richard G.: Progress Report on Smoke Toxicity Research in the U.S. In: *Proceedings of 12th Joint Panel Meeting of the UJNR Panel on Fire Research and Safety*. Tsukuba, Ibaraki and Mitaka, Tokyo/Japan : Building Research Institute and Fire Research Institute, 1992

- [114] GANN, Richard G. ; BABRAUSKAS, Vytenis ; GRAYSON, Stephen J.: Hazards of combustion products: Toxicity, opacity, corrosivity and heat release: The experts' view on capability and issues. In: *Fire and Materials* 35 (2011), S. 115–127
- [115] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): *DIN EN ISO 1182 - Prüfungen zum Brandverhalten von Produkten - Nichtbrennbarkeitsprüfung (ISO 1182:2020); Deutsche Fassung EN ISO 1182:2020*. Ausgabe 1182:2020-11. Berlin, 2020
- [116] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): *DIN EN ISO 1716 - Prüfungen zum Brandverhalten von Produkten - Bestimmung der Verbrennungswärme (des Brennwerts) (ISO 1716:2018); Deutsche Fassung EN ISO 1716:2018*. Ausgabe 1716:2018-10. Berlin, 2018
- [117] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): *DIN EN 13823 - Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten - Thermische Beanspruchung durch einen einzelnen brennenden Gegenstand für Bauprodukte mit Ausnahme von Bodenbelägen; Deutsche Fassung EN 13823:2020*. Ausgabe 13823:2020-09. Berlin, 2020
- [118] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): *Klassifizierung von Bauprodukten und Bauarten zu ihrem Brandverhalten - Teil 1: Klassifizierung mit den Ergebnissen aus den Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten; Deutsche Fassung EN 13501-1:2018*. Ausgabe 13501-1:2019-05. Berlin, 2019
- [119] International Organization for Standardization (Hrsg.): *ISO 5659-2 - Plastics — Smoke generation — Part 2: Determination of optical density by a single-chamber test*. Edition 5659-2:2017-05. Genf/CH, 2017
- [120] International Organization for Standardization (Hrsg.): *ISO 19702 - Guidance for sampling and analysis of toxic gases and vapours in fire effluents using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy*. Genf/CH, 2015
- [121] *International Convention for the Safety of Life at Sea (SOLAS)*. United Nations, International Maritime Organization (IMO), 1974
- [122] *Resolution MSC.307(88), adopted on December 3, 2010: International Code for Application of Fire Test Procedures, 2010 (2010 FTP Code)*. United Nations, International Maritime Organization (IMO), 2010
- [123] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): *Bahnanwendungen - Brandschutz in Schienenfahrzeugen - Prüfung der Toxizität von Materialien und Komponenten; Deutsche Fassung EN 17084:2018 + AC:2020*. Ausgabe 17084:2020-10. Berlin, 2020

- [124] PURSER, David A.: Assessment of Hazards to Occupants from Smoke, Toxic Gases, and Heat. In: HURLEY, Morgan J. (Hrsg.) ; GOTTSUK, Daniel T. (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Fifth Edition. New York, NY & Gaithersburg, MD : Springer Science+Business Media LLC @ Society of Fire Protection Engineers, 2016, Kapitel 63, S. 2308–2428
- [125] GANN, Richard G.: On the Use of Bench-scale Smoke Toxicity Data in Fire Hazard and Risk Assessment. In: *Proceedings of the 10th International Interflam Conference (Interflam '04)*. London, UK, 2004
- [126] GANN, Richard G.: A Research Program to Determine When and How to Include Sublethal Effects of Smoke in Fire Safety Decisions. In: BRYNER, Sheilda L. (Hrsg.): *Proceedings of the Fifteenth (15th) Meeting of the UJNR Panel on Fire Research and Safety (NISTIR 6588)*. Gaithersburg, MD, USA, 2000, S. 127–134
- [127] International Organization for Standardization (Hrsg.): *ISO/TR 16312-2 - Guidance for assessing the validity of physical fire models for obtaining fire effluent toxicity data for fire hazard and risk assessment – Part 2: Evaluation of individual physical fire models*. Edition 16312-2:2020-12. Genf/CH, 2020
- [128] PURSER, David A.: Toxicity Assessment of Combustion Products. In: DINENNO, Philip J. (Hrsg.) ; DRYSDALE, Dougal (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Quincy, Massachusetts : National Fire Protection Association Press, 2002, S. 2.83–2.171
- [129] HULL, T. R.: Bench-scale Generation of Fire Effluents. In: STEC, Anna (Hrsg.) ; HULL, Richard (Hrsg.): *Fire Toxicity*. Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2010
- [130] HULL, T. R. ; LEBEK, Krzysztof ; PAUL, Keith T.: Correlation Of Toxic Product Yields From Tube Furnace Tests And Large Scale Fires. In: *Fire Safety Science: Proceedings of the 9th International Symposium*. Tsinghua University, Beijing, China,, 2005, S. 1059–1070
- [131] HULL, T. R. ; CARMAN, Judith M. ; PURSER, David A.: Prediction of CO Evolution from Small-scale Polymer Fires. In: *Polymer International* 49 (2000), Nr. 10, 1259-1265. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/1097-0126> – DOI <https://doi.org/10.1002/1097-0126>
- [132] HULL, T. R. ; PAUL, Keith T.: Bench-scale assessment of combustion toxicity - A critical analysis of current protocols. In: *Fire Safety Journal* 42 (2007), S. 340–365
- [133] STEC, Anna A. ; HULL, T. R. ; LEBEK, Krzysztof: Characterisation of the steady state tube furnace (ISO TS 19700) for fire toxicity assessment. In: *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008), S. 2058–2065

- [134] STEC, Anna A. ; HULL, T. R. ; LEBEK, Krzysztof ; PURSER, Jenny A. ; PURSER, David A.: The effect of temperature and ventilation condition on the toxic product yields from burning polymers. In: *Fire and Materials* 32 (2008), Nr. 1, 49-60. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.955>. – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.955>
- [135] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): *DIN 53436-1 - Erzeugung thermischer Zersetzungspprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre toxikologische Prüfung; Teil 1: Zersetzungstemperatur und Bestimmung der Versuchstemperatur*. Ausgabe 53436-1:2015-12. Berlin, 2015
- [136] International Organization for Standardization (Hrsg.): *ISO TS 19706 - Controlled equivalence ratio method for the determination of hazardous components of fire effluents– Steady-state tube furnace*. Edition 19700:2016-09. Genf/CH, 2016
- [137] STEC, Anna A. ; HULL, T. R. ; PURSER, Jenny A. ; BLOMQVIST, Per ; LEBEK, Krzysztof: A Comparison of Toxic Product Yields Obtained From Five Laboratories Using the Steady State Tube Furnace (ISO TS 19700). In: *Fire Safety Science: Proceedings of the 9th International Symposium*. Tsinghua University, Beijing, China,, 2005, S. 653–664
- [138] STEC, Anna A. ; HULL, T. R. ; PURSER, Jenny A. ; PURSER, David A.: Comparison of toxic product yields from bench-scale to ISO room. In: *Fire Safety Journal* 44 (2009), S. 62–70
- [139] ASTM International (Hrsg.): *ASTM E2058-19 - Standard Test Methods for Measurement of Material Flammability Using a Fire Propagation Apparatus (FPA)*. Edition E2085-19. West Conshohocken, PA, 2019
- [140] International Organization for Standardization (Hrsg.): *ISO 12136 - Reaction-to-fire tests – Measurement of material properties using a fire propagation apparatus*. Edition 12136:2011-08. Genf/CH, 2011
- [141] TEWARSON, A. ; STECIAK, J.: Fire Ventilation. In: *Combustion and Flame* 53 (1983), Nr. 1, 123 - 134. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-2180\(83\)90011-1](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-2180(83)90011-1). – DOI [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(83\)90011-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(83)90011-1). – ISSN 0010-2180
- [142] TEWARSON, A. ; JIANG, F.H. ; MORIKAWA, T.: Ventilation-controlled Combustion of Polymers. In: *Combustion and Flame* 95 (1993), Nr. 1, 151 - 169. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90058-B](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90058-B). – DOI [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90058-B](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90058-B). – ISSN 0010-2180
- [143] BABRAUSKAS, Vytenis: Developement of the Cone Calorimeter - A Bench-scale Heat Release Apparatus Based on Oxygen Consumption. In: *Fire and Materials* 8 (1984), S. 81–95

- [144] BABRAUSKAS, Vytenis: Development of the Cone Calorimeter – A Bench-scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption / U.S. National Bureau of Standards (NBS). Washington, DC, 11 1982 (NBSIR 82-2611). – National Bureau of Standards Interagency Reports (NBSIR)
- [145] BABRAUSKAS, Vytenis: The Cone Calorimeter. In: BABRAUSKAS, Vytenis (Hrsg.) ; GRAYSON, Stephen J. (Hrsg.): *Heat Release in Fires*. London : Elsevier Applied Science, 1992, S. 61–92
- [146] BABRAUSKAS, Vytenis: The Cone Calorimeter. In: DiNENNO, Philip J. (Hrsg.) ; DRYSDALE, Dougal (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Quincy, Massachusetts : National Fire Protection Association Press, 2002, S. 3.63–3.81
- [147] BABRAUSKAS, Vytenis: The Cone Calorimeter. In: HURLEY, Morgan J. (Hrsg.) ; GOTTUK, Daniel T. (Hrsg.) u. a.: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Fifth Edition. New York, NY & Gaithersburg, MD : Springer Science+Business Media LLC @ Society of Fire Protection Engineers, 2016, Kapitel 28, S. 952–980
- [148] TWILLEY, William H. ; BABRAUSKAS, Vytenis: User's Guide for the Cone Calorimeter / U.S. National Bureau of Standards (NBS). Gaithersburg, MD, 1988 (745). – NBS Special Publication
- [149] BABRAUSKAS, Vytenis: Use of the Cone Calorimeter for Smoke Production Measurements. In: *Technical Papers, Regional Technical Conference, 'PVC: The Issues,'* (1987), S. 41–64. – Society of Plastics Engineers, Inc.
- [150] ASTM International (Hrsg.): *ASTM E1354-17 - Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter*. Edition E1354-17. West Conshohocken, PA, 2017
- [151] BABRAUSKAS, Vytenis: Cone Calorimeter Annotated Bibliography / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Gaithersburg, MD, 1992. – NIST Technical Note 1296
- [152] Kapitel 1. In: BABRAUSKAS, Vytenis: *The Development and Evolution of the Cone Calorimeter: A Review of 12 Years of Research and Standardization*. Philadelphia, PA : American Society for Testing and Materials
- [153] MULHOLLAND, George W. ; JANSENS, Marc L. ; YUSA, Shyutisu ; TWILLEY, William H. ; BABRAUSKAS, Vytenis: The Effect of Oxygen Concentration on CO and Smoke Produced by Flames. In: *Fire Safety Science: Proceedings of the 3rd International Symposium* Bd. 3, International Association of Fire Safety Science, 1991, S. 585–594

- [154] GANN, Richard G. ; AVERILL, Jason D. ; JOHNSSON, Erik L. ; NYDEN, Marc R. ; PEACOCK, Richard D.: Smoke Component Yields From Room-Scale Fire Tests / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Version: 2003. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.6028/NIST.tn.1453>. Gaithersburg, MD, 2003. – NIST Technical Note (NIST TN 1453)
- [155] GANN, Richard G. ; AVERILL, Jason D. ; JOHNSSON, Erik L. ; NYDEN, Marc R. ; PEACOCK, Richard D.: Fire effluent component yields from room-scale fire tests. In: *Fire and Materials* 34 (2010), Nr. 6, 285-314. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.1024>. – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.1024>
- [156] MARSH, Nathan D. ; GANN, Richard G.: Smoke Component Yields from Bench-scale Fire Tests: 4. Comparison with Room Fire Results / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Version: 2013. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.6028/NIST.TN.1763>. 2013 (1763). – NIST Technical Note (NIST TN 1763)
- [157] GANN, Richard G. ; MARSH, Nathan D.: Comparison of smoke component yields between room-scale and bench-scale experiments. In: *Fire and Materials* 45 (2021), Nr. 2, 225-249. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.2927>. – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.2927>
- [158] MARSH, Nathan D. ; GANN, Richard G. ; NYDEN, Marc R.: Smoke Component Yields from Bench-scale Fire Tests: 2. ISO 19700 Controlled Equivalence Ratio Tube Furnace / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Version: 2013. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.6028/NIST.TN.1761>. Gaithersburg, MD, 2013. – NIST Technical Note (NIST TN 1761)
- [159] MARSH, Nathan D. ; GANN, Richard G.: Observations on the Generation of Toxic Products in the NFPA/ISO Smoke Density Chamber. In: *Proceedings of the 12th International Fire Science & Engineering Conference (Interflam '10)*. Nottingham, UK : Interscience Communication Ltd., 2010
- [160] MARSH, Nathan D. ; GANN, Richard G. ; AVERILL, Jason D. ; NYDEN, Marc R.: Smoke Component Yields from Bench-scale Fire Tests: 1. NFPA 269 / ASTM E 1678 / U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Version: 2013. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.6028/NIST.TN.1760>. Gaithersburg, MD, 2013. – NIST Technical Note (NIST TN 1760)
- [161] MARSH, Nathan D. ; GANN, Richard G. ; SHIELDS, John R. ; NYDEN, Marc R.: Observations on the Generation of Toxic Products in the ISO/TS 19700 Controlled Equivalence Ratio Tube Furnace and the Controlled Atmosphere Cone

- Calorimeter. In: *Proceedings of the 13th International Fire Science & Engineering Conference (Interflam '13)*. Royal Holloway College, University of London, UK : Interscience Communication Ltd., 2013, S. 1587–1600
- [162] MIKKOLA, Esko: Effects of Oxygen Concentration on Cone Calorimeter Results. In: *Proceedings of the 6th International Interflam Conference (Interflam '93)*. Oxford, England : Interscience Communication Ltd., 1993, S. 49 – 56
- [163] HIETANIEMI, Jukka ; KALLONEN, Raija ; MIKKOLA, Esko: Fires at chemical warehouses / VTT - Technical Research Center of Finland. Espoo, 1997 (1810). – Research Notes
- [164] HIETANIEMI, Jukka ; KALLONEN, Raija ; MIKKOLA, Esko: Burning Characteristics of Selected Substances: Production of Heat, Smoke and Chemical Species. In: *Fire and Materials* 23 (1999), Nr. 4, 171-185. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291099-1018%28199907/08%2923%3A4%3C171%3A%3AAID-FAM680%3E3.0.CO%3B2-C>
- [165] HIETANIEMI, Jukka ; KALLONEN, Raija ; MIKKOLA, Esko: Burning characteristics of selected substances: influence of suppression with water. In: *Fire and Materials* 23 (1999), Nr. 4, 149-169. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291099-1018%28199907/08%2923%3A4%3C149%3A%3AAID-FAM679%3E3.0.CO%3B2-2>
- [166] GRAYSON, Stephen J.: *Persönliche Korrespondenz*. 2012-2013
- [167] International Organization for Standardization (Hrsg.): *ISO 13927 - Plastics — Simple Heat Release Test using a Conical Radiant Heater and a Thermopile Detector*. Edition 13927:2015-04. Genf/CH, 2015
- [168] MARQUIS, Damien ; GUILLAUME, Eric ; LESENECHAL, Damien: Accuracy (Trueness and Precision) of Cone Calorimeter Tests with and Without a Vitiated Air Enclosure. In: *Procedia Engineering* 62 (2013), 103 - 119. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.048>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.048>. – ISSN 1877-7058. – 9th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology
- [169] FOURNEAU, Charles: *Study of Fires of Chemical Substances in Under-ventilated Conditions Using the Cone Calorimeter (French: Étude de Feux de Substances Chimiques en Conditions Sous-Ventilées à l'Aide d'un Cône Calorimètre)*. Mons, Belgien, Université de Mons, Diss., 2013
- [170] FOURNEAU, Charles ; DELVOSALLE, Christian ; BREULET, Hervé ; BROHEZ, Sylvain: Study of Under-Ventilated Burning Characteristics of Materials with the Cone Calorimeter. 31 (2013), 871-876. <http://dx.doi.org/doi:10.3303/CET1331146>. – DOI doi:10.3303/CET1331146. – ISSN 1974–9791

