

Anwendungssichere nanokohlenstoffbasierte Fasermaterialien

D. Bäger, S. Plitzko, D. Broßell, N. Dziurowitz, C. Thim, D. Wenzlaff, T. Hutsch, T. Weißgärber, J. Rießelmann

ZUSAMMENFASSUNG Es wird eine Methode vorgestellt, um Sicherheitsaspekte von Prozessen zu untersuchen, mit denen metallische faserverstärkte Verbundwerkstoffe hergestellt und bearbeitet werden. Ziel ist, zu anwendungssicheren Prozessen zu gelangen, indem Gefahren gesundheitsgefährdender Stäube möglichst frühzeitig identifiziert und geeignete Schutzmaßnahmen ausgewählt werden. In der hier untersuchten Anwendung wurden Composite aus Kupfer (Cu) mit Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes, CNTs) oder Kohlenstoffnanofasern (carbon nanofibers, CNFs) hergestellt und bearbeitet. Sie profitieren als elektrische Leiter und thermisch leitfähige Kontaktmaterialien von den Eigenschaften der zugesetzten Kohlenstoffmaterialien. Es kamen zum einen verknäulte CNTs mit Durchmessern von ca. 20 nm zum Einsatz, zum anderen rigide CNFs mit Durchmessern von ca. 100 nm. Für beide Fasertypen wurde zunächst im Labor die Staubneigung des trockenen Pulvers bestimmt, indem der Staub, der in einem Vibro-Fluidisierungsprozess entsteht, morphologisch charakterisiert, klassifiziert und quantifiziert wurde. Zur Bestimmung der Faserexposition von Beschäftigten erfolgte im Anschluss die Messung der luftgetragenen Faseranzahlkonzentrationen an den Arbeitsplätzen. Dabei kam ein neues Messverfahren für Aerosole aus nanoskaligen Fasern zur Anwendung, das derzeit durch ein Projekt der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e. V. (DGUV) validiert wird.

1 Einleitung

Der Begriff Anwendungssicherheit umfasst die sichere Gestaltung von Stoffen und Produkten bei der Herstellung und Weiterverarbeitung. Das kann die geeignete Konstruktion eines Produktes sein (safety by design), aber auch die staubarme Verwendungsform einer Industriechemikalie, wie multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Dieser Ansatz wird durch geeignete Schutzmaßnahmen als „unterstützte“ Anwendungssicherheit bei der Handhabung vor allem im industriellen oder gewerblichen Bereich ergänzt – z. B. durch ein geschlossenes System. Anwendungssicher gestaltete Chemikalien und Produkte leisten einen wichtigen Beitrag zur „Schädigungslosigkeit“ und „Ausführbarkeit“ der Arbeit. Sie bilden somit Grundlagen für Ziele von

Nanocarbon-based fibrous substances that are safe for use

ABSTRACT A methodology is presented to investigate safety aspects of processes for the manufacturing and machining of metallic fiber-reinforced composites. The aim is to establish application-safe processes by identifying risks of releasing potentially hazardous dusts at an early stage and by selecting suited protective measures. In the application investigated here, composites made of copper (Cu) with carbon nanotubes (CNT) or carbon nanofibers (CNF) are produced and processed. As electrical conductors and as thermally conductive contact materials, they benefit from the properties of the added carbon materials. On the one hand, tangled carbon nanotubes with diameters of approx. 20 nm and rigid CNFs with diameters of approx. 100 nm were used. For both types of fibers, the dust release propensity of the dry powder was first determined in the laboratory by morphologically characterizing, classifying and quantifying the dust produced in a vibro-fluidization process. To assess the fiber exposure of employees, the airborne fiber number concentrations were then measured at the workplaces for producing and machining both composite materials. A new measurement protocol for aerosols containing nanoscale fibers was applied, which is currently being validated in a project funded by the German Social Accident Insurance (DGUV).

Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit im Sinne einer Primärprävention. Für die Entwicklung eines anwendungssicheren Cu-CNT/CNF-Verbundwerkstoffes¹⁾ werden die Materialien selbst durch Staubungstests im Labor und die realen Arbeitsplätze auf eine mögliche Faserstaubexposition untersucht. Denn bereits bevor ein Verfahren etabliert wird, ist eine anwendungssichere Handhabung auch im Hinblick auf die Gefährdungsbeurteilung sinnvoll und notwendig.

Insbesondere die Anwendung von MWCNTs wird kritisch hinterfragt, obwohl die mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften von CNTs hervorragend sind. Ergebnisse aus Studien zur Faserkanzerogenität liegen inzwischen für verschiedene Formen von CNTs vor und zeichnen ein differenziertes Bild. Stark verknäulte und dünne Fasern mit Durchmessern von wenigen Nanometern weisen die eher schwach ausgeprägte Wirkung granulärer Staubpartikel auf. Bei dickeren und rigiden Fasern mit Durchmessern zwischen ca. 40 und 3 000 nm ist hingegen eine deutlich höhere Wirkstärke zu beobachten, wenn die

¹⁾ Cu: Kupfer; CNT: carbon nanotubes, Kohlenstoffnanoröhrchen; CNF: carbon nanofibers, Kohlenstoffnanofasern

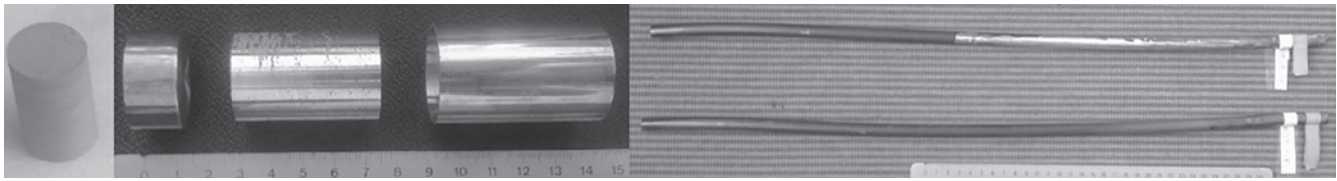


Bild 1. Überblick der notwendigen Schritte zu einem Cu/CNT-Verbundwerkstoff; links: Cu/CNT-Verbundwerkstoff nach uniaxialem Heißpressen mittels SPS (30 MPa, 600 °C); Mitte (von links nach rechts): Anordnung für die Umformung mittels Strangpressen mit Kupferdeckel, vorverdichtetem Verbundwerkstoff und Kupferkapsel; rechts: stranggepresste Cu/CNT-Stange (600 °C, Umformgrad 10). *Quelle: Autoren*

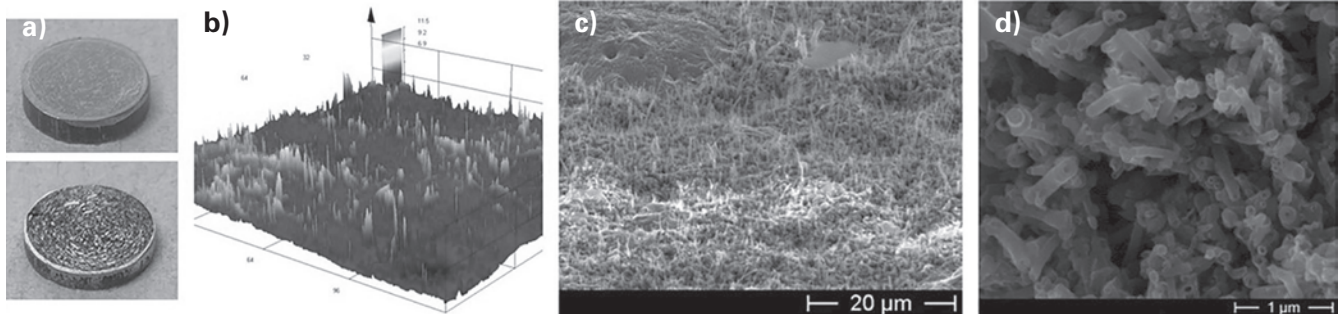


Bild 2. Charakterisierung der Oberflächen (von links nach rechts), a) oben: polierte Oberfläche eines Verbundwerkstoffes mit 25 Vol-% CNT, unten: polierte und geätzte Oberfläche des Verbundwerkstoffes mit 25 Vol. % CNT; b) 3D-Laserbild einer geätzten Cu/CNT-Verbundwerkstoffoberfläche mit 3,8 Vol-% CNT; c) REM-Aufnahme der geätzten Oberfläche einer Probe mit 15 Vol-% CNT unter einem Betrachtungswinkel von 45°; d) REM-Aufnahme von CNT, die nahezu parallel aus der Probenoberfläche herausragen [19]. *Quelle: Autoren*

Fasern länger als 5 μm sind. Die Untersuchungen bestätigen daher die für Asbest und künstliche Mineralfasern ermittelten kritischen Faserdimensionen [1]. Allerdings deutet sich auch eine mit der Rigidität verknüpfte Untergrenze des Durchmessers für eine faserkanzerogene Wirkung an [1].

