

Beschleunigte Alterung von Glasfasern in alkalischen Lösungen: Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften*

Christina Scheffler¹, Theresa Förster², Edith Mäder³

Zusammenfassung: In alkalischen Lösungen führt die Reaktion von Hydroxyionen mit den Si-O-Si-Bindungen des Glasnetzwerks zur Bildung hydratisierter Oberflächen und gelöstem Silikat. Der Grad der Korrosion bzw. der Alterung der Glasfaser ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Glases und Korrosionslösung sowie von Zeit und Temperatur. Die Untersuchung von Glasfasern verschiedener chemischer Zusammensetzung in NaOH- sowie Zementlösungen zeigte, dass die inhibierende Wirkung von Ca-Ionen zu einem veränderten Korrosionsmechanismus führt. Dies konnte anhand der mechanischen Eigenschaften der Glasfasern sowie rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen gezeigt werden. Während die Korrosion in NaOH-Lösung zu einer ausgeprägten Umwandlung der gesamten äußeren Glasfaserschicht in Reaktionsprodukte führte, zeigten Glasfasern in Zementlösung bei gleichem pH-Wert einen stark lokal begrenzten, punktförmigen Angriff. Daraus resultieren unterschiedliche mechanische Eigenschaften der Glasfasern in Abhängigkeit von der gewählten Korrosionslösung.

Summary: In alkaline solutions the reaction of hydroxyl ions with Si-O-Si-groups of the glass network leads to the formation of hydrated surfaces and dissolved silicate. The rate of corrosion depends on the chemical constitution of the glass fibre and the alkaline solution as well as the time and temperature. The investigation of glass fibres with different chemical constitutions in NaOH and cement solutions shows that the corrosion mechanism changes due to the inhibiting effect of calcium ions. This was approved by the mechanical properties of the glass fibres and by SEM investigations. The corrosion in NaOH solutions leads to a strong conversion of the complete outer layer of the glass fibre into reaction products. Glass fibres stored in cement solution at the same pH-value show a

* Dies ist eine begutachtete Veröffentlichung./This is a peer-reviewed paper.

Online verfügbar/Online available: [urn:nbn:de:bsz:14-ds-1244042771688-80994](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-ds-1244042771688-80994)

¹ Dipl.-Ing., Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e V

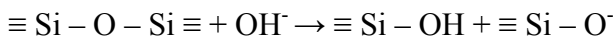
² Dipl.-Ing., Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e V

³ PD Dr.-Ing. habil., Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e V

strongly limited, point wise attack. Therefore, a different mechanical behaviour is caused by the chosen alkaline solution.

1 Einleitung

Die chemische Beständigkeit von Glas kann nicht explizit bestimmt oder gemessen werden. Aus diesem Grund werden Gläser für gewöhnlich relativ zueinander verglichen, nachdem sie einer beschleunigten Alterung unter gleichen oder zumindest ähnlichen experimentellen Bedingungen unterzogen wurden. Die Korrosion im alkalischen Milieu findet nicht wie in sauren Lösungen diffusionskontrolliert, sondern hauptsächlich unter Auflösung des SiO₂-Netzwerkes statt. Die in der Lösung vorhandenen OH⁻-Ionen spalten die Brückensauerstoffbindungen, so dass Silikate in Lösung gehen [1]:



An der aufgespaltenen Si-O-Bindung führt die Reaktion mit H₂O zu der Entstehung eines weiteren OH⁻-Ions, welches die angegebene Reaktion wiederholt. Das Ausmaß der Korrosion ist von zahlreichen Faktoren wie Temperatur, Alterungszeit, Glaszusammensetzung, aber auch der chemischen Zusammensetzung der Korrosionslösung abhängig. Von OKA et al. [2] und BAUER [3] wurde über die inhibierende Wirkung von Calciumionen berichtet. Auch die korrosionshemmende Wirkung anderer Metallionen wurde von verschiedenen Autoren nachgewiesen [4,5]. Für die beschleunigte Alterung der Glasfasern in wässrigen, alkalischen Medien werden in der Literatur verschiedenste Bedingungen bezüglich Temperatur und Behandlungsdauer angegeben. Es werden hauptsächlich NaOH-Lösung, gesättigte Ca(OH)₂-Lösung, Zementlösung und Lösungen, die sowohl NaOH, KOH als auch Ca(OH)₂ enthalten, eingesetzt. NaOH-Lösung wird zur Beurteilung der chemischen Beständigkeit von mineralischen Fasern in alkalischer Umgebung, nicht nur bezüglich ihrer Anwendung in Beton, besonders häufig verwendet und dient deshalb auch in dieser Untersuchung als Vergleich zur Zementlösung. In der Versuchsreihe werden verschiedene Lagerungstemperaturen und -zeiten verwendet, welche die in der Literatur angegebenen Bereiche weitestgehend abdecken. Basaltfasern (BF) unterscheiden sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung deutlich von alkaliresistenten (AR) Gläsern. Besonderes Merkmal von Basalt ist der hohe Eisen-gehalt. Die Alkaliresistenz ist im Vergleich zu AR-Glas deutlich geringer. Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Unterschiede der Korrosionserscheinungen und deren Auswirkung auf die Filamentfestigkeit aufzuzeigen. Ungeschlichtete AR-Glasfilamente sowie BF dienen dabei als Untersuchungsgrundlage, um bei verschiedenen Temperaturen reine Glaskorrosion zu erzeugen und den korrosionshemmenden Einfluss von Schlichte auszuschließen. Aus den so gewonnenen Erkenntnissen über das Einsetzen der Glaskorrosion in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit lassen sich Anhaltspunkte für geeignete Alterungsbedingungen geschlichteter Filamente ableiten.