- [171] FOURNEAU, Charles ; DELVOSALLE, Christian ; BREULET, Hervé ; BROHEZ, Sylvain: Characterization of Highly Under-ventilated Fires Using the Cone Calorimeter. In: *Fire and Materials* 40 (2016), Nr. 3, 434-444. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.2298>. – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.2298>
- [172] STAHN, Sebastian: *Untersuchungen zu ventilationsgesteuerten Brandszenarien im Single Burning Item-Test*. Magdeburg, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, Masterthesis, 2014
- [173] KASHIWAGI, Takashi ; OHLEMILLER, Thomas J.: A Study of Oxygen Effects on Nonflaming Transient Gasification of PMMA and PE During Thermal Irradiation. In: *19th Symposium (International) on Combustion*. Haifa, Israel, 1982, S. 815–823
- [174] TEWARSON, A.: Flammability Parameters of Materials: Ignition, Combustion, and Fire Propagation. In: *Journal of Fire Sciences* 12 (1994), Nr. 4, 329-356. <http://dx.doi.org/10.1177/073490419401200401>. – DOI 10.1177/073490419401200401
- [175] ZENG, W. R. ; LI, S. F. ; CHOW, W. K.: Review on Chemical Reactions of Burning Poly(methyl methacrylate) PMMA. In: *Journal of Fire Sciences* 20 (2002), Nr. 5, 401-433. <http://dx.doi.org/10.1177/0734904102020005482>. – DOI 10.1177/0734904102020005482
- [176] KAUDELKA, Sven: *Untersuchungen zur Brandentstehung und Brandausbreitung in Wohnungen*. Magdeburg, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2019
- [177] International Organization for Standardization (Hrsg.): *ISO 5660-5 - Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 5: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement) under reduced oxygen atmospheres*. Edition 5660-5:2020-03. Genf/CH, 2020
- [178] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): *DIN EN 312 - Spanplatten - Anforderungen; Deutsche Fassung EN 312:2010*. Ausgabe 312:2010-12. Berlin, 2010
- [179] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): *DIN 50014 - Normalklima für Vorbehandlung und/oder Prüfung — Festlegungen*. Ausgabe 50014:2018-08. Berlin, 2018
- [180] BABRAUSKAS, Vytenis ; WETTERLUND, Ingrid: Optimising foil thickness for cone calorimeter tests of furniture composites. In: *Fire Safety Journal* 22 (1994), Nr. 4, 417 - 422. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-7112\(94\)90044-2](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-7112(94)90044-2). – ISSN 0379-7112

- [181] SAVITZKY, Abraham ; GOLAY, Marcel J.: Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. In: *Analytical Chemistry* 36 (1964), S. 1627–1639
- [182] STAGGS, John E.: Savitzky-Golay smoothing and numerical differentiation of cone calorimeter mass data. In: *Fire Safety Journal* 40 (2005), S. 493–505
- [183] STEINIER, Jean ; TERMONIA, Yves ; DELTOUR, Jules: Comments on Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Square Procedure. In: *Analytical Chemistry* 44 (1972), S. 1906–1909
- [184] MADDEN, Hannibal H.: Comments OnThe Savitzky-Golay Convolution Method For Least-Squares Fit Smoothing And Differentiation Of Digital Data. In: *Analytical Chemistry* 50 (1978), S. 1383–1386
- [185] GORRY, Peter A.: General Least-Squares Smoothing and Differentiation by the Convolution (Savitzky-Golay) Method. In: *Analytical Chemistry* 62 (1990), S. 570–573
- [186] RITCHIE, Steven J. ; STECKLER, Kenneth D. u.a.: The Effect of Sample Size on the Heat Release Rate of Charring Materials. In: *Fire Safety Science, Proceedings of the 5th International Symposium*. Melbourne, Australien : International Association of Fire Safety Science, 1997, S. 177–188
- [187] DIETENBERGER, Mark: Effect of Backing Board on the Heat Release Rate of Wood. In: *Proceedings of the twenty-eighth International Conference on Fire Safety*. Columbus, Ohio/USA, 1999, S. 62–73
- [188] SPEARPOINT, M.J. ; QUINTIERE, J.G.: Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model. In: *Combustion and Flame* 123 (2000), S. 308–324
- [189] HAGGE, Mathew J. ; BRYDEN, Kenneth M. ; DIETENBERGER, Mark A.: Effects of Backing Board Materials on Wood Combustion Performance. In: *5th International Scientific Conference*. Strbske Pleso, Slowakai, 2004
- [190] SCHARTEL, B. ; BARTHOLMAI, M. ; KNOLL, U.: Some comments on the use of cone calorimeter data. In: *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005), S. 540–547
- [191] SCHARTEL, Bernhard ; HULL, T. R.: Developement of fire-retardant materials - Interpretation of cone calorimeter data. In: *Fire and Materials* 31 (2007), S. 327–354
- [192] DiDOMIZIO, Matthew J. ; IBRAHIMLI, Vusal ; WECKMAN, Elizabeth J.: Testing of liquids with the cone calorimeter. In: *Fire Safety Journal* 126 (2021), 103449. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2021.103449>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2021.103449>. – ISSN 0379–7112

- [193] SHIELDS, John R. ; MARSH, Nathan D.: *Persönliche Korrespondenz*. 2013
- [194] UMWELTBUNDESAMT DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND (Hrsg.): *Atmosphärische Treibhausgas-Konzentrationen*. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/atmosphaerische-treibhausgas-konzentrationen#kohlendioxid->
- [195] BABRAUSKAS, Vytenis: From Bunsen Burner to Heat Release Rate Calorimetry. In: BABRAUSKAS, Vytenis (Hrsg.) ; GRAYSON, Stephen J. (Hrsg.): *Heat Release in Fires*. London : Elsevier Applied Science, 1992, S. 6–30
- [196] AIR LIQUIDE DEUTSCHLAND GMBH: *Gase Katalog*. <https://gasekatalog.airliquide.de/documents/sm1557209123657.pdf>. – Abgerufen am 02.07.2021
- [197] MARQUIS, Damien M. ; GUILLAUME, Eric ; CAMILLO, Anycee: Effects of Oxygen Availability on the Combustion Behaviour of Materials in a Controlled Atmosphere Cone Calorimeter. In: *Fire Safety Science: Proceedings of the 11th International Symposium*. Canterbury, New Zealand, 2014, S. 138–151
- [198] GOMEZ, Christina ; ZALKIN, Angela ; JANSSENS, Marc L.: Using the Cone Calorimeter for Quantifying Toxic Potency. In: *Proceedings of the 12th International Fire Science & Engineering Conference (Interflam '10)*. Nottingham, UK : Interscience Communication Ltd., 2010
- [199] CHATENET, Sarah: *An Instrumented Controlled-atmosphere Cone Calorimeter*, Diss., 2019
- [200] WERREL, Martin ; DEUBEL, Jan H. ; KRÜGER, Simone ; HOFMANN, Anja ; KRAUSE, Ulrich: The Calculation of the Heat Release Rate by Oxygen Consumption in a Controlled-atmosphere Cone Calorimeter. In: *Fire and Materials* 38 (2014), Nr. 2, 204-226. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.2175>. – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.2175>
- [201] International Organization for Standardization (Hrsg.): *ISO 9705-1 - Reaction-to-fire tests – Room corner test for wall and ceiling lining products – Part 1: Test method for a small room configuration*. Edition 9705-1:2016-02. Genf/CH, 2016
- [202] SANTO, Giulio ; TAMANINI, Francesco: Influence of Oxygen Depletion on the Radiative Properties of PMMA Flames. In: *Symposium (International) on Combustion* 18 (1981), Nr. 1, 619-631. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(81\)80067-7](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80067-7). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(81\)80067-7](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80067-7). – ISSN 0082-0784. – Eighteenth Symposium (International) on Combustion

- [203] TEWARSON, A. ; LEE, J.L. ; PION, R.F.: The influence of oxygen concentration on fuel parameters for fire modeling. In: *Symposium (International) on Combustion* 18 (1981), Nr. 1, 563–570. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(81\)80061-6](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80061-6). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(81\)80061-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80061-6). – ISSN 0082–0784. – Eighteenth Symposium (International) on Combustion
- [204] BEAULIEU, Patricia A. ; DEMBSEY, Nicholas A.: Effect of Oxygen on Flame Heat Flux in Horizontal and Vertical Orientations. In: *Fire Safety Journal* 43 (2008), Nr. 6, S. 410–428. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2007.11.008>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2007.11.008>. – ISSN 0379–7112
- [205] SASO, Yuko ; GOTODA, Hiroshi ; OGAWA, Yoshio: Effect Of Oxygen Concentration On The Carbon Monoxide Yields From Methane And Methanol Flames. In: *Fire Safety Science: Proceedings of the 8th International Symposium*. Tsinghua University, Beijing, China : International Association of Fire Safety Science, S. 1013–1022
- [206] PARTINGTON, J. R. ; HOWE, A. B. ; DIXON, Harold B.: The ratio of the specific heats of nitrogen and of oxygen. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 105 (1924), Nr. 730, 225–243. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1924.0016>. – DOI 10.1098/rspa.1924.0016
- [207] U.S. Secretary of Commerce (Hrsg.): *NIST Chemistry WebBook, Standard Reference Database Number 69*. online. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. – abgerufen: 16.05.2021, 11:51 Uhr
- [208] EngineeringToolbox (Hrsg.): *Specific Heat and Individual Gas Constants of Gases*. online. [https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-gases-d\\_159.htm](https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-gases-d_159.htm). – abgerufen: 16.05.2021, 12:20 Uhr
- [209] BROHEZ, Sylvain ; FOURNEAU, Charles ; MARLAIR, Guy ; BREULET, Hervé: Controlled Atmosphere Bench-scale Calorimetry Revisited. In: *Proceedings of the 11th International Interflam Conference (Interflam '07)*. London, UK, 2007, S. 1515–1520
- [210] WILSON, Michael T. ; DLUGOGORSKI, Bogdan Z. ; KENNEDY, Eric M.: Uniformity Of Radiant Heat Fluxes In Cone Calorimeter. In: *Fire Safety Science: Proceedings of the 7th International Symposium*. Worcester, MA, 2003, S. 815–826
- [211] DIN EN ISO 5167-2 - Durchflussmessung von Fluiden mit Drosselgeräten in voll durchströmten Leitungen mit Kreisquerschnitt - Teil 2: Blenden. Berlin : Beuth Verlag GmbH (Ausgabe 5167-2:2004-1)

- [212] DIN EN ISO 5176-1 - Durchflussmessung von Fluiden mit Drosselgeräten in voll durchströmten Leitungen mit Kreisquerschnitt - Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Anforderungen. Berlin : Beuth Verlag GmbH (Ausgabe 5167-1:2004-1)
- [213] BÖSWIRTH, Leopold: *Technische Strömungslehre*. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2010
- [214] PETRELLA, Ronald V. ; BATHO, N.: The Controlled-atmosphere Cone Calorimeter - An improved Tool for Fire Testing of Materials. In: *Fire and Materials, 1st International Conference*. Washington, DC : Interscience Communication Ltd., 1992, S. 311 – 321
- [215] Kapitel 31. In: CHRISTY, M. R. ; PETRELLA, Ronald V. ; PENKALA, John J.: *Controlled-Atmosphere Cone Calorimeter*. Bd. Vol. 599. American Chemical Society, 1995. – ISBN 9780841232310, 498-517
- [216] HSHIEH, Fu-Yu ; MOTTO, S. E. ; HIRSCH, D. B. ; BEESON, Harold D.: Flammability Testing Using a Controlled-atmosphere Cone Calorimeter. In: *Proceedings of the 18th International Conference on Fire Safety* Bd. 18. Millbrae, CA, USA, 1993, S. 299–325
- [217] HSHIEH, Fu-Yu ; MOTTO, S.E. ; HIRSCH, D.E. ; BEESON, Harald D.: Flammability Testing of Materials in Oxygen-Depleted and Oxygen-Enriched Environments Using a Controlled-Atmosphere Cone Calorimeter. In: *Proceedings of 1st Japan Symposium on Heat Release and Fire Hazard* Bd. 1. Tsukuba, Japan, 1993, S. III/15–24
- [218] Kapitel keine Kapitelangabe. In: HSHIEH, Fu-Yu ; BEESON, Harald D.: *Cone Calorimeter Testing of Epoxy/Fiberglass and Broninated Epoxy/Fiberglass Composites in Normal Oxygen and Oxygen-Enriched Environments*. Bd. 7. ASTM STP 1267. West Conshohocken, PA : ASTM International (vormals: American Society for Testing and Materials ASTM), 1995, S. 152–167
- [219] HSHIEH, Fu-yu ; BEESON, Harold D.: Flammability Testing of Pure and Flame Retardant-treated Cotton Fabrics. In: *Fire and Materials* 19 (1995), Nr. 5, 233-239. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.810190506>. – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.810190506>
- [220] HSHIEH, Fu-Yu ; BEESON, Harold D.: Flammability Testing of Flame-retarded Epoxy Composites and Phenolic Composites. In: *Proceedings of the 21st International Conference on Fire Safety* Bd. 21. Millbrae, CA, USA, 1996, S. 189–
- [221] HSHIEH, Fu-Yu ; BUCH, Robert R.: Controlled-atmosphere Cone Calorimeter Studies of Silicones. In: *Fire and Materials* 21 (1997), S. 265–270

- [222] HSHIEH, Fu-Yu ; BEESON, Harold D.: Flammability testing of flame-retarded epoxy composites and phenolic composites. In: *Fire and Materials* 21 (1997), Nr. 1, 41-49. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291099-1018%28199701%2921%3A1%3C41%3A%3AAID-FAM595%3E3.0.CO%3B2-G>
- [223] HSHIEH, Fu-Yu ; BEESON, Harold D.: Note: measuring the effective heats of combustion of transformer-insulating fluids using a controlled-atmosphere cone calorimeter. In: *Fire and Materials* 26 (2002), Nr. 1, 47-49. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.778>. – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.778>
- [224] OLSON, S.L. ; GOKOGLU, S.: An Inverted Cone Calorimeter with Forced Flow as a NASA Flammability Test Method. In: *Building & Fire Research Laboratory (BFRL) Annual Fire Conference NIST*. Gaithersburg, MD, 2007
- [225] LUO, M. ; HE, Y. ; DOWLING, V.P. ; BOWDITCH, P. ; LEONARD, J.: Combustion Behaviour Of Polyurethane Foams Under Depleted Oxygen Environment. In: *Proceedings of the 3rd Asia-Oceania Symposium on Fire Science & Technology*. University of Maryland, USA, 1998
- [226] LEONARD, J.E. ; BOWDITCH, P.A. ; DOWLING, V.P.: The Development of a Controlled Atmosphere Cone Calorimeter / CSIRO Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Fire Science and Technology Laboratory. Victoria, Australien, 1998 (DBCE Doc. 98/038). – Technical Report DBCE Doc. 98/038
- [227] DOWLING, V.P. ; LEONARD, J.E. ; P.A., Bowditch: Use of A Controlled-atmosphere Cone Calorimeter to Assess Building Materials. In: *Proceedings of the 8th International Interflam Conference (Interflam '99)*. Edinburgh Conference Centre, Scotland : Interscience Communication Ltd., 1999, S. 989–997
- [228] LEONARD, J.E. ; BOWDITCH, P.A. ; DOWLING, V.P.: Developement of a Controlled-atmosphere Cone Calorimeter. In: *Fire and Materials* 24 (2000), S. 143–150
- [229] GRIFFIN, Gregory J. ; BICKNELL, Ashley D. ; BROWN, Trevor J.: Studies on the Effect of Atmospheric Oxygen Content on the Thermal Resistance of Intumescent, Fire-Retardant Coatings. In: *Journal of Fire Sciences* 23 (2005), Nr. 4, 303-328. <http://dx.doi.org/10.1177/0734904105048598>. – DOI 10.1177/0734904105048598
- [230] DELICHTSIOS, Michael A.: Piloted ignition times, critical heat fluxes and mass loss rates at reduced oxygen atmospheres. In: *Fire Safety Journal* 40 (2005), Nr. 3, 197 - 212. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2004.11.005>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2004.11.005>. – ISSN 0379-7112