2 Entwicklung von Cu-CNT/CNF-Verbundwerkstoffen als elektrische Leiter und thermale Schnittstelle

In den letzten 20 Jahren wurde der Einsatz von CNTs unter anderem als potenzielle Kandidaten für thermale Zwischenschichtmaterialien erforscht. Im Fokus standen z. B. die vertikale Ausrichtung unter Nutzung von Wachstumsprozessen Chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) [2 bis 4] oder das Übertragen von CNT-Gebieten auf Kupfersubstrate [5]. Ebenso wurde die Entwicklung von Verbundwerkstoffen mit CNTs als Verstärkungskomponente vorangebracht. Matrizes dafür sind Polymere [6], Keramiken [7; 8] oder Metalle [9]. Besonders Cu/CNT-Verbundwerkstoffe standen im Fokus, um mechanische, elektrische und thermische Eigenschaften zu variieren [10; 11]. Neben der Verbundpulverherstellung wurde über die Verdichtung mithilfe von Spark Plasma Sintern (SPS) [12] und über den Einfluss der CNT-Dispergiermethode auf thermische Eigenschaften berichtet. Mit flüssigkeitsbasierten Methoden konnten höhere Wärmeleitfähigkeiten erzielt werden [13].

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen, wurde ein neuartiger Verbundwerkstoff für thermale Schnittstellen entwickelt. Grundgedanke ist die Nutzung der Vorteile eines sehr gut wärmeleitenden Rasens aus vertikal ausgerichteten Kohlenstoffnanostrukturen (CNTs bzw. CNFs) in Bezug auf den Wärmeübertrag bei leicht gepressten Kontaktflächen. Dabei müssen die CNTs und CNFs homogen und fest im Grundkörper verankert sein [14]. Durch gezieltes Ätzen erfolgt deren Freilegung an der Oberfläche [15 bis 17]. Eine vielversprechende Anwendung dieser Cu-CNT/

CNF-Verbundwerkstoffe ist die Anwendung als thermale Schnittstelle für modulare Satelliten. Diese könnten in Zukunft eine Vielzahl von Aktivitäten im Weltraum abbilden [18]. Im Folgenden folgt ein kurzer Abriss zum notwendigen Vorgehen der Verbundwerkstoffherstellung. Zudem werden die kritischen Prozessschritte mit einer potenziellen Freisetzung von Kohlenstoffnanostrukturen identifiziert, um gegebenenfalls technisch notwendige Änderungen oder Schutzmaßnahmen zu initiieren.

Für die Probekörper werden Kupferpulver MicroTronic® MT 120 ($d_{50} < 3 \mu\text{m}$, Fa. ECKA Granules) und als Verstärkungskomponente MWCNTs Baytubes C70P (Fa. Bayer Material Science, ca. 20 nm Durchmesser, ca. 20 μm Länge) bzw. das CNF-Material HTF150FF (Fa. Electrovac, ca. 100 nm Durchmesser, bis zu 100 μm Länge) eingesetzt. Zur Realisierung homogener Verbundpulvermischungen werden die Kohlenstoffnanostrukturen mithilfe einer 60-minütigen Ultraschallbehandlung und einem anschließenden Zentrifugierschritt (5 000 g, 10 min) aufbereitet. Nach der Trocknung wird das Verbundpulver mittels SPS (30 MPa, Temperatur: ca. 600 °C) vorverdichtet, um im nächsten Schritt mittels Strangpressen (Temperatur: ca. 600 °C, Umformgrad: 10) eine Vorzugsorientierung der CNTs innerhalb des Verbundwerkstoffes zu erzielen (**Bild 1**).

Um geeignete Oberflächen für die Anwendung als thermale Schnittstelle zu erhalten, ist ein Einebnen durch Schleifen oder Drehen notwendig. Die dabei entstehende, polierte Oberfläche ist in **Bild 2a**) oben dargestellt. Durch anschließendes Ätzen mit Salpetersäure kann die Kupfermatrix gezielt entfernt werden, sodass die ausgerichteten CNTs bei fester Verankerung im Grundkörper aus der Oberfläche ca. 10 μm herausragen (Bild 2a) unten). In Bild 2b) ist die Oberfläche mittels 3D-Lasermikroskopie sowie mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) unter verschiedenen Betrachtungswinkeln (Bild 2c) und d)) dargestellt. Deutlich ist die angestrebte Vorzugsorientierung der CNTs zu erkennen.

Werden zwei präparierte Oberflächen mit herausragenden CNTs mit einem geringen Anpressdruck zueinander gebracht,

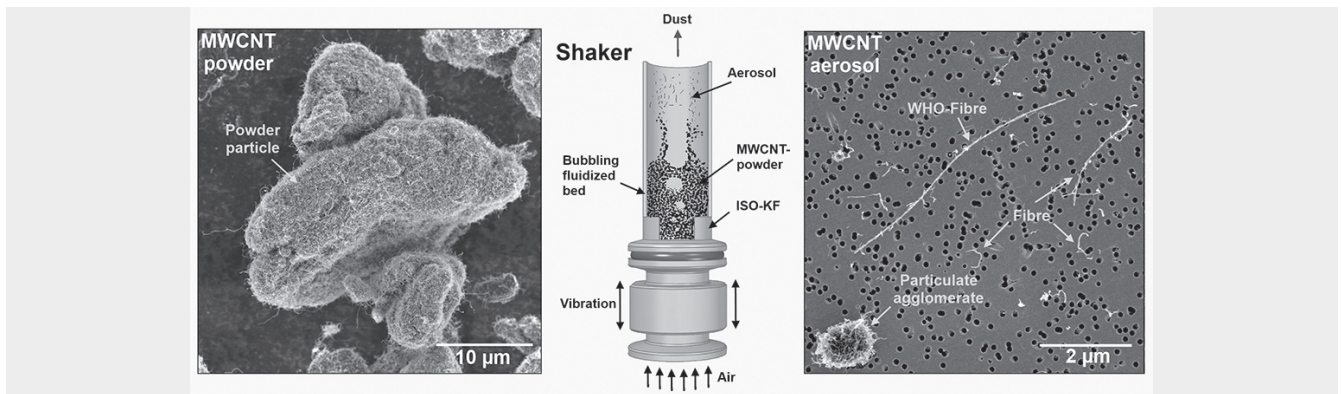


Bild 3. Staubungstest für faserförmige Materialien (links: Ausgangsmaterial als Pulver; Mitte: Staubungstest mit dem Fluidizer-Verfahren; rechts: Sammelprobe mit dem freigesetzten Aerosol) [18]. *Quelle: Autoren*

wirken die CNTs als eine Art Klettverschluss. Auf diese Weise kann im Vergleich zur rein metallischen Oberfläche ein größerer Wärmestrom über die Grenzfläche erzielt werden. Für die Übertragung der gewonnenen Ergebnisse der Verbundwerkstoffe in anwendungsrelevante Bauteilgrößen gilt es, die Herstellungsrouten vom Labormaßstab hin zur industriellen Fertigung aufzukalibrieren. Hierzu sollen zunächst die Ausgangsmaterialien (CNTs, CNFs und deren Verbundpulver mit Cu) mit dem Staubungstest morphologisch charakterisiert werden. Um mögliche Maßnahmen zur Steigerung der Anwendungssicherheit zu identifizieren, wurden folgende Arbeitsschritte, bei denen eine mögliche Exposition der Beschäftigten gegenüber Faserstäuben auftreten kann, ausgewählt und durch Expositionsmessungen begleitet:

- Abwiegen, Mischen von Ausgangspulvern,
- Dispergierung und Trocknung der Ausgangs- sowie Verbundpulver,
- Bearbeitung des Verbundwerkstoffes durch Trennverfahren,
- Bearbeitung der Verbundwerkstoffoberflächen zum Einebnen mittels Drehen.