- [231] WILL, Jürgen: *Entwicklung eines sauerstoffkalorimetrischen Verfahrens zur Bestimmung von Brandparametern bei unterschiedlich ventilierten Bränden*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Diss., 2005
- [232] JANSSENS, Marc L. ; GOMEZ, Christina: Enclosure Effects on Burning Behavior in the Cone Calorimeter. In: *21st Annual Conference on Recent Advances on Flame Retardancy of Polymeric Materials*. Stamford, CT/USA, 2010
- [233] GOMEZ, Christina ; JANSSENS, Marc L. ; ZALKIN, Angela: Measuring Yields of Toxic Gases from Materials During Different Stages of Fire Development. In: *Fire and Materials, 12th International Conference*. San Francisco : Interscience Communication Ltd., 2011
- [234] MARQUIS, Damien M. ; GUILLAUME, Eric ; CAMILLO, Anycée ; PAVAGEAU, Michael ; ROGAUME, Thomas: Usage of Controlled-atmosphere Cone Calorimeter to Provide Input Data for Toxicity Modelling. In: *Fire and Materials, 12th International Conference*. San Francisco : Interscience Communication Ltd., 2011
- [235] GUILLAUME, Eric ; MARQUIS, Damien M. ; CHIVAS, Carine: Experience Plan for Controlled-atmosphere Cone Calorimeter by Doehlert Method. In: *Fire and Materials* 37 (2013), Nr. 2, 171-176. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.2114>. – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.2114>
- [236] MARQUIS, Damien M. ; GUILLAUME, Eric: Effects of Under-ventilated Conditions on the Reaction-to-Fire of a Polyisocyanurate Foam. In: *Fire and Materials, 13th International Conference*. San Francisco : Interscience Communication Ltd., 2013, S. 103–114
- [237] HERMOUET, Fabien ; MARQUIS, Damien ; GUILLAUME, Eric ; ROGAUME, Thomas ; RICHARD, Franck ; PONTICQ, Xavier: Development of an Experimental Design Methodology adapted to Controlled Atmosphere Cone Calorimeter in Order to Evaluate the Thermal Degradation of Solid Materials in the Context of Tunnel Fires. In: *Proceedings from the Sixth International Symposium on Tunnel Safety and Security*. Marseille, France, (SP Fire Research; SP REPORT 2014:03), S. 185–194
- [238] HERMOUET, Fabien ; GUILLAUME, Eric ; ROGAUME, Thomas ; RICHARD, Franck ; PONTICQ, Xavier ; MARQUIS, Damien M.: Evaluation of the Thermal Decomposition of Solid Materials in Tunnel Related Conditions with a Controlled Atmosphere Cone Calorimeter. In: *Proceedings from the 3rd International Conference on Fire in Vehicles - FIVE 2014*. Berlin, Germany, (SP Fire Research; SP Report 2014:44). – ISBN 978-91-87461-87-3, S. 99–110
- [239] HERMOUET, Fabien ; GUILLAUME, Eric ; ROGAUME, Thomas ; RICHARD, Franck ; PONTICQ, Xavier: Determination of the fire behaviour of an acrylonitrile butadiene styrene material using a Controlled Atmosphere Cone Calo-

- rimeter. In: *Fire and Materials, 14th International Conference*. San Francisco, CA, USA : Interscience Communication Ltd., 2015, S. 776–788
- [240] HERMOUET, Fabien ; ROGAUME, Thomas ; GUILLAUME, Eric ; RICHARD, Franck ; MARQUIS, Damien ; PONTICQ, Xavier: Experimental Characterization of the Reaction-to-fire of an Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Material Using Controlled Atmosphere Cone Calorimeter. In: *Fire Safety Journal* 121 (2021), 103291. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2021.103291>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2021.103291>. – ISSN 0379-7112
- [241] WERREL, Martin ; DEUBEL, Jan H. ; KRÜGER, Simone ; KRAUSE, Ulrich: Calculation of the Heat Release Rate by Oxygen Consumption in the Cone Calorimeter using the Controlled-atmosphere Box. In: *Fire Safety Science: 10th International Symposium*. University of Maryland, USA, 2011. – Posterpräsentation
- [242] WERREL, Martin ; DEUBEL, Jan H. ; KRÜGER, Simone ; HOFMANN, Anja ; ANTONATUS, Edith ; KRAUSE, Ulrich ; DEUERLER, F.: Use and Benefit of a Controlled-atmosphere Cone Calorimeter. In: *Fire and Materials, 13th International Conference*. San Francisco : Interscience Communication Ltd., 2013, S. 273–285
- [243] WERREL, Martin ; DEUBEL, Jan H. ; KRÜGER, Simone ; HOFMANN, Anja ; KRAUSE, Ulrich ; DEUERLER, Friederike: Ventilation vs. Vitiation Effects on the CO Production in a Controlled-atmosphere Cone Calorimeter. In: *Fire Safety Science: 11th International Symposium*. Canterbury, New Zealand, 2014. – Posterpräsentation
- [244] NILSSON, Martin ; HEES, Patrick van: Advantages and Challenges with using Hypoxic Air Venting as Fire Protection. In: *Fire and Materials, 13th International Conference*. San Francisco : Interscience Communication Ltd., 2013, S. 475–486
- [245] NILSSON, Martin ; HEES, Patrick van: Advantages and Challenges with Using Hypoxic Air Venting as Fire Protection. In: *Fire and Materials* 38 (2014), Nr. 5, 559-575. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.2197>. – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.2197>
- [246] BARTON, John ; HEES, Patrick van: The Effect of Reduced Oxygen Concentration Environments on Material Fire Performance for Hypoxic Air Venting System. In: *Proceedings of the 14th International Fire Science & Engineering Conference (Interflam '16)*. Royal Holloway College, University of London, UK : Interscience Communication Ltd., 2013

- [247] HEES, Patrick van ; BARTON, John: Fire Behaviour and Occurrence of Fire in Enclosures Protected by Oxygen Reduction Systems / LTH Lund University. Version: 2018. [https://www.brandskyddsforeningen.se/globalassets/brandforsk/rapporter-2018/brandforsk\\_hypoxicair\\_rapport.pdf](https://www.brandskyddsforeningen.se/globalassets/brandforsk/rapporter-2018/brandforsk_hypoxicair_rapport.pdf). Lund, Sweden, 2018 (LTH Report (Report 3220): Brandforsk 2018:6). – Forschungsbericht
- [248] HEES, Patrick v. ; BARTON, John ; NILSSON, Martin ; MEACHAM, Brian: Review of Oxygen Reduction Systems for Warehouse Storage / Fire Protection Research Foundation. Quincy, MA, USA, (Final Report FPRF-2018-13). – Forschungsbericht
- [249] BRAY, Robert J.: *Burning Material Behaviour in Hypoxic Environments: An Experimental Study Examining Fire Dynamics of Composite Materials in Vitiated Conditions*. Lund, Sweden, Masterthesis, 2020
- [250] BRAY, Robert J. ; BARTON, John ; MADSEN, Dan ; HEES, Patrick van: Burning material behaviour in hypoxic environments: An experimental study examining a representative storage arrangement of acrylonitrile butadiene styrene, polyethylene bubble wrap, and cardboard layers as a composite system. In: *Fire and Materials* online first, June 18, 2021, Nr. n/a. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.3002> – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.3002>
- [251] BARTON, John ; RIOS, Oriol ; RUNEFORS, Marcus ; HEES, Patrick van: The effect of oxygen concentration on selected industrial products in the open controlled atmosphere cone calorimeter. In: *Fire and Materials* online first, July 13, 2021, Nr. n/a. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.3006>. – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.3006>
- [252] BLOMQVIST, Per ; SANDINGE, Anna: Experimental Evaluation of Fire Toxicity Test Methods / RISE Research Institutes of Sweden AB (vormals: SP Technical Research institute of Sweden). <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1219112/FULLTEXT01.pdf>. Boras, Sweden, (RISE Report 2018:40). – Forschungsbericht. – ISBN 978-91-88695-79-6
- [253] BLOMQVIST, Per: *Persönliche Korrespondenz*. 2021
- [254] MARLAIR, Guy ; BERTRAND, Jean-Pierre ; BROHEZ, Sylvain: Use of ASTM E 2058 Fire Propagation Apparatus for the Evaluation of Underventilated Fires. In: *Fire and Materials, 7th International Conference*. San Francisco, CA : Interscience Communication Ltd., 2001, S. 301–313
- [255] BROHEZ, Sylvain ; MARLAIR, Guy ; DELVOSALLE, Christian: Fire Calorimetry Relying on the Use of the Fire Propagation Apparatus. Part I: Early Learning from Use in Europe. In: *Fire and Materials* 30 (2006), Nr. 2, 131–149. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/fam.896>. – DOI <https://doi.org/10.1002/fam.896>

- [256] ALARIFI, Abdulaziz A. ; WITTY, Lisa ; ANDREWS, Gordon E. ; PHYLAKTOU, Herodotos N.: Ignition and Toxicity Evaluation of Selected Aircraft Interior Materials Using the Cone Calorimeter and FTIR Analysis. In: *Proceedings of the 13th International Fire Science & Engineering Conference (Interflam '13)*. Royal Holloway College, University of London, UK : Interscience Communication Ltd., 2013, S. 37–48
- [257] ALARIFI, Abdulaziz A. ; N.PHYLAKTOU, Herodotos ; ANDREWS, Gordon E.: Toxic Gas Analysis from Compartment Fires Using Heated Raw Gas Sampling With Heated FTIR 50+ Species Gas Analysis. In: *Proceedings from the IFireSS – International Fire Safety Symposium*. Coimbra, Portugal, , S. 391–400
- [258] ALARIFI, Abdulaziz Abdulrahman S.: *Compartment Fire Toxicity; Measurements and Aspects of Modelling*, The University of Leeds, Diss., 2016
- [259] IRSHAD, Aysha ; ALARIFI, Abdulaziz A. ; THOMPSON, S. ; MELTON, C.J. ; ANDREWS, Gordon E. ; GIBBS, B.M. ; PHYLAKTOU, Herodotos N.: Use of Cone Calorimeter for Investigating Biomass Gasification Staged Combustion. In: *Proceedings from the 22nd European Biomass Conference & Exhibition*
- [260] IRSHAD, Aysha: *Gasification Burning of Biomass*, The University of Leeds, Diss., 2017. – Gesperrt
- [261] IRSHAD, Aysha ; ANDREWS, George E. ; PHYLAKTOU, Herodotos N. ; GIBBS, B.M.: Development of the Controlled Atmosphere Cone Calorimeter to Simulate Compartment Fires. In: *Proceedings of the Ninth International Seminar on Fire and Explosion Hazards*. St Petersburg, Russland, , S. 1066–1077
- [262] MUSTAFA, Bintu G. ; KIAH, Miss Hasimawaty Binti M. ; IRSHAD, Aysha ; ANDREWS, George E. ; N.PHYLAKTOU, Herodotos ; LI, H. ; GIBBS, B.M.: Cone Calorimeter Biomass Combustion with Particle Number Analysis. In: *Proceedings from the 12th ECCRIA The European Conference on Fuel and Energy Research and its Applications*. Cardiff University, Wales,
- [263] MUSTAFA, Bintu G.: *Toxic Species and Particulate Emissions from Wood and Pool Fires*, The University of Leeds, Diss.
- [264] MUSTAFA, Bintu G. ; KIAH, Miss H. M. ; IRSHAD, Aysha ; ANDREWS, Gordon E. ; PHYLAKTOU, Herodotos N. ; LI, Hu ; GIBBS, Bernard M.: Rich Biomass Combustion: Gaseous and Particle Number Emissions. In: *Fuel* 248 (2019), 221 - 231. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.027>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.027>. – ISSN 0016–2361



# **Anhang**



## A Cone Calorimeter

Das Cone Calorimeter besteht aus drei Hauptkomponenten (Abb. 2.7):

- Kegelförmiges Heizelement in Rahmenkonstruktion mit Waage (Wägezelle)
- Abzugssystem (Abzugshaube, -rohr)
- Probenahmering mit angeschlossener Gas-Analyseeinheit; Optische Rauchmesseinheit

**Kegelförmiges Heizelement (Kegel-Ofen)** Das Heizelement besteht aus einer kegelförmig gewickelten Anordnung einer elektrischen Widerstands-Heizleitung aus einer Nickel-Eisen-Chrom-Legierung (Incoloy™) [147]. Im Gegensatz zu gasbetriebenen Öfen verfügt die elektrische Ausführung über ein zeitlich stabiles Emissionsspektrum, das nur wenig temperaturabhängig ist und über eine hohe Emissivität verfügt [143, 147]. Ein elektrisches Heizelement selbst verbraucht keinen Sauerstoff und muss daher bei der Berechnung der Wärmefreisetzungsraten mittels Sauerstoffverbrauchsmethode nicht berücksichtigt werden. Die Kegelform mit fehlender Spitze dient der Realisierung homogener Bestrahlungsstärken und ermöglicht gleichzeitig eine direkte Abfuhr der Brandprodukte. So wird bei horizontaler Probenanordnung konvektiver Wärmetransport zur Probe vermieden. Zudem werden Bestrahlungsschwerpunkte der Probenoberfläche sowie Oberflächenreaktionen an den Heizwicklungen vermieden (98 % bis 93 % Gleichmäßigkeit) [190, 210]. Der Sichtfaktor der Probenoberfläche zur strahlenden Ofenoberfläche beträgt im Mittel  $F = 0,78$  [147]. Die Ofensteuerung erfolgt temperaturabhängig, wodurch auch bei flammender Verbrennung der Oberfläche eine nahezu konstante Bestrahlungsstärke erreicht wird [147]. Der Kegel-Ofen realisiert Bestrahlungsstärken von  $\sim 0 \text{ kW/m}^2$  bis  $100 \text{ kW/m}^2$ . Gleichzeitig simuliert das elektrische Heizelement die spektralen Eigenschaften eines „grauen Strahlers“ [22, 44, 147]. Die Emissivität  $\epsilon$  ergibt sich aus einer Betrachtung der wirk samen Bestrahlungsstärke und folgt aus einem kombinierten Emissivität-Sichtfaktor-Einfluss  $\epsilon F$  zu  $\epsilon \approx 0,91$  [147].

In Abhängigkeit von den spezifischen Zündeigenschaften verschiedener Materialien kann der Einsatz einer zusätzlichen Zündquelle erforderlich sein [147]. Um lediglich die Zündung von Pyrolysegasen vorzunehmen ohne zur thermischen Belastung beizutragen, verfügt das Cone Calorimeter daher über einen elektrischen Zündfunkengeber. Dieser kann in einem Abstand von 13 mm mittig über der Probenoberfläche positioniert werden [143]. [147]

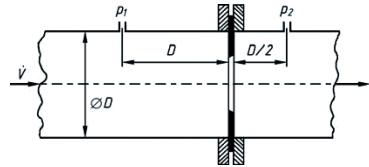
**Wägezelle** Zur Bestimmung des Massenverlustes verfügt das Cone Calorimeter über eine Wägezelle (Messprinzip: Dehnungsmessstreifen; engl.: *Strain Gauge Load Cell*). Diese misst die aktuelle Gewichtskraft der Probe und ermöglicht dadurch die Berechnung der Masse und des Massenverlusts.

**Abzugssystem** Das Abzugssystem besteht aus einer Abzugshaube, einem Abzugsrohr, einem Ventilator und einer Drosselblende. Die Abzugshaube erfasst entstehende Verbrennungsprodukte. Zusätzlich wird Luft der Laborraumumgebung angesaugt und bewirkt eine Verdünnung sowie Kühlung der Gase. Durch eine Blende werden die Brandgase in das Abzugsrohr geleitet, wodurch sie eine Durchmischung erfahren und für eine messtechnische Bestimmung homogenisiert werden. Das Abzugsrohr führt die Verbrennungsprodukte zunächst einem Probenahmering und anschließend einer externen Rauchgasreinigung zu. Dabei werden die Verbrennungsprodukte durch Druckunterschiede angetrieben, die der Ventilator erzeugt. Dieser ist drehzahlgesteuert und erzeugt einen ideal konstanten Volumenstrom im Abzugsrohr. Der Massenstrom der Abluft  $\dot{m}_e$  wird mittels Messblende nach ISO 5167-2 [211] (engl.: *Orifice Plate*) bestimmt. Er ergibt sich anhand des messtechnisch erfassbaren Differenzdrucks  $\Delta p_o = p_1 - p_2$  (Index o für *Orifice*), der sich bei der Strömung durch die Blende einstellt, in Anwendung der BERNOULLI-Gleichung wie folgt [212, 213]:

$$\dot{m}_e = \frac{\zeta}{\sqrt{1 - \delta^4}} \tau \cdot \frac{\pi}{4} d^2 \cdot \sqrt{2(p_1 - p_2) \rho_e} \quad (\text{A.1})$$

mit

$\zeta$	Durchflusskoeffizient; $\zeta = f(Re_D)$
$\delta = d/D$	Verhältnis zwischen Blenden- und Rohrdurchmesser
$\tau$	Expansionsfaktor für kompressible Fluide, aus tabellierten Werten
$p_1$	Wirkdruck im Blendenzulauf
$p_2$	Wirkdruck im Blendenablauf
$\rho_e$	Dichte der Verbrennungsabgase



**Abb. A.1:** Messblende zur Differenzdruckmessung (aus: [213])

$\zeta$ ,  $\delta$  und  $\tau$  sind als Größen, die durch das Strömungsprofil des Abluftstromes beeinflusst werden, von der Bauteilgeometrie (Querschnittsflächen, Oberflächenrauhigkeiten (Rußablagerungen), Scharfkantigkeit der Blende etc.) und den Fluideigenschaften abhängig. Sie entziehen sich in Brandschutzversuchseinrichtungen wegen Verschmutzungen und Messunsicherheiten einer exakten messtechnischen Bestimmung. Da die Einzelwerte der Größen ohnehin nicht von Interesse sind, bietet sich eine summarische Determinierung durch kalibrierende Messung an. Dadurch werden alle Einflüsse inkl. deren wechselseitigen Abhängigkeiten erfasst und stehen als subsumierte und dimensionsbehaftete Kalibrierkonstante  $C$  der Messblende für eine Berechnung des Massenstroms zur Verfügung. ISO 5660-1 [51] schlägt für die Kalibrierbestimmung die Verwendung eines Methanbrenners mit definierter Wärmefreisetzungsr率 vor. Der Massenstrom der Verbrennungsabgase  $\dot{m}_e$  ergibt sich mit der Kalibrierkonstante  $C$  dann aus der Wirkdruckdifferenz über der Messblende  $\Delta p_o$  und der Ablufttempe-

ratur  $T_e$  wie folgt:

$$\dot{m}_e = C \sqrt{\frac{\Delta p_o}{T_e}}. \quad (\text{A.2})$$

Dem liegt die Annahme konstanter Luftdruckverhältnisse zwischen Zuluft und Abluft und der daraus folgende Zusammenhang  $\rho T = \text{konst}$  des Allgemeinen Gasgesetzes zugrunde.