3 Untersuchungen zum Staubungsverhalten von MWCNTs/CNFs

Die Staubungstests sind eine wesentliche Neuerung bei der erfolgten Anpassung der REACH-(Nano)Anhänge und liefern wertvolle Informationen für die Risikobewertung der Materialien am Arbeitsplatz. Das von der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) entwickelte Fluidizer-Verfahren zur Bestimmung der Staubungsneigung und morphologischen Charakterisierung freigesetzter Stäube ist besonders für die Untersuchungen von Fasern geeignet, allerdings noch nicht standardisiert [20].

3.1 Verfahrensbeschreibung

Bei den Fluidizer-Versuchen wird das pulverförmige Testmaterial durch die Kombination von vertikaler Vibration und das Durchströmen mit Luft bei sehr niedrigem Volumenstrom in einen fluidisierten Zustand versetzt. Die freigesetzten Partikel werden qualitativ und quantitativ mit Aerosolmessgeräten und Sammelproben untersucht (**Bild 3**). Durch die Wahl der Kontrollparameter (Frequenz und Amplitude der Vibration) kann der Energieeintrag auf das Pulver variiert werden. Verschiedene CNT-Materialien wurden bereits mit dem Fluidizer verstaubt und charakterisiert. Mit den Ergebnissen konnte ein Ranking zur

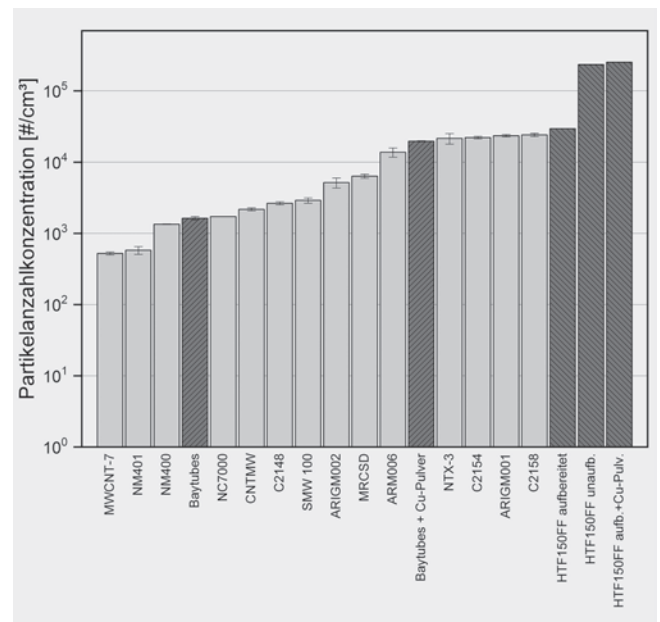


Bild 4. Ergebnisse der im Staubungstest (Fluidizer-Verfahren) bestimmten Partikelanzahlkonzentration der untersuchten Fasermaterialien (dunkelgrau) im Vergleich zu weiteren CNT-Materialien. *Quelle: Autoren*

Gesamtstaubemission und zur Freisetzung gesundheitsrelevanter Faserobjekten aufgestellt werden.

Maßgeblich für die Bewertung der im Staubungstest freigesetzten Aerosole ist der prozentuale Anteil der WHO²⁾-Faserobjekte an der Gesamtpartikelanzahl. Dazu wird während der Untersuchung eine Sammelprobe aus dem entstehenden Aerosol entnommen und rasterelektronenmikroskopisch ausgewertet. Staubpartikel werden in morphologische Klassen eingeteilt (Beispiele rechts in Bild 3), die gefundenen faserförmigen Objekte vermessen und der Anteil der WHO-Faserobjekte bestimmt. So ist z. B. ein CNT-Pulver mit vielen WHO-Einzelfasern hinsichtlich einer relevanten Gefährdung kritischer zu bewerten als Materialien, die wenig stauben und/oder keine (WHO-) Fasern freisetzen.

²⁾ Kriterien der World Health Organization (WHO) für kritische Fasern: Durchmesser $D < 3 \mu\text{m}$, Länge $L > 5 \mu\text{m}$, Verhältnis $L : D > 3$

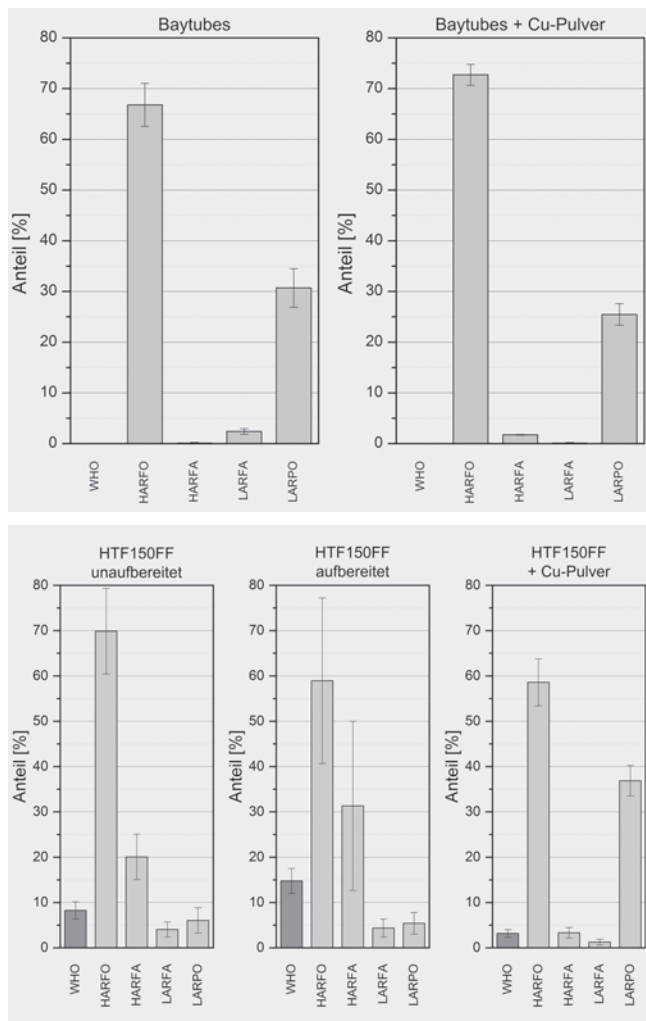
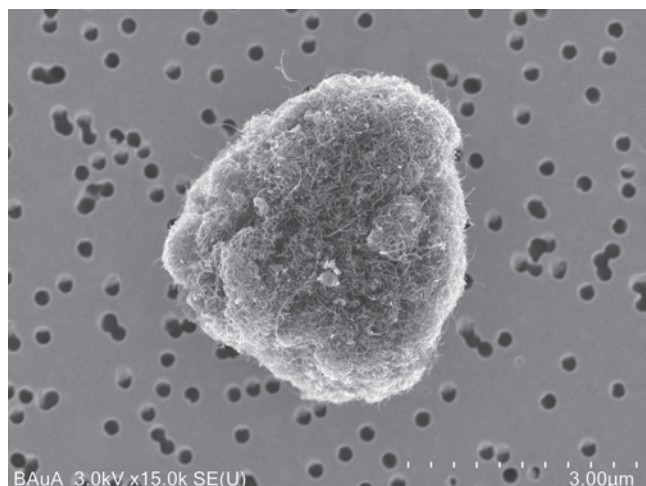


Bild 5. Morphologische Charakterisierung der im Staubungstest (Fluidizer-Verfahren) erzeugten Aerosole mit folgender Klassierung: WHO – Faserobjekte, die den WHO-Kriterien entsprechen (Einzelfasern und Faseragglomerate), HARFO – Faserobjekte mit einem Aspektverhältnis von Länge zu Durchmesser >3 , HARFA – Faseragglomerate mit einem Aspektverhältnis >3 , LARFA – Faseragglomerate mit einem Aspektverhältnis <3 , LARPO – partikuläre Objekte mit einem Aspektverhältnis <3 . Quelle: Autoren



3.2 Ergebnisse der Staubungstests

Bei den aktuellen Untersuchungen wurden fünf verschiedene Pulver getestet. Untersucht wurden die reinen Fasermaterialien (Electrovac HTF150FF vor und nach dem Dispergieren sowie Bayer MaterialScience Baytubes C70P vor dem Dispergieren) und die daraus hergestellten Cu-CNT/CNF-Verbundpulver. Das Staubungsverhalten der aktuellen Materialien wurde mit bereits geprüften MWCNTs verglichen. In **Bild 4** sind die Partikelanzahlkonzentrationen aller bereits untersuchten Fasermaterialien im Vergleich dargestellt.

Beim Verstauben der verschiedenen CNF-Pulver wurde im Vergleich zu bisher getesteten CNT-Materialien die höchste Konzentration an freigesetzten Partikeln gemessen. Das heißt, diese Materialien weisen eine sehr hohe Staubungsneigung auf. Dabei ist das unaufbereitete (nicht dispergierte) CNF-Material und das CNF/Cu-Pulver nochmal eine Größenordnung staubiger als die weiteren Materialien. Das in einer Suspension aufbereitete und anschließend abzentrifugierte CNF-Pulver (HTF150FF aufbereitet) zeigt eine etwas geringere Staubfreisetzung, muss aber trotzdem noch als hoch bewertet werden. Das unbehandelte CNT-Material Baytubes C70P ordnet sich im niedrig staubenden Bereich ein. Die jeweiligen Verbundpulver setzen aufgrund der enthaltenen Cu-Partikel ($d_{50} = 3 \mu\text{m}$) höhere Partikelkonzentrationen im Vergleich zu den reinen CNT- und CNF-Pulvern frei. Mit der anschließenden morphologischen Charakterisierung wurden die freigesetzten Partikel gezählt und in Fasern, Faseragglomerate oder sonstige Partikel klassiert (**Bild 5**). Bezogen auf die Gesamtanzahl der charakterisierten Partikel, wurden prozentuale Anteile der jeweiligen Klassen berechnet. Auf diese Weise kann man das CNT- und CNF-Material miteinander sowie die unterschiedlichen Aufbereitungsschritte vergleichen und mögliche freigesetzte gesundheitsgefährdende Objekte im Aerosol identifizieren.

Beide Materialien zeigen einen hohen Prozentsatz an Einzelfasern (HARFO), wobei mehr als 98 % der analysierten Baytubes-Fasern eine Länge $<1 \mu\text{m}$ aufwiesen. Im Falle des CNT/Cu-Verbundpulvers waren die Einzelfasern zumeist an die Cu-Partikel angelagert, sodass lediglich rund 12 Anteil-% der Fasern frei vorlagen. Die Einzelfasern des CNF-Materials (HTF150FF) sind allerdings oftmals Faserbruchstücke mit einer Länge von knapp un-

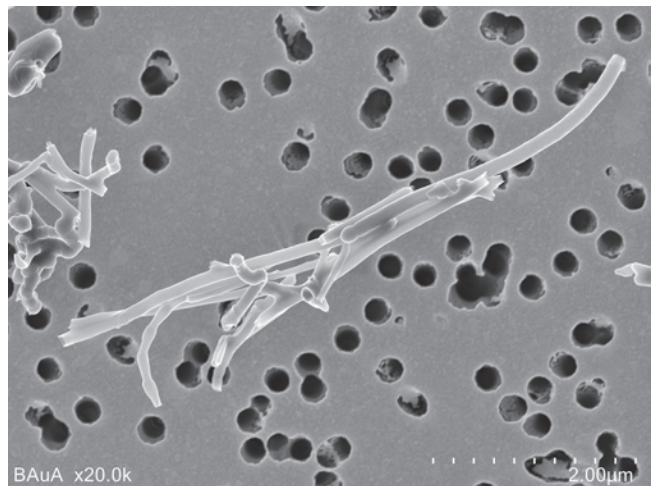


Bild 6. REM-Aufnahmen von Faseragglomeraten unterschiedlicher Morphologien: typische Baytubes-Agglomerate – LARFA (links) und HTF150FF-Agglomerate – HARFA (rechts). Quelle: Autoren

ter 5 µm. Gleichzeitig konnte bei diesen Fasern ein relativ hoher prozentualer Anteil an Faseragglomeraten (HARFA) nachgewiesen werden. Diese Agglomerate wiesen eine gänzlich andere Morphologie auf als die der CNTs (Baytubes). Wie in **Bild 6** ersichtlich, sind bei den CNFs eher offene Agglomerate zu erkennen. Gezählt wird lediglich ein Faseragglomerat, da die Geometrien der einzelnen Fasern nicht exakt bestimmt werden können. Die typischen, stark verknäulten und meist runden Faseragglomerate (LARFA) wurden nur beim Baytube-Pulver beobachtet (siehe Bilder 5 und 6). Bei den partikulären Objekten mit niedrigem Aspektverhältnis von Länge und Durchmesser (LARPO) handelt es sich um Verunreinigungen im reinen Pulver, die mit dem Aufbereitungsschritt abgetrennt werden, bzw. um Cu-Partikel im Verbundpulver. Bei einem Vergleich der CNFs (HTF150FF) und CNTs (Baytubes) muss als wichtigstes Ergebnis das Fehlen der gesundheitsrelevanten WHO-Faserobjekte bei den erzeugten CNT-Aerosolen hervorgehoben werden. Das HTF150FF-Pulver emittierte während der Staubungstests bis zu rund 15 % Fasern und auch faserförmige Agglomerate, die den WHO-Kriterien für gesundheitsgefährliche Fasern entsprechen.

Mit den ermittelten WHO-Anteilen können in Bezug auf die gemessene Gesamtpartikelkonzentration WHO-Faserkonzentrationen für die jeweiligen Materialien berechnet werden. In **Bild 7** sind die untersuchten CNT- und CNF-Materialien im Vergleich zu bisher mit dem Fluidizer getesteten CNTs dargestellt. Auch hier liegen die HTF150FF-Pulver teilweise um mehrere Größenordnungen oberhalb der weiteren Materialien, aufgrund der Freisetzung von WHO-Objekten bei gleichzeitig hoher Gesamtaustaubemission. Für die Baytubes-Pulver errechnet sich eine Konzentration von 0 WHO-Fasern/cm³, da bei den Staubungstests keine WHO-Fasern oder -Agglomerate analysiert wurden.