Die Wahl des Abzugsvolumenstroms erfolgt so, dass eine zuverlässige Erfassung aller Verbrennungsprodukte gewährleistet ist, gleichzeitig aber eine Beeinflussung der Verbrennung nicht erfolgt. Diese Anforderung erfüllt ein Volumenstrom von 241/s ([147, S. 962]: 121/s sind i.d.R. mind. erforderlich, um ein Austreten von Brandrauch aus der Haube zu verhindern.) [51, 147]. An die Isolierung des Abzugssystems werden keine Anforderungen gestellt. Es wird in nicht isolierter Edelstahl-Blechbauweise ausgeführt [143]. Das Cone Calorimeter ist für eine Bestimmung der Wärmefreisetzungsraten mittels Temperaturnessung (Sensible-Enthalpie Methode) daher nicht ausgelegt [147].

**Gas-Analyseeinheit** In das Abzugssystem ist ein Probenahmering eingeflanscht. Er verfügt über kreisrund verteilte Öffnungen, durch die ein Messgasstrom entnommen wird. Die Öffnungen sind dabei in Strömungsrichtung ausgerichtet, so dass sich keine querschnittsverengenden Rußansammlungen bilden. Durch eine Förderpumpe wird der Messgasstrom zunächst über zwei Partikelfilter unterschiedlicher Maschenweite geführt, um partikuläre Rauchgasbestandteile abzuscheiden. Diese würden im Leitungssystem zu einer Verringerung des Strömungsquerschnitts und zu einer Beschädigung der Gas-Analysatoren führen. Anschließend werden flüssige Bestandteile des Messgases durch eine Kühlzelle ( $0 \pm 3$ ) °C kondensiert und abgelagert. Insbesondere Wasser begünstigt ansonsten Korrosion an den Analysatoren-Bauteilen und verfälscht das Messergebnis. Als Rückfallebene dient ein hygrokopisches Calciumsulfat mit Cobalt(II)-Chlorid als Farbindikator (Drierite™ der Merck-Gruppe, Sigma-Aldrich Chemie GmbH). Es kommen paramagnetische Analysatoren für die Sauerstoff- und Infrarot (IR)-Sensoren bei der Kohlenstoffdioxid- und Kohlenstoffmonoxid-Volumenkonzentrationsmessung zum Einsatz. Insbesondere an die Sauerstoffmessung werden hohe Anforderungen hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und sensorischer Stabilität gestellt, um die tatsächliche Branddynamik diskret darstellen zu können [143, 147].

**Optische Rauchmesseinheit** Die optische Rauchmesseinheit des Cone Calorimeter operiert mit monochromatischem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 632,8$  nm (Helium-Neon-Laser) und verfügt über zwei Photodetektoren. Ein Detektor dient der Aufnahme der Ausgangsintensität  $I_\lambda^0$  als Referenzwert und ein weiterer der Messung der reduzierten Strahlintensität  $I_\lambda$ . Zur Bestimmung des aktuellen Rauchvolumenstroms  $\dot{V}_e$  erfolgt synchron der Transmissionsmessung eine Temperaturbestimmung in unmittelbarer Nähe zur Rauchmesseinheit. [147, 149]

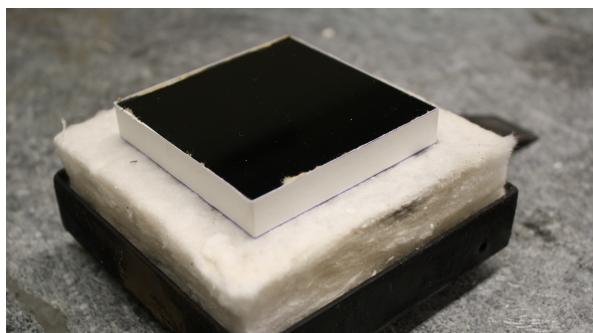
## **B Experimentelle Untersuchungen in Cone Calorimetern**

Ausführungen, Daten und Ergebnisse der Abschnitte 3.2, 3.3 und 3.4 sowie des Kapitels 4 werden durch nachfolgende Ausführungen ergänzt.

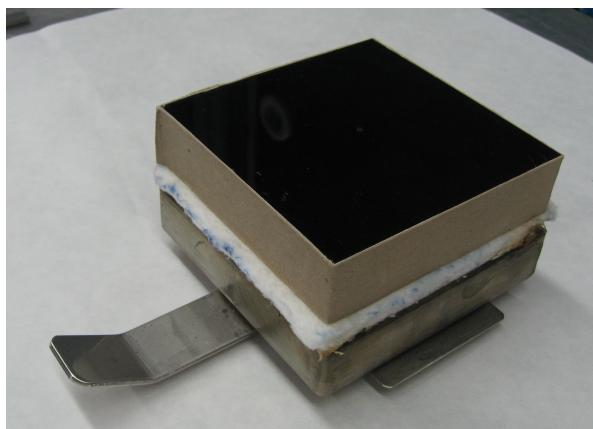
### **B.1 Bilder von Probenmaterialien**



**Abb. B.1:** Probekörper:  
**Spanholz**  
*Charge:* Span03  
Perspektivansicht  
Maße:  $B \times L \times H$   
100 mm  $\times$  100 mm  $\times$  16 mm



**Abb. B.2:** Probekörper:  
**Polymethylmethacrylat  
(PMMA)**  
*Charge:* PMMA02  
Perspektivansicht  
Maße:  $B \times L \times H$   
70,9 mm  $\times$  70,9 mm  $\times$  12 mm



**Abb. B.3:** Probekörper:  
**Polymethylmethacrylat  
(PMMA)**  
*Charge:* PMMA05  
Perspektivansicht  
Maße:  $B \times L \times H$   
100 mm  $\times$  100 mm  $\times$  20 mm



**Abb. B.4:** Entzündbare Flüssigkeit in Probenhalter:  
**n-Heptan**  
Charge: Heptan03  
Perspektivansicht  
50 g in 50 g *Aqua dest.*

## B.2 Beobachtungen

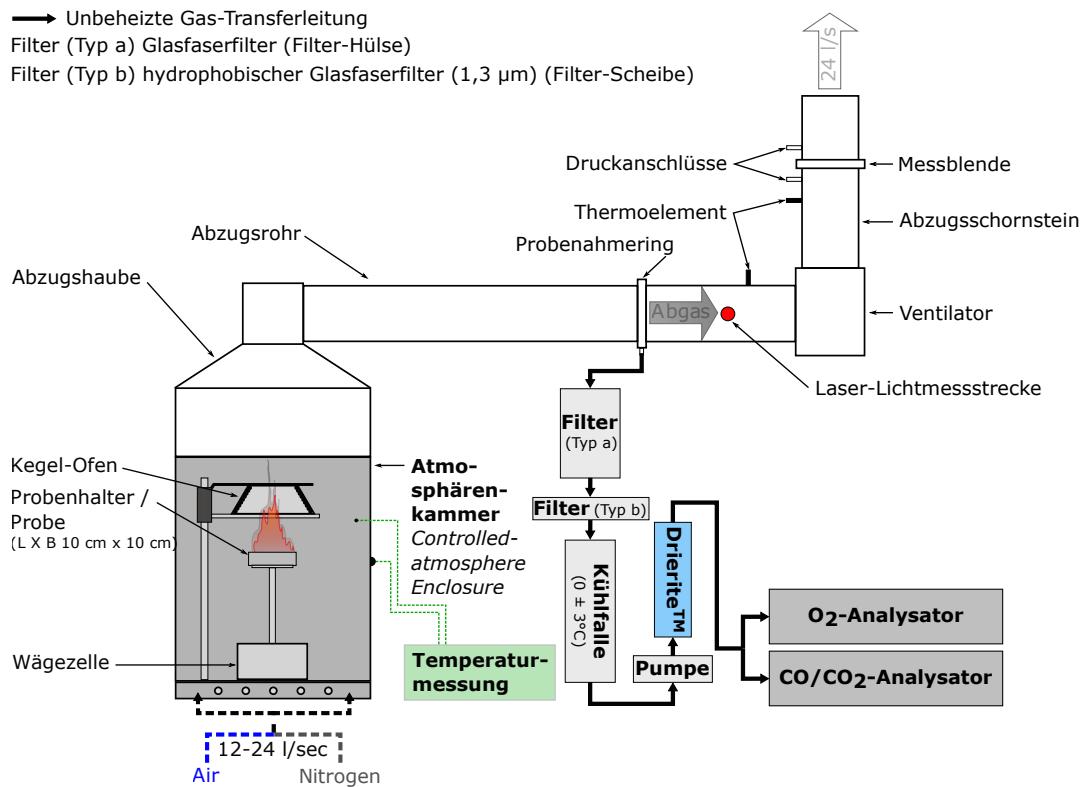


**Abb. B.5:** PMMA-Brand bei 20,95 Vol.%O<sub>2</sub>:  
Flammenbild (Referenz)



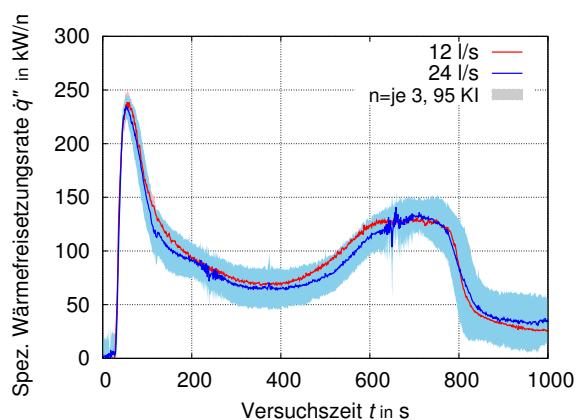
**Abb. B.6:** PMMA-Brand bei 15 Vol.%O<sub>2</sub>:  
Bläulich abgehobenes, transparentes Flammenbild  
Engl.: *Lifted flames*

### B.3 Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter



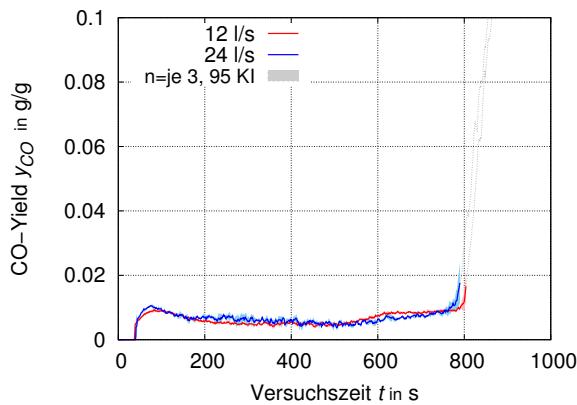
**Abb. B.7:** Schematische Darstellung des Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter: Atmospärenkammer mit Verbindung zur Abzugshabe des Cone Calorimeters und Installationen stromabwärts

#### B.3.1 Experimentelle Daten



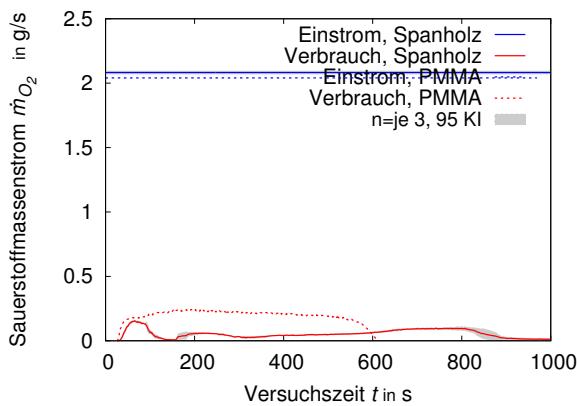
**Abb. B.8:** Einfluss des Frischgasvolumenstroms auf den Brand von Spanholz: 12 l/s vs. 24 l/s Frischgasvolumenstrom bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und 18 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration

hier:  
Wärmefreisetzungsrat

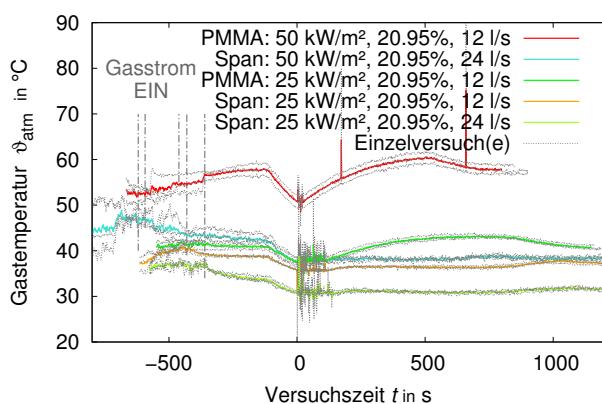


**Abb. B.9:** Einfluss des Frischgas-Volumenstroms auf den Brand von Spanholz: 12 l/s vs. 24 l/s Frischgasvolumenstrom bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und 18 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration

hier:  
Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil

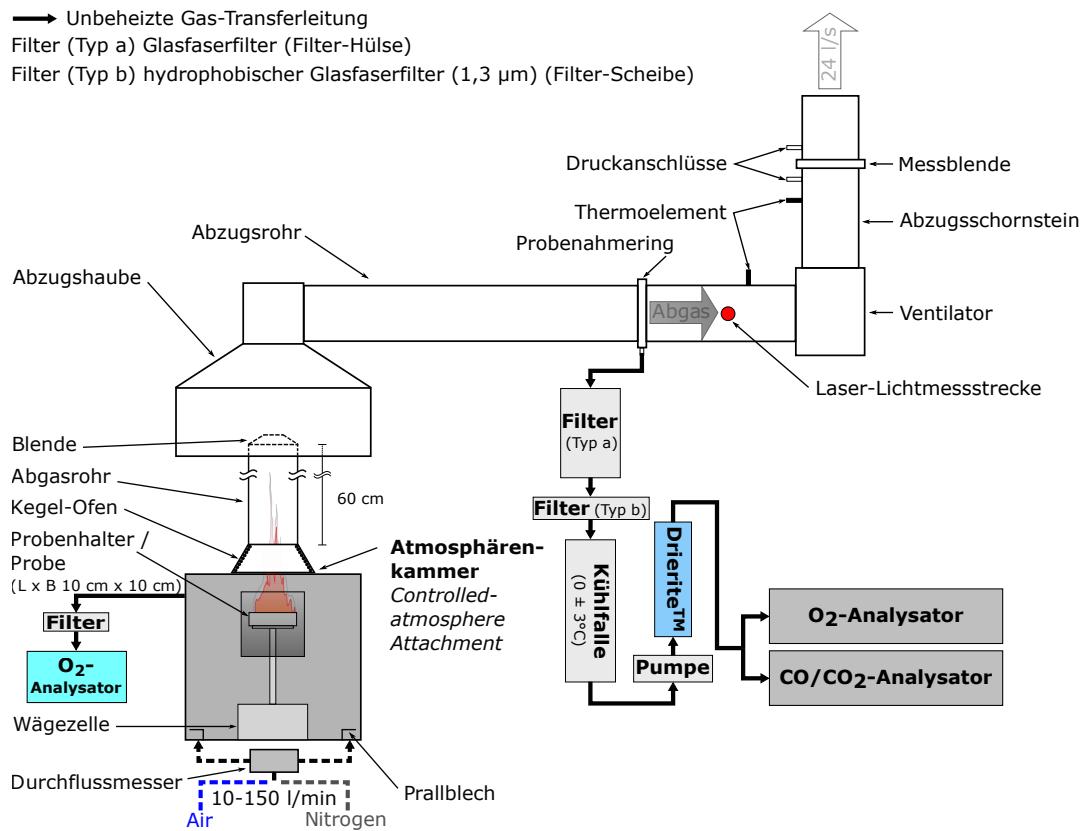


**Abb. B.10:** Verläufe des Frischgas-Sauerstoffmasseneinstroms und Sauerstoffmassenverbrauchs für Versuche mit Spanholz und PMMA bei 15 Vol.% Frischgas-Sauerstoffvolumenkonzentration und 12 l/s Frischgas-Volumenstrom im *Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter*



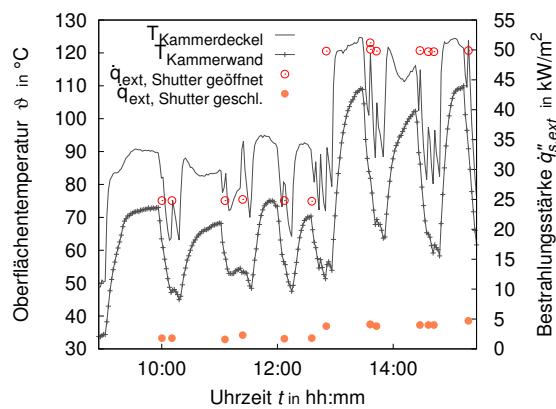
**Abb. B.11:** Verläufe der Gastemperatur in der Closed-CACC-Atmosphärenkammer während Spanholz- und PMMA-Versuchen mit  $25 \text{ kW/m}^2$  bzw.  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke

## B.4 Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

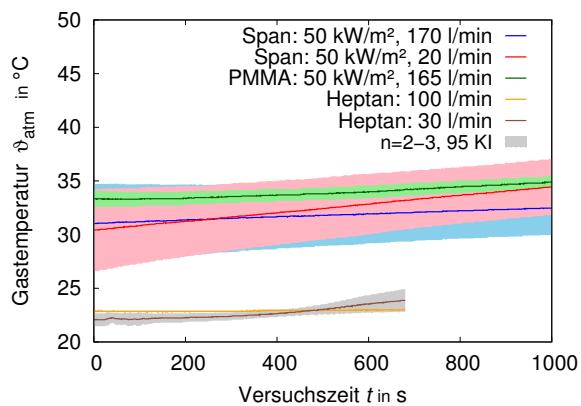


**Abb. B.12:** Schematische Darstellung des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter: Atmosphärenkammer mit offener Verbindung zur Abzugshaube des Cone Calorimeter

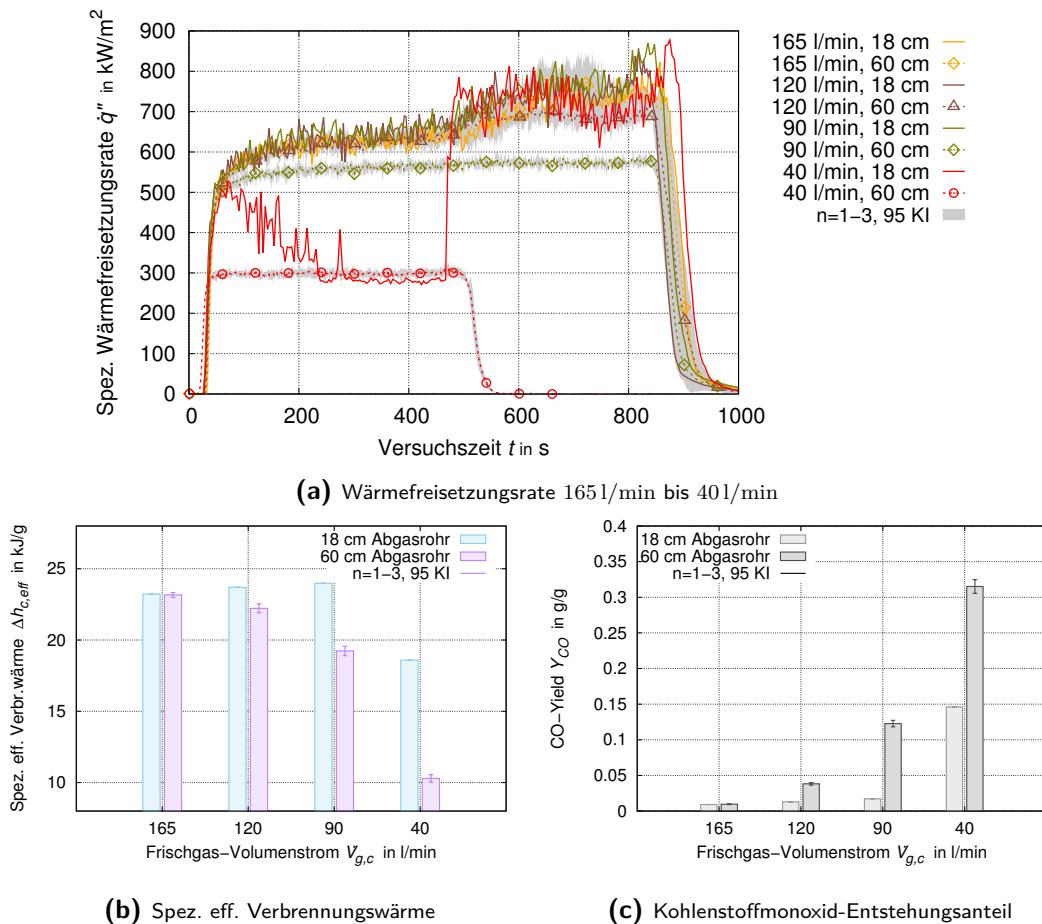
### B.4.1 Experimentelle Daten



**Abb. B.13:** Verläufe der Kammerbauteil-Temperaturen und Strahlungswärmestromdichte eines Versuchstages; gemessene Strahlungsstromdichte im Bereich der Probenoberfläche

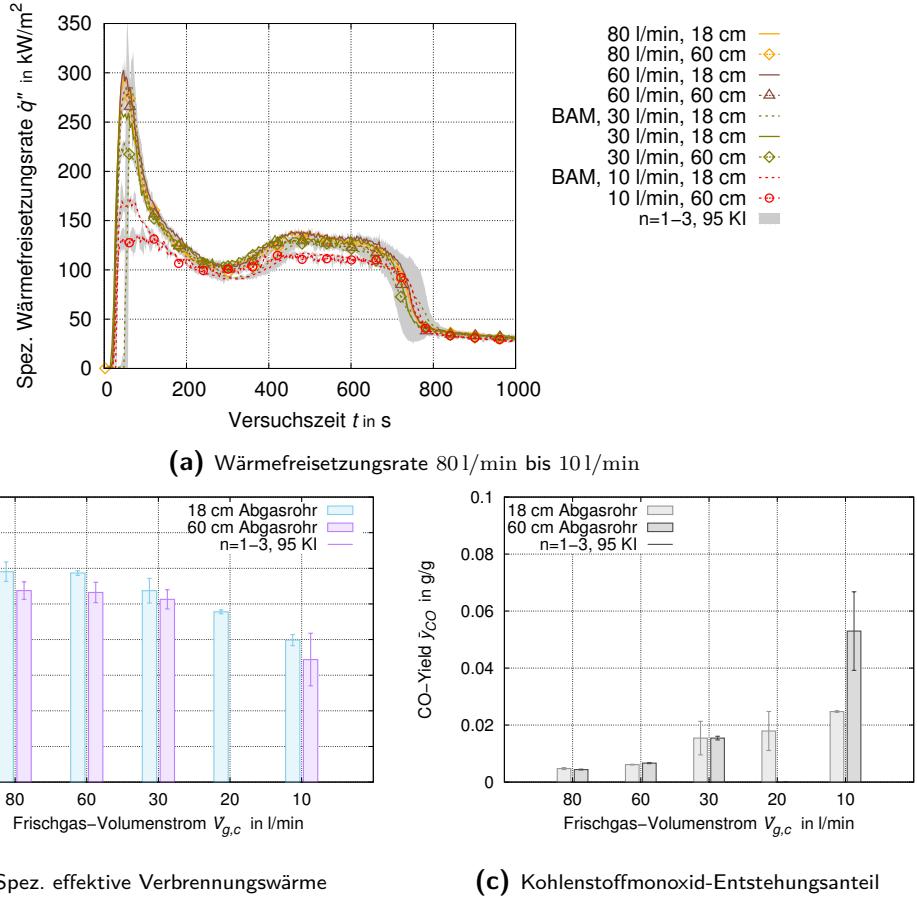


**Abb. B.14:** Verläufe der Lufttemperaturen in der Open-CACC-Atmosphärenkammer während Spanholz-, PMMA- und Heptan-Bränden bei unterschiedlichen Frischgas-Volumenströmen

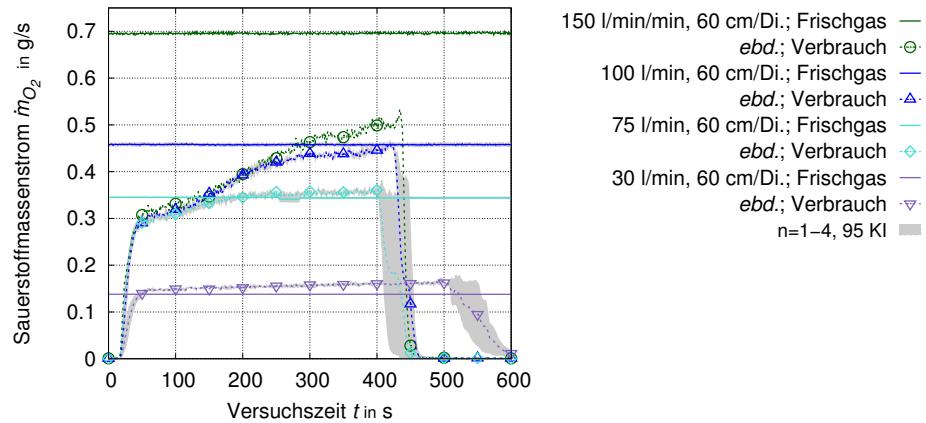


**Abb. B.15:** Einfluss der Abgasrohrlänge auf den Brand von PMMA: PMMA-Nachverbrennungen außerhalb kontrollierter Atmosphäre bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und div. Frischgas-Volumenströmen

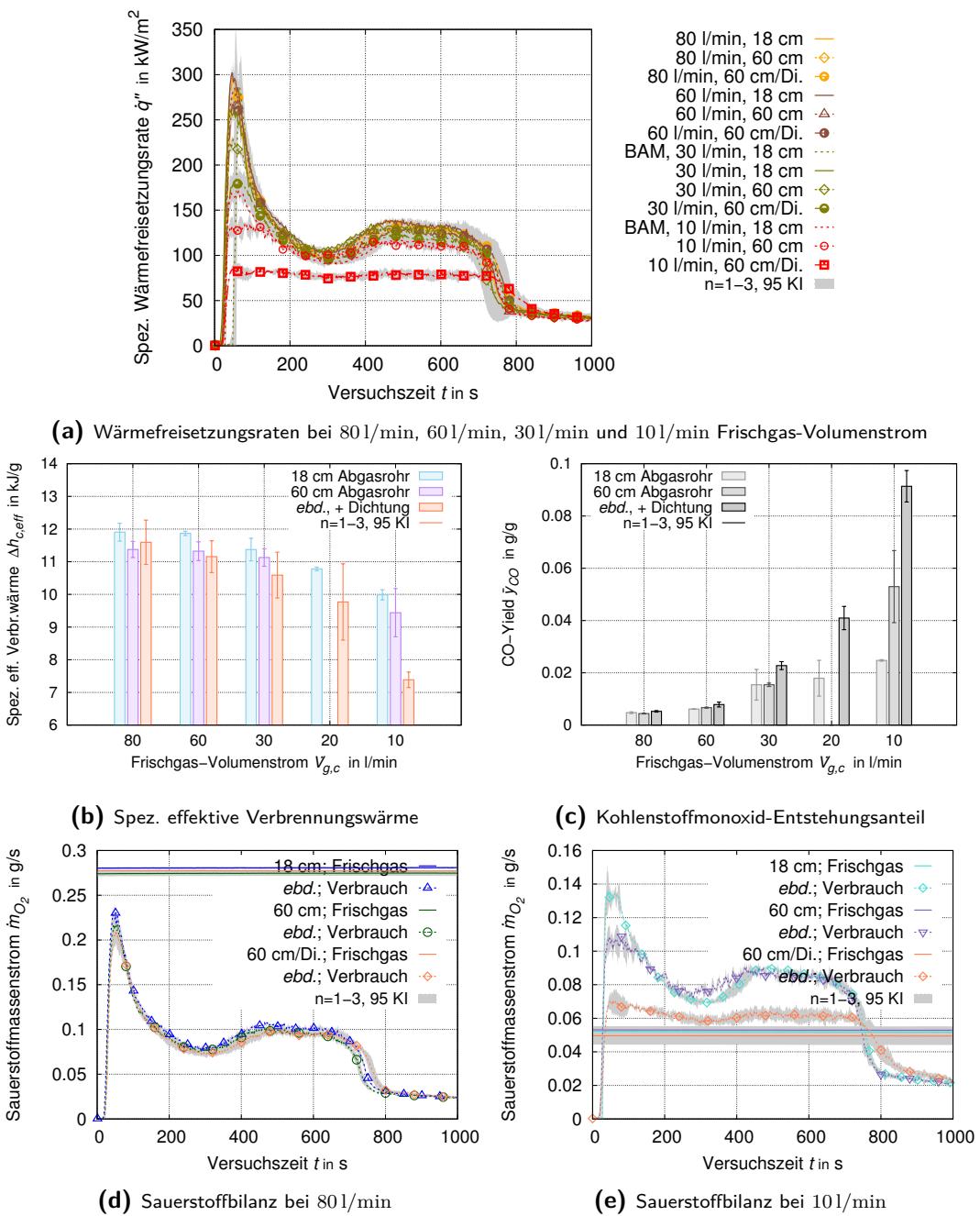
## Anhang B



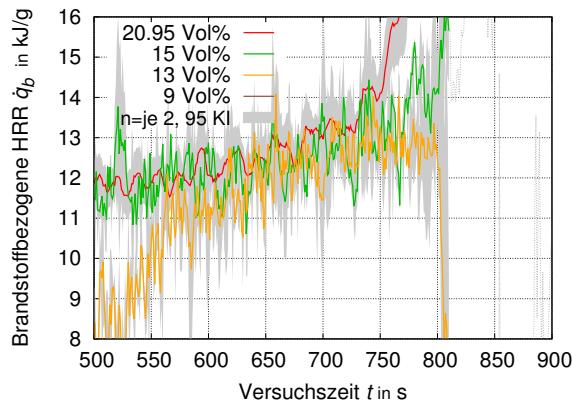
**Abb. B.16:** Einfluss der Abgasrohrlänge auf den Brand von Spanholz: Spanholz-Nachverbrennungen außerhalb kontrollierter Atmosphäre bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und div. Frischgas-Volumenströmen