Die Ergebnisse der Staubungstests können erste Hinweise auf eine mögliche Exposition an Arbeitsplätzen geben, an denen man mit den untersuchten Materialien arbeitet. Die Auswertungen zeigen, dass eine Freisetzung von bedenklichen Faserobjekten bei der Verwendung des Materials HTF150FF wahrscheinlich ist.

4 Arbeitsplatzmessungen

Die Staubungstests geben – trotz einer nicht direkten Übertragbarkeit auf den Arbeitsplatz – erste wertvolle Informationen zu möglichen Risiken durch eventuell freigesetzte Faseraerosole. Insbesondere die bei den Staubungstests ermittelten kritischen Morphologien der Fasern vom Typ HTF150FF verlangen eine Überprüfung möglicher Schutzmaßnahmen an den Arbeitsplätzen. Allerdings können die Faseranzahlexpositionen momentan noch nicht normiert überprüft werden, da es weder an Arbeitsplätzen noch in der Umwelt ein validiertes Mess- und Analyseverfahren zur Bestimmung der Anzahlkonzentration nanoskaliger Fasermaterialien gibt.

Die Messung faserförmiger anorganischer Partikel mit Abmessungen in Anlehnung an die WHO-Definition erfolgt nach der Richtlinie VDI 3492 und an Arbeitsplätzen gemäß der DGUV Information 213-546 (DGUV: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung). Beide Verfahren berücksichtigen nicht die nanoskaligen faserförmigen Materialien zur Bestimmung der Konzentration, da lediglich Fasern bis hinab zu einem Durchmesser von 0,2 µm gezählt werden. Somit wurde ein weltweiter Vergleich zu lichtmikroskopischen Analysen gewährleistet. Insbesondere bei

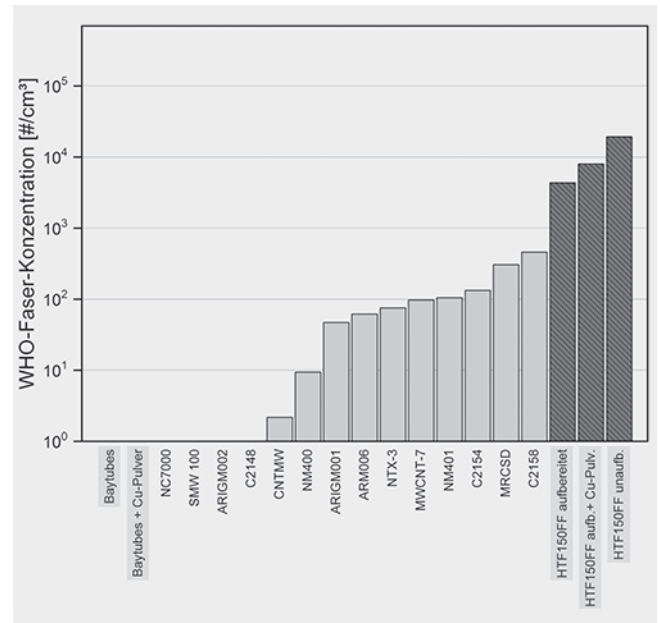


Bild 7. Im Staubungstest (Fluidizer-Verfahren) bestimmte WHO-Faseranzahlkonzentrationen der untersuchten Fasermaterialien (dunkelgrau) im Vergleich zu weiteren CNT-Materialien. *Quelle: Autoren*

Tätigkeiten mit nano- und mikroskaligen faserförmigen Materialien an Arbeitsplätzen wurde nun für die repräsentative Expositions-messung eine Anpassung an die genormten Verfahren dringend notwendig. Auf der Grundlage einer ersten Konvention zur Ermittlung von Arbeitsplatzexpositionen gegenüber faserförmigen Materialien mit Durchmessern von 3 bis 0,02 µm ist erstmals eine Konzentrationsbestimmung mit der Einheit „nano- und mikroskalige faserförmige Objekte mit WHO-Geometrie pro Luftvolumen“ ($F_{\text{WHO}}/\text{m}^3$) möglich [21; 22]. In einem von der DGUV geförderten Projekt fanden erste orientierende Messungen der nano- und mikroskaligen Faseranzahlkonzentration an Arbeitsplätzen statt, um die Praxistauglichkeit des neu entwickelten Messverfahrens zu überprüfen und zu validieren. Entsprechend der TRGS 527 sollte dabei eine Faserkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz unter 10 000 F/m³ (gilt für Fasern mit WHO-Dimensionen) angestrebt werden [23]. Mithilfe dieser Messungen sowie der Laborergebnisse zum Staubungsverhalten werden Aussagen über mögliche Maßnahmen zur Erhöhung der Anwendungssicherheit bei Tätigkeiten mit den untersuchten Materialien erwartet.

4.1 Verfahrensbeschreibung

Das angewandte neue Messverfahren wird in [21; 22] genau erläutert. Im Unterschied zu den standardisierten Verfahren, unter anderem durch die Berücksichtigung von Faserdurchmessern im Bereich von 20 nm < D < 200 nm, stellen insbesondere die REM-Analyse sowie die Fasererkennung eine große Herausforderung dar. Zur Konzentrationsermittlung von Fasern ist es unabdingbar, dass die Arbeitsbedingungen am REM eine Erkennung nanoskaliger Fasern sicher gewährleisten. Dieses kann mit einer Auflösung von zwei Pixeln pro Faserdurchmesser erreicht werden. Außerdem müssen die Probenahmebedingungen vor Ort auf die Fragestellungen optimiert werden – in diesem Fall auf eine Nachweisgrenze von 10 000 WHO-Fasern/m³.

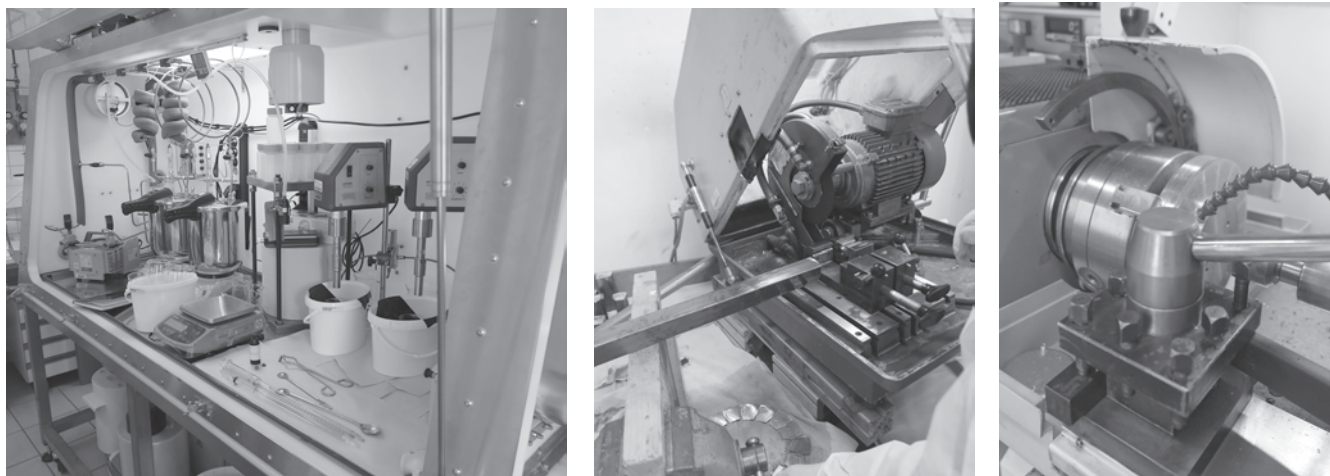


Bild 8. Untersuchte Arbeitsplätze während der Herstellung von Cu-CNT/CNF-Verbundmaterialien, (von links nach rechts): Dispergieren, Sägen und Drehen.
Quelle: Autoren

4.2 Ergebnisse der orientierenden Arbeitsplatzmessungen

Expositionsmessungen wurden sowohl personengebunden als auch stationär durchgeführt. Stationäre Probenahmen erfolgten im Nahfeld des Prozesses (direkt an der „Quelle“), im Fernfeld (ca. 3 bis 4 m von der Quelle entfernt) und im Hintergrund, d. h. vor dem eigentlichen Prozess (Messungen ohne Anwendungen der Fasermaterialien).