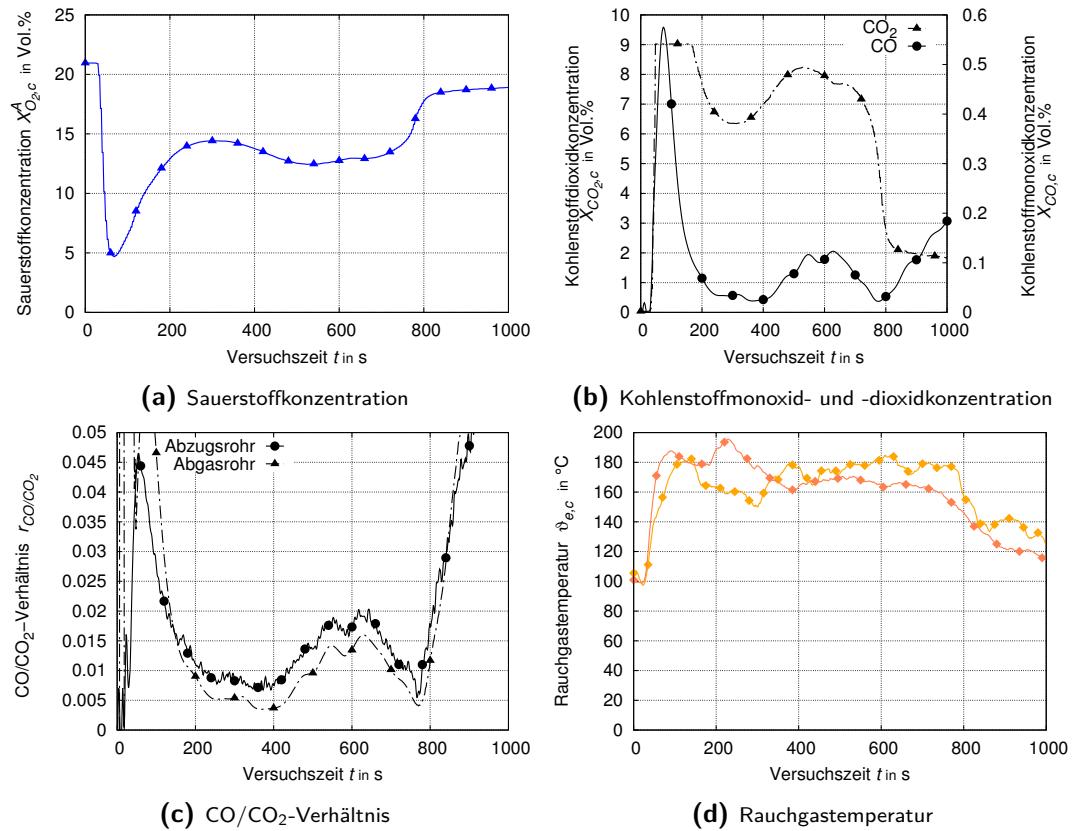
**Abb. B.17:** Verlauf des Frischgas-Sauerstoffmassenstroms und des Sauerstoffmassenverbrauchs von Heptan-Bränden bei verschiedenen Frischgas-Volumenströmen in einem Open-CACC mit 600 mm langem Abgasrohr mit Blende und abgedichteten Kammerbauteilen



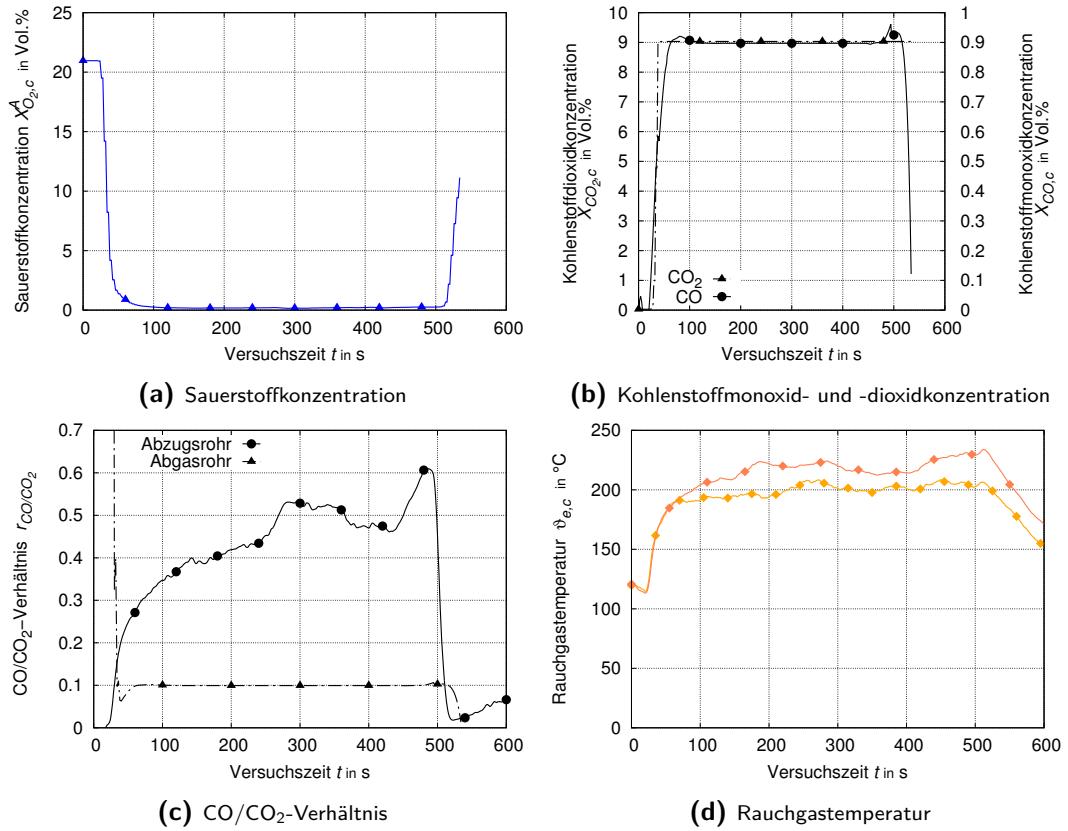
**Abb. B.18:** Einfluss der Abgasrohrlänge und Kammerabdichtung auf den Brand von Spanholz: Spanholz-Zusatz- und Nachverbrennungen außerhalb kontrollierter Atmosphäre bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke und div. Frischgas-Volumenströmen



**Abb. B.19:** Nahansicht Abb. 3.20c:  
500 s bis 900 s  
Brandstoffbezogene Wärme-  
freisetzungsraten



**Abb. B.20:** Verlauf von Messgrößen aus Messungen am Ende des Kammer-Abgasrohrs für einen Spanholz-Brand bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke,  $60 \text{l/min}$  Frischgas-Volumenstrom,  $20.95 \text{ Vol.\%}$  Sauerstoffkonzentration



**Abb. B.21:** Verlauf von Messgrößen aus Messungen am Ende des Kammer-Abgasrohrs für einen PMMA-Brand bei  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke,  $601/\text{min}$  Frischgas-Volumenstrom,  $20,95 \text{ Vol.\%}$  Sauerstoffkonzentration

## C Kommentierte Bibliografie zur Controlled-atmosphere Cone Calorimetry

Ergänzend zu Abschnitt 2.2.5 sind diese Arbeiten zur Controlled-atmosphere Cone Calorimetry, Versuchsparameter und Ergebnisse literaturbekannt.

### C.1 NIST Controlled-atmosphere Cone Calorimeter [17, 153]

Eine Weiterentwicklung des Cone Calorimeter, das für Brandversuche in reduzierter Sauerstoffvolumenkonzentration um eine die Reaktionszone umschließende Atmosphärenkammer ergänzt wurde, hatte BABRAUSKAS [17] bald nach der Entwicklung des Cone Calorimeter am U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST) umgesetzt (NIST-CACC; Abb. 2.8).

Die Kammer hatte eine Kantenlänge von ca. 50 cm, umschloss ein Volumen von ca. 150 l, war aus temperaturbeständigen Glaselementen (Pyrex<sup>TM</sup>) gefertigt, umfasste Probenhalter und Heizelement vollständig und war mit der Abzugshaube dichtschließend verbunden. Sie bildete mit der Haube eine geschlossene Apparatur. Diese Konfiguration wird zur begrifflichen Abgrenzung zu Apparaturen, die nicht gegen die Abzugshaube abdichten, im Weiteren als „Geschlossenes/Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter“ bezeichnet (Abb. B.7). Die Kosten des Umbaus beliefen sich auf ca. das Doppelte des Anschaffungspreises für ein Standard-Cone Calorimeter [17, S. 38]. Bei einem Mindest-Gesamtgasvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{gas}} = \dot{V}_e$  von 71/s (420 l/min) wurde der Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil mittels anteiliger Zugabe von Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid auf 21,0 Vol.% bis 13,8 Vol.% Sauerstoffanteil so eingestellt, dass flammende Verbrennung stattfand.

**Tab. C.1:** Aufbau, Parameter und Ergebnisse des NIST Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

CACC	$X_{O_2,a}$	$\dot{V}_a$	$\dot{V}_e$	$\phi_{\max}$	$y_{CO,\max}$	Kommentar
Closed	21-14 %	71/s	71/s	0,29	0,013 g/g	flammende Verbrennung; N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>

Das maximale Äquivalenzverhältnis der Versuche ergab sich zu  $\phi = 0,29$  für PMMA [153, Tab. 1]. Der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil (CO-Yield) errechnete sich als arithmetischer Mittelwert des Zeitraums flammender Verbrennung für PMMA zu  $\bar{y}_{CO} \approx 0,005 \text{ g/g}$  bis  $0,013 \text{ g/g}$  in Tabellenangaben [153, Tab. 1] – eine Steigerung um das 2,5-Fache, aber dennoch eine Größenordnung kleiner als der Vergleichswert  $y_{CO,uv} \approx 0,2 \text{ g/g}$  (BEYLER [81], Abb. 2.5; MULHOLLAND [111, 112], vgl. Abschn. 2.2.1.2). Zudem korrelierten die maximalen Entstehungsanteile nicht mit großen Äquivalenzverhältnissen. Es waren zwar signifikante Effekte des Sauerstoff-Volumenanteiles auf Zündzeitpunkte und maximale Massenverlust- bzw. Wärme-freisetzungsraten feststellbar (verzögterer Brandverlauf in Zeitreihendiagramme) [153, Fig. 3a/Fig. 3b]. Aber insgesamt enttäuschten die Ergebnisse die Erwartungen an die einzige Versuchsserie: MULHOLLAND schlussfolgerte, dass die CO-Freisetzung in redu-

zierter Sauerstoffvolumenkonzentration im Controlled-atmosphere Cone Calorimeter maßgeblich von der Flammtemperatur, nicht jedoch durch unterstöchiometrische Brandbedingungen gesteuert wird [153]. Unterschiedliche Flammtemperaturen ergeben sich durch veränderte Wärmekapazitäten der mit N<sub>2</sub>- bzw. CO<sub>2</sub>-angereicherten Verbrennungsatmosphäre. Der Ansatz des NIST Controlled-atmosphere Cone Calorimeter fand keine weitere Beachtung.

## C.2 DOW Controlled-atmosphere Cone Calorimeter [214, 215]

PETRELLA und CHRISTY nutzten im Fire Science Technology Center der (U.S.) Dow Chemical Company eine Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter-Konfiguration, die der Instrumentenhersteller Dark Star Research Ltd. aus Park Lane, UK in Anlehnung an das NIST-CACC konstruiert hatte. Als apparatechnische Unterschiede wurde eine wassergekühlte Atmosphärenkammer mit 1501 Volumen aus Edelstahl statt aus Pyrex™-Glas [214, S. 312] gefertigt.

**Tab. C.2:** Aufbau, Parameter und Ergebnisse des DOW Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

CACC	X <sub>O<sub>2</sub>,a</sub>	dot{V} <sub>a</sub>	dot{V} <sub>e</sub>	ϕ <sub>max</sub>	y <sub>CO,max</sub>	Kommentar
Closed	20,9 %	91/s	91/s	0,199 <sup>a</sup>	0,017 g/g <sup>b</sup>	flammende Verbrennung; N <sub>2</sub>
	18,0 %	151/s	151/s		0,024 g/g <sup>c</sup>	
	15,3 %	241/s	241/s		0,039 g/g <sup>d</sup>	

<sup>a</sup> für 91/s <sup>b</sup> 20,9 Vol.%O<sub>2</sub> <sup>c</sup> 18,0 Vol.%O<sub>2</sub> <sup>d</sup> 15,3 Vol.%O<sub>2</sub>

In systematisch kombinierten Versuchen mit Frischgas-Volumenströmen  $\dot{V}_a = 241/\text{s}$ ,  $151/\text{s}$ ,  $91/\text{s}$  und durch Stickstoffzugabe reduzierte Frischgas-Sauerstoffkonzentrationen  $X_{O_2,a} = 20,9 \text{ Vol.\%}$ ,  $18,0 \text{ Vol.\%}$ ,  $15,3 \text{ Vol.\%}$  ergaben sich für das Probenmaterial PMMA keine messbaren Effekte auf interessierende Brandkenngrößen durch unterschiedliche Volumenströme  $\dot{V}_a$ . Der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil stieg mit abnehmendem Sauerstoffvolumenanteil von  $y_{CO} = 0,017 \text{ g/g}$  (20,9 Vol.% O<sub>2</sub>) über  $y_{CO} = 0,024 \text{ g/g}$  (18,0 Vol.% O<sub>2</sub>) auf  $y_{CO} = 0,039 \text{ g/g}$  (15,3 Vol.% O<sub>2</sub>) (vgl. Zeitreihendaten und tabellarische Angaben in [215, Tab. 1 und Fig. 9]). Die Maxima der Massenverlust- und Wärmefreisetzungsraten nahmen mit reduziertem Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil ab und waren hin zu späteren Zeitpunkten verschoben [215, Fig. 4].

## C.3 NASA Controlled-atmosphere Cone Calorimeter [216–224]

An der White Sands Test Facility des NASA Johnson Space Center in Las Cruces, New Mexiko haben HSHIEH und BEESON nach einem standardisierten NASA Test-Protokoll materialspezifische Kenngrößen von Bränden unter Sauerstoffkonzentrationen von bis zu 30 Vol.% O<sub>2</sub> in einem Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter ermittelt und umfangreich berichtet. Die Materialauswahl und Brandbedingungen sind für Raumfahrtanwendungen relevant. Diese Ergebnisse werden in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

## C.4 CSIRO Controlled-atmosphere Cone Calorimeter [225–230]

Eine Eigenbauvariante eines Closed Controlled-atmosphere Cone Calorimeter realisierte LEONARD am CSIRO Fire Science and Technology Lab in Victoria, Australien. Vorhandene und abgedichtete Schutzscheiben und der Rahmen des von Stanton Redcroft gefertigten Standard-Cone Calorimeter bildeten eine integrierte Atmosphärenkammer. Die Abmessungen sind nicht bekannt. Ein System zur Gasversorgung wurde ergänzt. Die *Blow Through*-Anordnung des Ventilators ist das wesentliche Unterscheidungsmerkmal zu anderen CACC-Varianten. Es erfordert umfangreiche Druckmess- und -Regeltechnik. Die technische Ausrüstung ermöglichte Gasvolumenströme bis zu  $\dot{V}_{\text{gas}} = \dot{V}_e = 301/\text{s}$  [228, S. 144].

Für Frischgas-Sauerstoffkonzentrationen von  $X_{O_2,a} = 21 \text{ Vol.\%}$ ,  $15 \text{ Vol.\%}$  und  $10 \text{ Vol.\%}$  berichtete LUO [225] über Einflüsse auf das Zündverhalten und den Zündzeitpunkt. Daten zur Brandrauchfreisetzung und -zusammensetzung wurden nicht berichtet. Die Apparatur wurde vornehmlich zur Gewinnung von Validierungsdaten für die numerische Simulation von Pyrolysevorgängen genutzt [228, 229]. DOWLING [227] gab für o. g. Sauerstoffkonzentrationen und bei einem Gasvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{gas}} = 241/\text{s}$  Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteile im Bereich von  $y_{CO} = 0,004 \text{ g/g}$  bis  $0,02 \text{ g/g}$  für Sperrholz (engl.: *Plywood*) in Zeitreichendiagrammen und Tabellen an [227, Fig. 9/Tab. 3].

**Tab. C.3:** Aufbau, Parameter und Ergebnisse des CSIRO Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

CACC	$X_{O_2,a}$	$\dot{V}_a$	$\dot{V}_e$	$\phi_{\max}$	$y_{CO,\max}$	Kommentar
Closed	21 %	241/s	241/s	k. A.	0,02 g/g <sup>a,b</sup>	flammende und nicht-flammende Verbrennung; N <sub>2</sub>
	18 %					
	15 %					
	10 %					

<sup>a</sup> [227, Abb./Fig. 9]   <sup>b</sup> Mittelwert  $\bar{y}_{CO} = 0,004 \text{ g/g}$  (18 Vol.% O<sub>2</sub>);  $0,006 \text{ g/g}$  (21 Vol.% O<sub>2</sub>)

## C.5 IBMB Cone-Kammer [231]

An der Technischen Universität (TU) Braunschweig (IBMB) nutzte WILL die Infrastruktur des Cone Calorimeter, um eine *Cone-Kammer* für Brandversuche in kontrolliertem Zuluft-Volumenstrom zu entwickeln. Die Cone-Kammer umschloss mit 130 l Volumen [231, S. B-13] das Standard-Heizelement und den -Probenhalter vollständig. Die Abzugshaube des Cone Calorimeter und die Standard-Gasmessstrecke wurden nicht zur Messung, sondern in offener Verbindung zur Abfuhr des Brandrauchs genutzt. Massenstrommessung und kontinuierliche Gasprobenentnahme bzw. -analyse erfolgte an einer Messstelle in einem auf der Kammer installierten vertikalen Rauchgasrohr ca. 1 m oberhalb des Heizelements. Dieser Aufbau erlaubte vergleichsweise geringe Frischgas-Volumenströme  $\dot{V}_{a,c}$  (vgl. NIST-CACC: mind 420 l/min). Der Kammer wurde Druckluft in  $\dot{V}_{\text{air}} = 25 \text{ l/min}$  bis  $400 \text{ l/min}$  zugeführt. Eine Reduzierung der Frischgas-Sauerstoffkonzentration erfolgte nicht.

**Tab. C.4:** Aufbau, Parameter und Ergebnisse des IBMB Cone-Kammer

CACC	$X_{O_2,a}$	$\dot{V}_a$	$\dot{V}_e$	$\phi_{\max}$	$y_{CO,\max}$	Kommentar
Kammer	21 %	0,4 l/s bis 6,5 l/s	k. A.	k. A.	0,17 g/g <sup>a</sup>	diverse Volumenströme in der angegebenen Spanne

<sup>a</sup> [231, Diagramm B.38] für PE-Granulat

In Zeitreihendaten zur Wärmefreisetzungsraten von Versuchen mit systematisch varierten Frischluft-Volumenströmen zeigten Polyethylen (PE)-Granulat und Glykol Effekte unvollständiger Verbrennung ab Frischluftströmen von 50 l/min und weniger bei einer Bestrahlungsstärke von 40 kW/m<sup>2</sup> [231, Diagramm B.16 und B.17]. Für den Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil ergab sich ohne Angabe der Berechnung ein Anstieg ab  $\phi \approx 1$  und ein maximaler Wert von  $y_{CO} \approx 0,17 \text{ g/g}$  für  $\phi \approx 2$  [231, Übersicht E.15 und Diagramm E.96]. Die Werte zum CO-Yield aus der Cone-Kammer korrelierten gut mit den von WILL berichteten Ergebnissen aus Raumbrandversuchen. [231] Sie entsprechen auch den Ergebnissen, die BEYLER veröffentlichte (vgl. Abb. 2.5, [79–81]).

## C.6 NIST 2012 Controlled-atmosphere Cone Calorimeter [20]

Als Teil einer umfangreichen Vergleichsstudie über die Eignung dreier gängiger Brandmodelle zur Untersuchung von Rauchgastoxizität rekonstruierte MARSH am U.S. National Institute of Standards and Technology im Jahr 2012 das ursprüngliche NIST Controlled-atmosphere Cone Calorimeter von BABRAUSKAS [17].

Dieses Mal aus einer Aluminiumprofil-Polycarbonatflächen-Konstruktion gefertigt, umfasste die 120 l-Atmosphärenkammer das Cone-Heizelement, den Probenhalter, die Wägezelle, und zusätzliche Infrastruktur wie Zündfunkengeber und Wärmeschutzbende vollständig und war mit der Abzugshaube dichtschließend verbunden. Die Gasversorgung wurde aus einem Flüssigstickstofftank und mit Labor-Druckluft im Überdruckverfahren realisiert. Der Gaseinstrom erfolgte durch Bohrlöcher in einem vierseitigen Rahmen am Boden der Atmosphärenkammer. Die Gasversorgung war für einen maximalen Frischgas-Volumenstrom von  $\dot{V}_{a,c} = 25 \text{ l/s}$  ausgelegt und wurde in zwei Einstellungen zu 12,5 l/s bzw. 25 l/s genutzt. Der Frischgasstrom wurden auf den jeweils analog gewählten Abzugsvolumenstrom  $\dot{V}_e$  abgestimmt. Durch Zugabe von Stickstoff wurden Frischgas-Sauerstoffkonzentrationen von  $X_{O_2} = 21 \text{ Vol.\%}$ ; 18 Vol.\%; 16 Vol.\%; 14 Vol.\% realisiert. Als thermische Belastungsniveaus wurden Strahlungswärmestromdichten  $q'_{s,\text{ext}} = 25 \text{ kW/m}^2$ ; 50 kW/m<sup>2</sup> gewählt.

Der Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteil stieg für Sofa-Materialien mit abnehmender Frischgas-Sauerstoffkonzentration von  $y_{CO} = 0,027 \text{ g/g}$  (21 Vol.\% O<sub>2</sub>) über  $y_{CO} = 0,035 \text{ g/g}$  (18,0 Vol.\% O<sub>2</sub>) auf  $y_{CO} = 0,044 \text{ g/g}$  (16 Vol.\% O<sub>2</sub>) materialspezifisch an (vgl. tabellarische Angaben und grafische Darstellung in [20, Tab. 8/Fig. 5]). Er zeigt damit eine systematische Abhängigkeit und einen 1,6-fachen Anstieg. Allerdings liegt er in ihrer maximalen Ausprägung dennoch bei lediglich einem Viertel

**Tab. C.5:** Aufbau, Parameter und Ergebnisse des NIST 2012 Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

CACC	$X_{O_2,a}$	$\dot{V}_a$	$\dot{V}_e$	$\phi_{\max}$	$y_{CO,\max}$	Kommentar
Closed	21 %	25 l/s	jeweils	k. A.	0,027 g/g <sup>b</sup>	i.d.R. flammende
	18 %	12,5 l/s	analog		0,035 g/g <sup>c</sup>	Verbrennung; N <sub>2</sub>
	16 %		$\dot{V}_{gas}$		0,044 g/g <sup>d</sup>	
	14 %					

<sup>a</sup> Werte exemplarisch für Sofa-Materialien aus [20, Tab. 8] <sup>b</sup> 21 Vol.%O<sub>2</sub> <sup>c</sup> 18 Vol.%O<sub>2</sub> <sup>d</sup> 16 Vol.%O<sub>2</sub>

des erwarteten Vergleichswert von  $y_{CO,uv} \approx 0,2 \text{ g/g}$  für realmaßstäbliche Versuche (BEYLER [81], Abb. 2.5; MULHOLLAND [111, 112]).

Ein Effekt durch unterschiedliche Frischgas-Volumenströmen zeigt sich in MARSHs Ergebnissen inkonsistent und unerwartet: CO-Entstehungsanteile aus Versuchen mit 12,5 l/s sind gegenüber jenen aus Versuchen mit 25 l/s Frischgas-Volumenstrom geringer. Erwartbar sind steigende Werte bei zunehmend unvollständiger/unterventilierter Verbrennung. MARSH deutete diese Beobachtungen mit den Folgen geringeren Abzugsvolumenstroms, nämlich

- längeren Verweilzeiten der reaktiven Gase in der Nähe temperierter Oberflächen des Heizelements und damit einhergehender Oxidation,
- stetiger(er) Verbrennung und
- geringerer Kühlung, und dadurch geringer ausgeprägten Quenchings der Gasphasenreaktion.

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Entstehungsanteile anderer Brandgase (CO<sub>2</sub>, HCN, etc.) vom Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil berichtet MARSH erwartbare Anstiege. Die Reduzierung des Frischgas-Volumenstroms führt auch bei anderen Brandgasen zu tendenziell niedrigeren Entstehungsanteilen. Dies ist erneut unerwartet.

Aus dem Vergleich mit Ergebnissen aus realmaßstäblichen Versuchen [154, 155] identischer Brandstoffe schlussfolgerten MARSH und GANN [156], dass ein Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

„the more promising physical fire model to use for obtaining input data fire hazard and risk analysis“ <sup>1</sup>

für die Repräsentanz von brandlastgesteuerten Entwicklungsbränden wie auch für ventilationsgesteuerte Vollbrand-Phasen sei. Dies auch obwohl hinsichtlich des CO-Yields lediglich 25 % der in Vollbrand-Situationen im realen Maßstab zu erwartenden Werte erreicht werden. Als vielversprechend wird der Controlled-atmosphere Cone Calorimeter-Ansatz in MARSH/GANNS Arbeiten insbesondere im Vergleich zum Steady-State-Tube Furnace, zum U.S. Radiant Panel-Test und zur Rauchdichtheitkammer erachtet. [156–161].

<sup>1</sup> [156, S. xi bzw. S. 32]; ähnlich in [157, Abstract]: „[...] the yields from the modified cone calorimeter were the most promising, but still imperfect, match to the room fire yields.“

## C.7 FTT Controlled-atmosphere Attachment [162–165]

Das Unternehmen Fire Testing Technology Ltd. (FTT) mit Sitz in West Sussex, Vereinigtes Königreich fertigte in frühen 1990er Jahren eine freistehende Atmosphärenkammer (engl.: *Controlled-atmosphere Attachment*; Abb. 2.9) als Ergänzung zu kommerziellen Cone Calorimeter-Angeboten. Initiator der Konstruktionsarbeiten und des Baus war ein Forschungsprojekt unter Leitung von MIKKOLA am Technischen Forschungszentrum VTT (finn: *Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus*) [162, 166].

Die Atmosphärenkammer mit ca. 40 cm Kantenlänge (Volumen: 65 l) war aus Edelstahlblech gefertigt. Sie umschloss den Probenhalter mit Probe, eine wassergekühlte Wägezelle, die Standard-Wärmeschutzblende (eng.: *Shutter*), und den Zündfunkengeber. Das Cone-Heizelement war außerhalb und auf der Atmosphärenkammer montiert. MIKKOLA nutzte eine Abgasrohr (nicht näher spezifizierte Länge und Durchmesser; [162, S. 49]), um den Rückstrom von Laborluft in die Kammer zu verhindern [162]. Abgasrohr oder Atmosphärenkammer waren *nicht* dichtschließend mit der Abzugshaube des Cone Calorimeter verbunden. Zur begrifflichen Abgrenzung zu Apparaturen, die gegen die Haube abdichten, wird dieser Aufbau im Weiteren als „*Offenes/Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter*“ bezeichnet (Abb. 2.9 und Abb. B.12). Die Gasversorgung der Atmosphärenkammer wurde durch ein in einer Mischkammer vorgemischtes Gemisch aus Stickstoff und (Druck-)Luft impulsarm durch zwei Rohreinführungen am Boden der Atmosphärenkammer realisiert. Der Frischgasvolumenstrom konnte zwischen  $\dot{V}_{\text{gas,c}} = 1,51/\text{s}$  und  $81/\text{s}$  ( $40\text{-}480\text{l/min}$ ) reguliert werden [162]. Die Einstellung zum Abzugsvolumenstrom des Cone Calorimeter wurde nicht erwähnt (Ann.: Standard-Einstellung  $\dot{V}_e = 241/\text{s}$ ).

**Tab. C.6:** Aufbau, Parameter und Ergebnisse des VTT Controlled-atmosphere Cone Calorimeter

CACC	$X_{O_2,a}$	$\dot{V}_a$	$\dot{V}_e$	$\phi_{\max}$	$y_{CO,\max}$	Kommentar
Open	21 %	31/s	241/s	1,8 <sup>a</sup>	0,025 g/g	teils Erlöschen während Versuch, ggf. Nachverbrennung; $y_{CO,\max} = 0,105 \text{ g/g}^b$
	15 %				0,023 g/g	
	21 %				0,012 g/g	
	15 %				0,017 g/g	

<sup>a</sup> siehe [163] <sup>b</sup> für EPS-Material unter 15 Vol.%O<sub>2</sub>

Für Frischgas-Volumenströme von 31/s und 61/s) sowie für Frischgas-Sauerstoffkonzentrationen 21 Vol.% und 18 Vol.%) berichtete MIKKOLA tabellarische Messwerte zu Zündzeitpunkten, Mittelwerten der Wärmefreisetzung, spezifische Rauchextinktionsflächen, CO<sub>2</sub>/CO-Verhältnisse und Kohlenstoffmonoxid-Entstehungsanteilen. Für Spanholz-Proben ist ein Einfluss des Sauerstoffvolumenanteils auf den Verlauf der Wärmefreisetzung ähnlich der Beobachtung von MULHOLLAND [153] festzustellen: Ein charakteristischer zweiter Maximalwert ist hin zu späteren Zeitpunkten verschoben. Für  $X_{O_2} = 15 \text{ Vol.\%O}_2$  wird die maximale Wärmefreisetzungsr率 zu diesem zweiten Maximalwert höher ausgegeben als unter atmosphärischem Sauerstoffvolumenanteil. Der CO-Yield reagiert gering bis inkonsistent auf unterschiedliche Sauerstoffvolumenanteile (engl.: *Vitiation*), jedoch signifikant auf Variation des Gasvolu-

menstromes (engl.: *Ventilation*). Auch in MIKKOLAS Ergebnissen bleibt der CO-Yield mindestens um die Hälfte hinter dem Vergleichswert von  $y_{CO,uv} \approx 0,2 \text{ g/g}$  zurück (BEYLER [81], Abb. 2.5; MULHOLLAND [111, 112]).

HIETANIEMI berichtet von Flammenerscheinungen oberhalb des Kammer-Abgasrohrs<sup>2</sup>, die er als Verbrennungen außerhalb der eingestellten Atmosphäre interpretierte. Er schlug eine rechnerische Berücksichtigung zumindest durch die Angabe des effektiven Äquivalenzverhältnisses  $\phi_{\text{eff}}$  vor. HULL, der eine umfangreiche Literaturstudie über genutzte Brandmodelle verfasste [129, 132], begründet anhand dieser Beobachtungen die Nicht-Eignung des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter für die labormäßigliche Bestimmung materialspezifischer Toxizitätspotenziale. Dennoch realisierte die Mehrzahl der seit 2010 berichteten Arbeiten ein Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter auf Basis des FTT Controlled-atmosphere Attachment. Laut Herstellerangaben wurden seit 1993 rund 30 Exemplare weltweit an Kunden geliefert [166].

Einige Arbeiten berichteten über Modifikationen und setzten sich mit Fragen auseinander, die aus HIETANIEMIS Beobachtung folgten. Dazu im Folgenden:

### C.7.1 SwRI – Southwest Research Institute®; Vereinigte Staaten von Amerika

Eine Gruppe um JANSSENS am Southwest Research Institute (SwRI) in San Antonio, Texas untersuchte nach der London-Konferenz 2008 [16] Einflüsse, die sich durch die Nutzung des FTT Controlled-atmosphere Attachment bei normalen atmosphärischen Bedingungen ergaben. Sie verglichen Zündzeitpunkt, Wärmefreisetzungsr率e und Rauchbildungsr率e unterschiedlicher Probenmaterialien im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter mit Messergebnissen aus dem Standard-Cone Calorimeter. Sie schlussfolgerten, dass die Atmosphärenkammer selbst keine signifikanten Einflüsse auf die Messung von Zündzeitpunkt und Wärme- bzw. Rauchfreisetzung im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter entfaltet [198, 232]. Zudem zeigten sie, dass durch eine Ergänzung des Controlled-atmosphere Cone Calorimeter um ein FTIR-Spektrometer ein Messaufbau realisiert werden kann, der zur Bestimmung von stofflichen Reaktionsprodukten und Toxizitätspotenzialen im Brandfall geeignet erscheint. [233]

#### Ergebnisse:

- **Kammer-Effekte:** kein signifikanter Einfluss des FTT Controlled-atmosphere Attachment auf Zündzeitpunkt, Wärmefreisetzung und Rauchfreisetzung von Proben bei 50 kW/m<sup>2</sup> bzw. 75 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke.

### C.7.2 LNE – Laboratoire National de Métrologie et d'Essais; Frankreich

Auch eine Gruppe um GUILLAUME berichtete über die Nutzung des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter auf Basis des FTT Controlled-atmosphere Attachment

---

<sup>2</sup> [163, S. 17] „[...] substantial burning occurred outside the test chamber.“ (auch: [164, S. 173])

u. a. am Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) in Paris.

MARQUIS ermittelte 2010 experimentelle Daten u. a. zur Gasfreisetzung von Balsa-holz-Verbundstoff-Bränden in Abhängigkeit von der Frischgas-Sauerstoffkonzentration der Kammeratmosphäre. Er nutzte die Daten zur Validierung numerischer Pyrolyse- und Verbrennungsmodelle [18]. Eine kritische Fehlerbetrachtung zum Versuchsaufbau erfolgte zunächst nicht. Hinsichtlich HIETANIEMIS Beobachtungen zu Nachverbrennungen wurden die Ansätze bezüglich Kammer-Abgasrohr und effektivem Äquivalenzverhältnisses angewendet [234, 235]. Für die Berechnung der verbrauchten Sauerstoffmasse ergaben sich keine Besonderheiten.