Momentan ist eine zweifelsfreie Identifizierung des Ursprungs kohlenstoffbasierter Fasern mit energiedispersivem Spektrometer (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) nicht möglich. Eine exakte Unterscheidung zwischen Produktfasern und weiteren kohlenstoffbasierten oder natürlichen Fasern basiert derzeit auf einer rein morphologischen Unterscheidung. Aus diesem Grund werden Materialproben von Produktfasern im Vorfeld der Auswertung analysiert, um deren Morphologie mit der der analysierten Fasern abzugleichen. Eine eindeutige Identifizierung der Produktfasern ist jedoch nicht gegeben und die Messergebnisse werden als orientierende Werte angegeben.

Bei der Herstellung der Cu-CNT/CNF-Verbundwerkstoffe wurden drei Arbeitsplätze untersucht (**Bild 8**):

- Wiegen, Dispergieren und Trocknen der Ausgangsmaterialien innerhalb einer Glovebox,
- Sägen der hergestellten Cu-CNT/CNF-Verbundstangen,
- Bearbeiten der Cu-CNT/CNF-Verbundscheiben an einer Drehmaschine.

4.2.1 Arbeiten mit CNTs und CNFs innerhalb einer Glovebox

Eine erste Expositionsmessung der Fasermaterialien erfolgte im Labor bei der Aufbereitung der CNT- und CNF-Materialien innerhalb einer Glovebox. Die Materialien wurden in der Glovebox abgewogen und mit Ultraschallsonden in einem Wasser-/Tensid-Gemisch dispergiert. Die dispergierten Proben wurden abgefüllt und zwischenzeitlich zum Zentrifugieren aus der Glovebox ausgeschleust. Nach der Trennung des dispergierten Anteils vom nicht dispergierbaren Anteil wurden die Proben innerhalb der Glovebox in einer Trocknungseinheit getrocknet. Nach den

Arbeiten wurden die benutzten Geräte und Behälter mit feuchten Tüchern gereinigt und die CNT/CNF-haltigen Abfälle entsorgt.

Neben der Messung im Nahfeld direkt neben der Glovebox und im Fernfeld erfolgte eine weitere Messung innerhalb der Glovebox unmittelbar neben den Laborgeräten. Mit REM-Auswertungen der Filtersammelproben konnten außerhalb der Glovebox weder bei der personenbezogenen noch bei den stationären Probenahmen Produktfasern nachgewiesen werden. Es wurden WHO-konforme Faserobjekte identifiziert, die jedoch nach ihrer Morphologie nicht den Produktfasern zuzuordnen sind (weitere organische Fasermaterialien). Die Messungen innerhalb der Glovebox zeigen, dass während der Umfüllarbeiten und des Dispergierprozesses eine hohe Konzentration von Fasern emittiert wird (WHO-Faseranzahlkonzentration $33\,408\text{ F/m}^3$, 95%-Vertrauensbereich $61\,439\text{ F/m}^3$). Die identifizierten WHO-konformen Faserobjekte sind allerdings nur auf das verwendete CNF-Material zurückzuführen (**Bild 9**). Die gemessenen hohen Faserkonzentrationen, die den Bewertungsmaßstab der TRGS 527 von $10\,000\text{ F/m}^3$ übersteigen, demonstrieren, dass bei diesen Arbeiten unbedingt Maßnahmen zum Schutz der Beschäftigten zu treffen sind. Am untersuchten Arbeitsplatz konnte man durch das Arbeiten innerhalb einer Glovebox (Arbeiten im geschlossenen System) eine Exposition der Beschäftigten gegenüber der freigesetzten Fasern verhindern.

4.2.2 Sägen von Cu-CNT/CNF-Verbundmaterialien

Nachdem die aufbereiteten Fasermaterialien mit Kupferpulver homogen vermischt wurden, wurde das Verbundmaterial mittels SPS und Strangpressen zu Verbundstangen verdichtet. Die etwa 150 cm langen Verbundstangen mit trapezförmigem Querschnitt (je zwei Cu-Verbundstangen mit CNT bzw. CNF) wurden im nächsten Prozessschritt in 2 mm dicke Scheiben gesägt. Die Stangen wurden nass mittels abrasiven Trennscheiben bearbeitet. Die Beschäftigten trugen während der gesamten Arbeiten eine Persönliche Schutzausrüstung (PSA), bestehend aus Gebläsefiltergerät, Schutzhaube, Einweganzug und -handschuhen.

Zum Herausnehmen der zugesägten Scheiben sowie zum Wechseln der Stangen wurde das Gehäuse der Säge mehrmals ge-

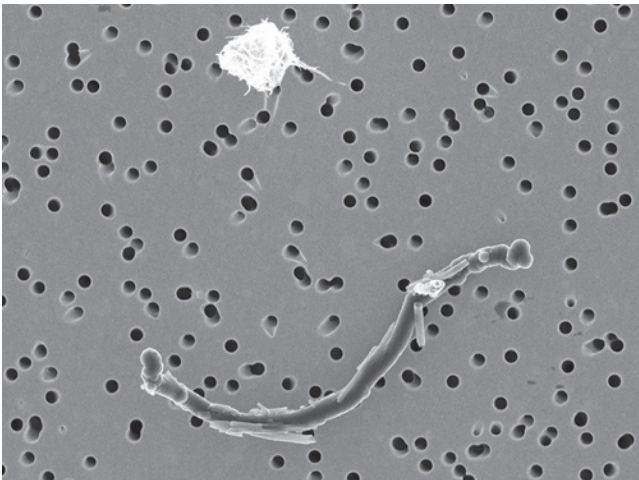
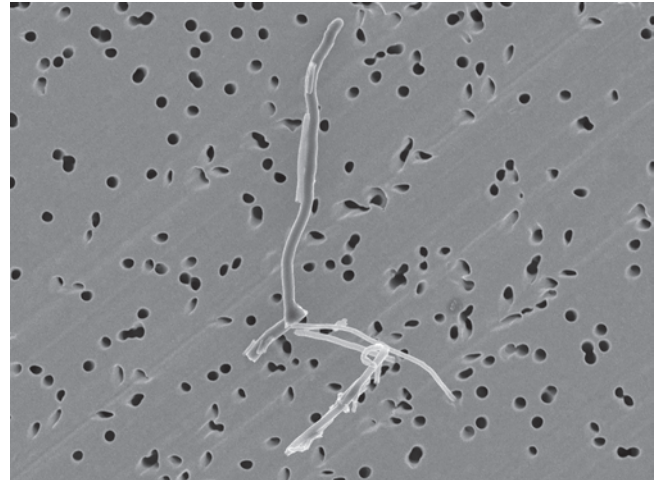


Bild 9. WHO-Fasern (Electrovac), gefunden auf Sammelpromen von innerhalb der Glovebox (REM-Bildausschnitt, Kernporendurchmesser: ca. 0,4 µm).
Quelle: Autoren



öffnet und wieder geschlossen. Nach den Arbeiten wurden die Sägeeinheit mit feuchten Tüchern gereinigt und die CNT/CNF-haltigen Abfälle entsorgt.

Bei der Messung zur Bestimmung der individuellen Exposition während der Tätigkeiten konnten mehrere gesundheitsrelevante WHO-Faserobjekte aus dem Prozess nachgewiesen werden. Bei den WHO-Objekten handelt es sich um das verwendete CNF-Material vom Typ HTF150FF (**Bild 10**). Die WHO-Faseranzahlkonzentration im Atembereich des Beschäftigten lag während der Sägearbeiten bei 16 620 F/m³ (Obergrenze des 95%-Vertrauensbereichs: 38 786 F/m³). Bei der Auswertung der zwei stationären Messungen im Nah- und Fernfeld konnten ebenfalls mehrere Faserobjekte des verwendeten CNF-Materials nachgewiesen werden. Während des Arbeitsprozesses wurde im Nahfeld eine Konzentration von 18 234 F/m³ (Obergrenze des 95%-Vertrauensbereichs: 41 002 F/m³) und im Fernfeld von 13 308 F/m³ (Obergrenze des 95 %-Vertrauensbereichs: 34 073 F/m³) bestimmt. Damit liegen die gemessenen Konzentrationen an WHO-Fasern für den Arbeitsprozess Sägen der Verbundstangen mit CNF-Verstärkung oberhalb von 10 000 F/m³.

4.2.3 Bearbeitung der Cu-CNT/CNF-Verbundmaterialien an der Drehmaschine

Eine weitere Messung fand bei der Bearbeitung der oben genannten Verbundmaterialien an der Drehmaschine statt. Durch das Drehen erfolgte eine spanende Bearbeitung der Scheibenstirnflächen, um eine gleichmäßige Scheibenhöhe zu erhalten. Zusätzlich zu den in der Drehmaschine installierten Nassabsaugungen fand zur Emissionsminderung eine Nassbearbeitung der Werkstücke statt. Nach der Bearbeitung der Cu-CNT/CNF-Verbundmaterialien erfolgte die Reinigung der Drehmaschine mit einem Nasssauger.

Die REM-Auswertungen zeigten auf allen Proben Faserobjekte (Nah-, Fernfeld und personengebunden). Dabei wurden insbesondere einzelne nicht produktspezifische Fasern identifiziert, die kleiner als 5 µm und damit gesundheitlich unbedenklich sind. Analysiert wurden jedoch auch CNFs mit Längen teilweise knapp unter 5 µm und sehr vereinzelt CNT-Agglomerate (**Bild 11**).

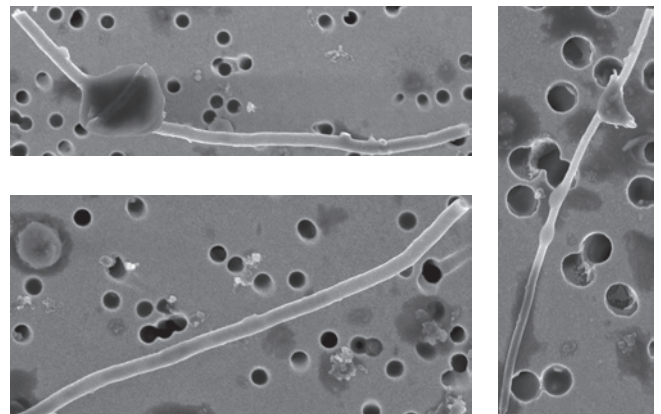


Bild 10. WHO-Fasern der Nah- und Fernfeldmessungen während der Arbeiten an der Säge (links) und der personenbezogenen Probenahme (rechts); REM-Bildausschnitt, Kernporendurchmesser: ca. 0,4 µm.
Quelle: Autoren

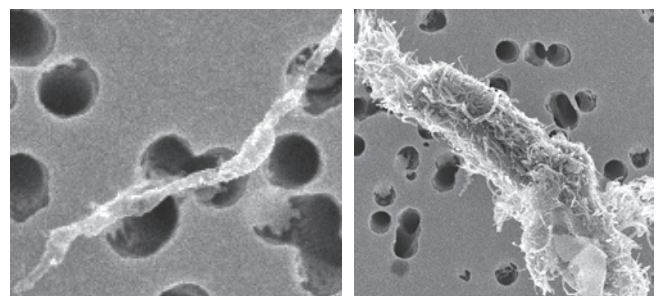


Bild 11. Faserobjekte mit einer Länge <5 µm; links: CNF, rechts: CNT-Agglomerat; REM-Bildausschnitt, Kernporendurchmesser: ca. 0,4 µm.
Quelle: Autoren

Produktfasern mit WHO-Dimensionen wurden nicht nachgewiesen. Damit liegen die Faseranzahlkonzentrationen unterhalb von 10 000 F/m³ und Schutzmaßnahmen können für diesen Arbeitsprozess mit den angewandten Prozessparametern als ausreichend betrachtet werden.

5 Diskussion und Fazit

Die Ergebnisse der Expositionsmessungen werden als orientierend bezeichnet, da Mess- und Analyseverfahren noch nicht validiert sind und insbesondere eine zweifelsfreie Identifizierung des Ursprungs kohlenstoffbasierter Fasern mittels EDX momentan nicht möglich ist.

Mit den Expositionsmessungen an den betrachteten Arbeitsschritten der Herstellung von Cu-CNT/CNF-Verbundwerkstoffen konnte eine Freisetzung beider eingesetzter Fasermaterialien nachgewiesen werden. Durch geeignete Schutzmaßnahmen konnte man beim Dispergieren der Ausgangsfasermaterialien und Arbeiten an der Drehmaschine eine Exposition der Beschäftigten mit gesundheitsgefährdenden WHO-Fasern verhindern.

Beim Sägen lagen am Messtag die Faseranzahlkonzentrationen im Nah- und Fernfeld oberhalb des Bewertungsmaßstabes gemäß TRGS 527 von 10 000 F/m³. Allerdings waren die Bediener der Sägeeinheit durch das Tragen von PSA am Messtag nicht exponiert. Die immer noch hohe Konzentration im Fernfeld zur Sägeeinheit verdeutlicht, dass sich die freigesetzten Fasern innerhalb der Werkhalle verteilen und ebenso Beschäftigte, die sich nicht in unmittelbarer Nähe zum Arbeitsbereich befinden, exponiert werden können. Da bei der Hintergrundmessung keine Produktfasern analysiert wurden, sind die während des Prozesses identifizierten CNTs und CNFs auf die Sägearbeiten zurückzuführen. Eine PSA für die Beschäftigten ist lediglich als letzte Maßnahme zulässig, sodass weitere technische und/oder organisatorische Vorkehrungen (z. B. Arbeiten im geschlossenen System) eingesetzt und vor dem Aufskalieren des Herstellungsprozesses überprüft werden sollten.

Mit den durchgeführten Expositionsmessungen konnten kritische Prozessschritte identifiziert und vor der Herstellung im Großmaßstab die Notwendigkeit geeigneter Schutzmaßnahmen für die Steigerung der Anwendungssicherheit überprüft werden. Außerdem zeigte die Auswertung der Expositionsmessungen, dass die gemessenen WHO-Faserobjekte in der Luft ausschließlich dem verwendeten CNF-Material zuzuordnen sind. Diese Beobachtungen entsprechen den Ergebnissen, die in den Laboruntersuchungen gewonnen wurden. Hier wurden im Aerosol der eingesetzten CNTs keine WHO-Objekte identifiziert, wohingegen das verwendete CNF-Material teilweise mehrere Größenordnungen oberhalb der WHO-Faseranzahlkonzentration weiterer untersuchter CNT-Materialien lag. Somit gaben die vorangegangenen Laboruntersuchungen zur Staubigkeit beider Fasertypen erste Hinweise auf ein potenziell kritisches Material. Allerdings ist eine direkte Übertragung der im Labor bestimmten Konzentrationen auf die Expositionshöhe an Arbeitsplätzen nicht zulässig. Für eine ganzheitliche Bewertung des Risikos und Überprüfung geltender Grenzwerte an realen Arbeitsplätzen ist es unumgänglich, Schutzmaßnahmen vor Ort zu berücksichtigen.