In 2013 berichteten MARQUIS/GUILLAUME umfangreich über Details des genutzten 60 cm-Abgasrohrs, stellten eine Modifizierung der Apparatur zur FTIR-Messung von Gaskonzentrationen am Endes des Kammer-Abgasrohrs vor und präsentierten Daten zu apparate-technischen Einflüssen. Darüberhinaus veröffentlichten sie auch Daten zur Abhängigkeit der Wärme- und Rauchfreisetzung von der Frischgas-Sauerstoffkonzentration (*Vitiation*) von PMMA- und Polyisocyanurat (PIR)-Bränden im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter. [168, 236]. 2014 ergänzten sie Daten zur Abhängigkeit vom Frischgas-Volumenstroms (*Ventilation*) und bestätigten damit Beobachtungen von WERREL (s. u.) hinsichtlich unterschiedlicher Mechanismen von Sauerstoff-Volumenanteil und -Strom auf Feststoff- und Gasphasenreaktionen [197].

HERMOUET berichtete 2014/2015 über die Nutzung des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter zur Ermittlung von Validierungsdaten für numerische Modelle zur Feststoffzersetzung [237–240]. Daten zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid wurden nicht als CO-Entstehungsanteil  $y_{CO}$  präsentiert.

### **Ergebnisse:**

- **Kammer-Abgasrohr:** Nachverbrennungen außerhalb des FTT Controlled-atmosphere Attachment sind signifikant, wenn reduzierte Frischgas-Sauerstoffkonzentrationen realisiert werden; das Abgasrohr muss ausreichend lang sein, um Flammen zuverlässig zu überragen, 60 cm Länge in Anlehnung an ISO 13927:2015-04 [167] erscheinen für Test-Materialien mit einer mit PMMA vergleichbaren oder geringeren Wärmefreisetzung geeignet; das Material des Abgasrohrs (z. B. Quartz-Glas oder Metall) hat keinen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis bei Bestrahlungsstärken oberhalb  $35 \text{ kW/m}^2$ , bei  $25 \text{ kW/m}^2$  kann durch das Wärmebindungsvermögen des Abgasrohrmaterials ein Wärmestrahlungseinfluss entstehen [168].
- **Abgasrohr-Messung:** Zusätzliche oder alternative Gasmessungen am Ende des Kammer-Abgasrohrs sind unter Einschränkungen realisierbar [236].
- Ein Mindest-**Frischgasvolumenstrom** von  $160 \text{ l/min}$  ist erforderlich, um bei Bestrahlungsstärken ab  $50 \text{ kW/m}^2$  für PMMA-Brände Effekte von unventiliertem Brennen zu vermeiden; ein geringerer Luft- bzw. Sauerstoffstrom wird durch die Verbrennung verbraucht, so dass sich die Sauerstoffkonzentration in der Kammer unkontrolliert verändert [197].

- Der Gasstrom in die Kammer entfaltet keine **Kühlwirkung** auf die Probe [197]
- Die **Frischgassauerstoffkonzentration** wirkt sich auf die flammende Entzündung einer Probenoberfläche aus [197]
- Die von WERREL (s. u.) berichteten Daten hinsichtlich unterschiedlichen Mechanismen von **Frischgas-Sauerstoffvolumenanteil und Frischgas-Volumenstrom** sind reproduzierbar und interpretationsfähig [197].

### C.7.3 BAM – Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung; Deutschland

Eine Gruppe um KRÜGER berichtete seit 2011 über die Nutzung des FTT Controlled-atmosphere Attachment an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin.

WERREL (Bergische Universität Wuppertal) beobachtete Nachverbrennungen oberhalb eines 18 cm langen Abgasrohrs auf der Kammer. Er zeigte, dass – unerwartet beobachteter Nachverbrennung – durch die offene Verbindung zwischen Atmosphärenkammer und Cone Calorimeter-Abzugshaube eine Unveränderlichkeitsannahme der Berechnungsgleichung für die Bestimmung der Wärmefreisetzungsraten mittels Sauerstoffverbrauchsmethode nicht mehr erfüllt war. Er schlug einen Satz erweiterter Berechnungsgleichungen und einen angepassten Versuchsablauf für die Nutzung des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter vor [19, 200, 241]. 2013 wurden bildliche und messtechnische Belege für Nachverbrennungen oberhalb/außerhalb der Atmosphärenkammer präsentiert. Messdaten und Interpretationen zu unterschiedlichen Mechanismen von Frischgas-Sauerstoffkonzentration und Frischgas-Volumenstrom auf die Bildung von Brandrauch wurden vorgetragen. [242]

#### Ergebnisse:

- **Berechnung der Wärmefreisetzungsraten:** Erweiterte Gleichungen für die Berechnung der Wärmefreisetzungsraten mittels Sauerstoffverbrauchsmethode und angepasster Versuchsablauf berücksichtigen unterschiedliche Verdünnungsverhältnisse im Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter; der berechnete Sauerstoffverbrauch  $\Delta m_{O_2}$  wird um zeitveränderliche Verdünnungsluftströme aus dem Labor  $\dot{m}_{O_2,\infty}$  korrigiert; dies wirkt sich auch auf die rechnerische Korrektur des effektiven Äquivalenzverhältnisses von HIETANIEMI aus [200, 241, 242]
- **Nachverbrennungen** sind oberhalb eines 18 cm langen Abgasrohrs beobachtbar und messbar [242]
- Frischgas-**Sauerstoffvolumenanteil und -Volumenstrom** wirken sich unterschiedlich auf die Bildung von Kohlenstoffmonoxid aus – weitere Untersuchungen sind erforderlich; aus Versuchen unter reduziertem Zuluftvolumenstrom lassen sich CO-Entstehungsanteile von bis zu  $y_{CO} = 0,16 \text{ g/g}$  feststellen [242, 243]

#### C.7.4 Lund University (Lunds Tekniska Högskola LTH); Sweden

An der LTH Lund University in Lund, Schweden nutzte eine Gruppe um VAN HEES seit 2013 das Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter, um zunächst Studien zur Wirksamkeit von Brandschutzanlagen mittels Sauerstoffreduktion (*OxyReduct*-Anlagen) im Labormaßstab durchzuführen [244–248] und später das Brandverhalten von Materialien unter sauerstoffreduzierten Brandbedingungen zu untersuchen [249–251]. Erste Studien wurden mit einem 30 cm langen Kammer-Abgasrohr durchgeführt, später kam eine 60 cm lange Variante zum Einsatz (in Anlehnung an den jeweiligen Stand der Wissenschaft [19, 168]).

##### Ergebnisse:

- **Kammer-Effekte:** kein signifikanter Einfluss des FTT Controlled-atmosphere Attachment auf den Zündzeitpunkt von PMMA-Proben bei einer Bestrahlungsstärke von 18 kW/m<sup>2</sup> bzw. 35 kW/m<sup>2</sup>.

#### C.7.5 RISE – Research Institutes of Sweden AB; Sweden

BLOMQVIST realisierte 2018 am Research Institute of Sweden (RISE; *vormals*: SP Technical Research Institute of Sweden) ein Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter gemäß dem damaligen Entwurf der ISO/TS 5660-5 [177] für eine Vergleichs- und Eignungsstudie mit dem Steady-state Tube Furnace und der Smoke Density Chamber [252, 253] (vgl. MARSH [156]). Ein 600 mm langes Kammer-Abgasrohr wurde auf das Cone-Heizelement eines FTT Controlled-atmosphere Attachment aufgesetzt (Durchmesser abweichend von ISO 13927:2015-04 [167]: 80 mm). Der Versuchsablauf wurde dem Vorschlag von WERREL [200] entlehnt. Für einen gleichbleibenden Frischgas-Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{gas}} = 1601/\text{min}$  und jeweils variiertem Frischgas-Sauerstoffkonzentrationen  $X_{O_2} = 21 \text{ Vol.\%}, 18 \text{ Vol.\%}, 15 \text{ Vol.\%}$  und  $10 \text{ Vol.\%}$  wurden in einem Versuchsprogramm mit diversen brennbaren und nicht-brennbaren Materialien diese Ergebnisse zur Beurteilung der Methode berichtet: [252]

##### Ergebnisse:

- **Kammer-Effekte:** nach einer Stabilisierungszeit von 90 s nach Probeneingabe ergaben sich 30 % längere Zündzeiten  $t_{\text{ign}}$  (ohne Angabe von Messwerten)<sup>3</sup>.
- **Nachverbrennung** oberhalb des Kammer-Abgasrohrs wurde bei Versuchen mit PMMA-Probenmaterial unter 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke und 21 Vol.% Sauerstoff beobachtet; flammende Verbrennung fand bei Versuchen mit  $X_{O_2} = 10 \text{ Vol.\%}$  O<sub>2</sub> Frischgas-Sauerstoffkonzentration ausschließlich oberhalb des Kammer-Abgasrohrs statt.

<sup>3</sup>Ein Einfluss der Atmosphärenkammer hin zu *längeren* Zündzeiten widerspricht den Erwartungen, wurde allerdings vom Autor in persönlicher Korrespondenz bestätigt [253].

- Der **Einfluss der Frischgas-Sauerstoffkonzentration** auf die CO-Bildung ist mit einem Anstieg von  $y_{CO} = 0,0023 \text{ g/g}$  in 21 Vol.%O<sub>2</sub> auf  $y_{CO} = 0,0045 \text{ g/g}$  in 15 Vol.% zwar signifikant (Verdoppelung, vgl. MULHOLLAND [153]), die Werte des CO-Entstehungsanteils blieben gegenüber dem Vergleichswert von  $y_{CO,uv} \approx 0,2 \text{ g/g}$  jedoch klein (BEYLER [81], Abb. 2.5; MULHOLLAND [111,112]).
- Konzentrationen div. Brandgase lagen im Abzugsrohr des Cone Calorimeter unterhalb der Erfassungsgrenze des Messgeräts einer **FTIR-Messung** (Abzugsvolumenstrom  $\dot{V}_e$  241/s).

### C.7.6 UMONS – Université du Mons; Belgien

Nach Vorarbeiten von BROHEZ [209] berichtete FOURNEAU 2013 von evaluierenden Arbeiten zur Nutzung des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter für die Realisierung von Brandversuchen mit kontrolliertem Frischgas-Volumenstrom. Er unternahm zudem vergleichende Analysen mit dem Fire Propagation Apparatus. [169–171]

Aufbauend auf den Arbeiten von MARLAIR am Fire Propagation Apparatus [254, 255] in den späten 1990er Jahren, evaluerte, korrigierte und berichtete FOURNEAU entscheidende Aspekte zur Interpretation von Daten aus dem FTT Controlled-atmosphere Attachment.

#### Ergebnisse:

- **Undichtigkeiten** zwischen Kammer-Bauteilen erlaubten unkontrollierten und unerwünschten Luftzutritt, wenn durch die Differenz von begrenztem Frischgasstrom  $\dot{V}_{air} = 201/\text{min}$  in die Atmosphärenkammer und auftriebsbehaftetem Abluftstrom *aus* der Kammer Unterdruck induziert wird; dies führte zu einem messbaren Sauerstoffverbrauch, der den kontrolliert zugeführten Sauerstoffstrom um 30 % überstieg [171].
- **Rückstrom** von Laborluft in das Kammer-Abgasrohr führte zu messbarem Sauerstoffverbrauch, der den kontrolliert zugeführten Sauerstoffstrom um 40 % überstieg und durch eine Lochblende vermieden werden konnte [171].
- Der **Einfluss des Frischgas-Volumenstroms** auf die CO-Bildung ist signifikant. Er führt zu guter Übereinstimmung mit Werten aus dem Fire Propagation Apparatus zu CO-Entstehungsanteilen von  $y_{CO} \approx 0,2 \text{ g/g}$  für Äquivalenzverhältnisse  $\phi > 1,5$  [171].

### C.7.7 The University of Leeds; Vereinigtes Königreich

Eine Gruppe um ANDREWS und PHYLAKTOU veröffentlichte in den Jahren 2013 bis 2019 drei Dissertationsschriften über unterschiedliche Nutzungen des Open Controlled-atmosphere Cone Calorimeter:

ALARIFI ermittelte Daten zur Brandrauchfreisetzung und verwendete dafür einen Messaufbau, der zusätzlich zur Probenahmestelle im Cone Calorimeter-Abzugsrohr eine punktförmige FTIR- und NDIR-Gasmessung in einem 210 mm langen Kammer-Abgasrohr 60 mm oberhalb des Cone-Heizelements vorsah [256–258].

IRSHAD untersuchte 2014 bis 2019 in ALARIFIS Aufbau Zersetzungsprozesse in Biomasse-Brennstoffen und ergänzte die Atmosphärenkammer um eine Isolierung sowie das Kammer-Abgasrohr um eine Rückstrom-Lochblende [259–261].

MUSTAFA führte die Untersuchungen in IRSADS Aufbau fort und berichtete über die Modifikation der zuvor punktförmigen Probenahme hin zu einer linienförmigen Probenahmestelle ca. 40 mm oberhalb des Cone-Heizelements. Sie ergänzte Partikelmesstechnik zur Beschreibung der Bildung von Rauch-Partikeln unter unterschiedlichen Brandbedingungen [262–264].

#### **Ergebnisse:**

- **Nachverbrennungen** oberhalb des insgesamt 250 mm langen Kammer-Abgasrohrs fanden *nicht* in signifikantem Maß statt, solange die Flamme das Rohr nicht überragte (siehe auch MARQUIS [168]); vergleichende Berechnungen der Wärmefreisetzungsraten mittels Sauerstoffverbrauchsmethode *im* Kammer-Abgasrohr und im Cone Calorimeter-Abzugsrohr *nach* dem Kammer-Abgasrohr werden als Beleg dafür interpretiert [264, Abschn. 3.2].
- **Rückstrom** von Laborluft in das Kammer-Abgasrohr kann durch eine Querschnittsverengung am Ausgang des Rohres vermieden werden [261]
- **Isolierung** der Atmosphärenkammer führt zu signifikanten Einflüssen auf den Ablauf eines Brandversuchs [261].
- Für Kiefernholz-Proben (engl.: *Pine Wood*) ist bei einem Frischgas-Volumenstrom von  $\dot{V}_{air} = 9,5 \text{ l/min}$  ein CO-Entstehungsanteil von  $y_{CO} = 0,13 \text{ g/g}$  bei  $\phi \approx 2$  [263, Abb. 5-38(a)] feststellbar.

#### **C.7.8 EDF R&D Group/Université de Lille; Frankreich**

Die jüngste Dissertationsschrift zum Thema stammt von CHATENET aus dem Juli 2019 an der Univerité de Lille [199]. Sie beschreibt einen Eigenbau, der ähnlich der IBMB Cone-Kammer (s.o.) die periphere Infrastruktur sowie Mess- und Regeltechnik des Standard-Cone Calorimeter nutzt, jedoch die Abzugshaube lediglich zur Rauchabfuhr verwendet. Messungen erfolgten im Abzugsrohr nicht. Stattdessen wurden Gas- und Temperaturmessungen am Ende eines 60 cm langen Abgasrohres aus Metall in Anlehnung an ISO 13927:2015-04 [?] (vgl. MARQUIS [168]) vorgenommen. Das Abgasrohr war auf ein Standard Cone-Heizelement auf einer Aluminiumprofil/Polycarbonat-Atmosphärenkammer mit Kantenlänge 60 cm (Volumen: 210 l) installiert. Es wurde geschlussfolgert, dass sich bei Versuchen mit einem Zuluftvolumenstrom  $\dot{V}_{air} = 30 \text{ l/min}$  keine signifikanten Einflüsse des Frischgas-Volumenstroms auf die Wärme- und Rauchfreisetzung von PMMA ergeben. Weiter

wurde der Einfluss reduzierter Frischgas-Sauerstoffkonzentrationen auf die Zusammensetzung der Brandgase von PMMA bei  $X_{O_2} = 2 \text{ Vol.\%O}_2$ ,  $6 \text{ Vol.\%O}_2$ ,  $9 \text{ Vol.\%O}_2$ ,  $13 \text{ Vol.\%O}_2$ ,  $16 \text{ Vol.\%O}_2$ ,  $18 \text{ Vol.\%O}_2$  und  $21 \text{ Vol.\%O}_2$  ebenfalls als insignifikant berichtet. Der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf das Zündverhalten und den Brandverlauf wurde gedeutet und mit Literaturverweisen interpretiert. Gasmessdaten wurden als Konzentrationswerte aufgetragen. Eine Angabe als auf den Masseverlust normierte Größe (Entstehungsanteil/Ausbeute; engl.: *Yield*) erfolgte nicht.

### **Beitrag zur Forschung:**

- An der **Messstelle am Ende des Kammer-Abgasrohrs** erreichen die Brandgaskonzentrationen infolge geringer Verdünnung bei Versuchen mit Zuluftvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{air}} = 301/\text{min}$  das obere Ende des Messbereiches der Gasanalysatoren; es ist eine technische Nachverdünnung erforderlich [199].