Vergleichbare Untersuchungen des Staubungsverhaltens von nanoskaligen Fasern mit einer morphologischen Charakterisierung der dabei entstehenden Aerosole, kombiniert mit weiteren Arbeitsplatzmessungen, müssen nun folgen, um die Grundlagen für eine zusätzliche Teststrategie für „nicht-chemische“ Gesundheitsrisiken zu entwickeln und anwendungssicher gestaltete Chemikalien und Produkte zu gewährleisten.

DANKSAGUNG

Die Arbeiten erfolgten im Rahmen der DGVV Forschungsförderung (FP 409), durch Nutzung der Projektergebnisse des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungsprojekts NanoGRAVUR (Förderkennzeichen 03XP0002E) und im Rahmen des von der Raumfahrt-Agentur des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages geförderten Forschungsprojektes iBOSS (Förderkennzeichen 50RA1005, 50RA1200, und 50RA1501).

Literatur

- [1] Rittinghausen, S.; Hackbarth, A.; Creutzenberg, O.; Ernst, H.; Heinrich, U.; Leonhardt, A. et al.: The carcinogenic effect of various multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) after intraperitoneal injection in rats. *Part. Fibre Toxicol.* 11 (2014) Nr. 59, S. 18
- [2] Panzer, M. A.; Zhang, G.; Mann, D.; Hu, X.; Pop, E.; Dai, H. et al.: Thermal properties of metal-coated vertically aligned single-wall nanotube arrays. *J. Heat Transfer* 130 (2008) Nr. 5, S. 52401.
- [3] Shahzad, M. I.; Giorcelli, M.; Perrone, D.; Virga, A.; Shazhad, N.; Jagdale, P. et al.: Growth of vertically aligned multiwall carbon nanotubes columns. *J. Physics: Conference Series* 439 (2012).
- [4] Zhao, Y.; Chu, R.-S.; Grigoropoulos, C. P.; Dubon, O. D.; Majumdar, A.: Array volume fraction-dependent thermal transport properties of vertically aligned carbon nanotube arrays. *J. Heat Transfer* 138 (2016) Nr. 9, S. 92401.
- [5] Le Khanh, H.; Divay, L.; Ni, Y.; Le Barny, P.; Leveugle, E.; Chastaing, E. et al.: Enhancement of the thermal properties of a vertically aligned carbon nanotube thermal interface material using a tailored polymer. In: Proceedings of the 18th international workshop on thermal investigation of ICs and systems, Budapest, Ungarn, September 2012. Hrsg.: Institute of Electrical and Electronics Engineers, Budapest, Ungarn 2012, S. 1-4.
- [6] Vorobyeva, E. A.; Chechenin, N. G.; Makarenko, I. V.; Kepman, A. V.: Heat propagation in anisotropic heterogeneous polymer-CNT composites. *J. Compos. Sci.* 1 (2017) Nr. 6.
- [7] Myz, A. L.; Kichai, O. V.; Karagedov G. R.; Shutilov, R. A.; Kuznetsov, V. L.: Design of electroconductive MWCNT-Al₂O₃ composite ceramics. *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) Nr. 11, S. 11375-11380.
- [8] Wang, H.; Li, X.; Ma, J.; Li, G.; Hu, T.: Multi-walled carbon nanotube-reinforced silicon carbide fibers prepared by polymer-derived ceramic route. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* 43 (2012) Nr. 3, S. 317-324.
- [9] Yamanaka, S.; Gonda, R.; Kawasaki, A.; Sakamoto, H.; Mekuchi, Y.; Kuno, M. et al.: Fabrication and thermal properties of carbon nanotube/nickel composite by spark plasma sintering method. *Mater. Trans.* 48 (2007) Nr. 9, S. 2506-2512.
- [10] Kim, K.T.; Ha, G.H.; Eckert, J.: Microstructures and magnetic properties of carbon nanotube/co-oxide nanocomposite powders. *J. Alloys Compd.* 509 (2011), S. 412-415.
- [11] Babu, R. V.; Kanagaraj, S.: Thermal, electrical and mechanical characterization of microwave sintered copper/carbon nanotubes (CNT) composites against sintering duration, CNT diameter and its concentration. *J. Materials Processing Tech.* 258 (2018), S. 296-309.
- [12] Sule, R.; Olubambi, P.A.; Sigalas, I.; Asante, J. K. O.; Garrett, J. C.; Roos, W. D.: Spark plasma sintering of sub-micron copper reinforced with ruthenium-carbon nanotube composites for thermal management applications. *Synth. Met.* 202 (2015), S. 123-132.
- [13] Vallet, G.-M.; Dunand M., Silvain J.-F.: Influence of carbon nanotubes dispersion on thermal properties of copper-carbon nanotubes (CNTs) composite materials. *J. Mater. Sci.* 3 (2015) Nr. 4, S. 55-61.
- [14] Riesselmann, J.; Hutsch, T.; Wüstenberg, P.; Weißgärber, T.; Brieß, K.: Manufacturing of a lightly loaded reusable thermal interface for space application. In: 69. International Astronautical Congress (IAC), Bremen, Oktober 2018.
- [15] Weidmüller, H.; Weissgärber, T.; Hutsch, T.; Hünert, R.; Schmitt, T.; Mauthner, K. et al.: Carbon-nanofiber reinforced Cu composites prepared by powder metallurgy. *J. Korean Powder Metallurgy Institute* 13 (2006) Nr. 5.

- [16] Weidmüller H., Weissgärber T., Hutsch T., Hünert R., Schmitt T., Mauthner K. et al.: Carbon-nanofiber reinforced Cu composites prepared by powder metallurgy for thermal management of electronic devices. *Mater. Sci. Forum* (2007) Nr. 534-536, S. 853-856
- [17] Hutsch, T.; Delinsky, W.; Weißgärber, T.; Leonhardt, A.; Kieback, B.: Copper-carbon nanotube composite-preparation, properties and use as pressure sensor. In: Proceedings International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE 22), Malta, Juli 2014.
- [18] Nölke, D.: Intelligent building blocks for on-orbit satellite servicing and assembly – a sustainable building set for space applications. In: European Robotics Forum, Edinburgh, Großbritannien, März 2017.
- [19] Riesselmann, J.; Wüstenberg, P.; Weise, J.: Lightly loaded reusable thermal interface for space applications. In: 68. International Astronautical Congress, Adelaide, Australia, September 2017.
- [20] Broßell, D.; Heunisch, E.; Meyer-Plath, A.; Bäger, D.; Bachmann, V.; Kämpf, K. et al.: Assessment of nano-fibre dustiness by means of vibro-fluidization. *Powder Technol.* (2019), S. 491-508.
- [21] Plitzko, S.; Meyer-Plath, A.; Dziurawitz, N.; Simonow, B.; Steinle, P.; Mattenklott, M.: Messung nano- und mikroskaliger faserförmiger Materialien an Arbeitsplätzen (Teil 1). *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 78 (2018) Nr. 5., S. 187-192.
- [22] Plitzko, S.; Meyer-Plath, A.; Dziurawitz, N.; Simonow, B.; Steinle, P.; Mattenklott, M.: Messung nano- und mikroskaliger faserförmiger Materialien an Arbeitsplätzen (Teil 2). *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 78 (2018) Nr. 6, S. 251-256.
- [23] Technische Regel für Gefahrstoffe: Tätigkeiten mit Nanomaterialien (TRGS 527). *GMBI.* (2020) Nr. 6, S. 102-118.

Daphne Bäger,
Sabine Plitzko,
Dirk Broßell,
Nico Dziurawitz,
Carmen Thim,
Daniela Wenzlaff,
 Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Berlin.

Dipl.-Ing. Thomas Hutsch,
Dr.-Ing. Thomas Weißgärber,
 Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM, Dresden.

Jens Rießelmann,
 Technische Universität Berlin, Institut für Luft- und Raumfahrt, Berlin.