2 Experimentelles

Für die Untersuchung wurden mit der am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden (IPF) vorhandenen Glasfaserspinnanlage [6] ungeschlichtete AR-Glasfilamente (AR ung) mit einem Durchmesser von 14 μm hergestellt. Die ungeschlichteten BF besitzen ebenfalls einen Filamentdurchmesser von 14 μm . Die chemischen Zusammensetzungen beider Fasertypen enthält Tabelle 1. Die beschleunigte Alterung wurde in 5%-NaOH-Lösung sowie in abfiltrierter Zementlösung durchgeführt. Für die Herstellung der Zementlösung wurden 1000 g CEM I 32,5 R-HS in 5 l Wasser eingerührt und nach 72 Stunden klar abfiltriert. Der pH-Wert der NaOH-Lösung beträgt $\text{pH} > 14$ bzw. für die Zementlösung $\text{pH} = 12,8 - 12,9$. Die Alterung der AR-Glas- bzw. Basaltfilamente wurde in fest verschließbaren PP-Bechern bei Temperaturen von 20, 40, 60 und 80°C durchgeführt. Die Lagerung umfasst eine Zeitspanne, die in Abhängigkeit von der Temperatur, von einem Tag bis zu einem Jahr reicht. Die Zugversuche an den Filamenten werden an der Prüfmaschine FAVIGRAPH ME (Fa. Textechno) mit einer 100 cN Kraftmesszelle durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 10 mm/min bei einer Spannlänge von 20 mm. Die Feinheit eines jeden Filaments wird nach der vibroskopischen Prüfmethode ASTM D 1577 bestimmt. Die Bruchfestigkeit und Dehnung wird gemessen nach den Vorgaben der DIN 51221, 53816, ISO 5079. Der Mittelwert der Filamentfestigkeit wird aus 50 durchgeführten Messungen berechnet. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Filamentoberflächen nach der jeweiligen Alterung wurden sowohl am IPF am Rasterelektronenmikroskop Ultra der Fa. Zeiss als auch am Institut für Baustoffe der TU Dresden an einem Environmental Scanning Electron Microscope ESEM XL30 der Fa. Philips durchgeführt. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurden die chemischen Veränderungen der Filamentoberfläche detektiert.

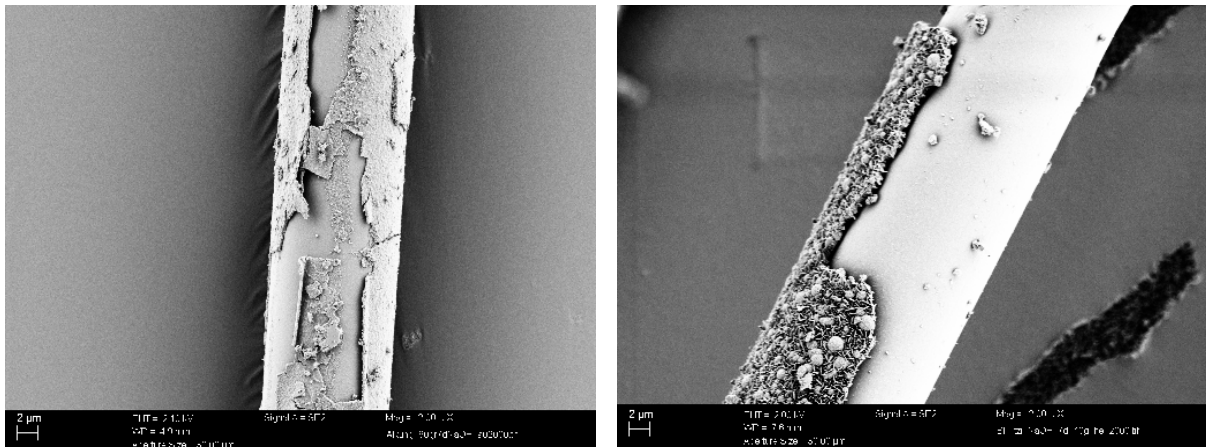
3 Ergebnisse

3.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

3.1.1 Korrosion in NaOH-Lösung

An den untersuchten AR-Glasfasern und Basaltfasern konnte unter der Einwirkung von 5%-NaOH-Lösung die Ausbildung einer spröden, schalenartigen Schicht an der Glasfaseroberfläche beobachtet werden (Bild 1). Die schalenartige Umhüllung bildet sich mit einer gleichmäßigen Dicke um die Faser herum aus und löst sich teilweise oder auch komplett ab. Da sich beide Fasertypen ähnlich verhalten, obwohl sie sich in ihrer chemischen Zusammensetzung deutlich unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein für NaOH-Lösung typisches Korrosionsphänomen handelt. Um dies zu bestätigen, wurden zusätzlich weitere Glasfasern der unterschiedlichsten chemischen Zusammensetzungen (E-Glas, S-Glas)

mit und ohne Schlichte der NaOH-Lösung ausgesetzt. Auch in diesen Fällen konnte stets die Ausbildung einer spröden Außenschicht an den Filamenten nachgewiesen werden. Je nach chemischer Zusammensetzung der Filamente bildeten sich Schichten mit unterschiedlichen Strukturen, deren Abplatzen zu einer Verringerung des Filamentdurchmessers führte. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es sich dabei nicht um aufwachsende Schichten handelt, sondern um eine Schicht, bestehend aus den Reaktionsprodukten des Abbaus des Glasnetzwerkes. In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Fasern führten die verschiedensten Lagerungstemperaturen und -zeiten zu den dargestellten Korrosionserscheinungen in 5%-NaOH-Lösung. Da der pH-Wert dieser alkalischen Lösung mit $\text{pH} > 14$ deutlich über dem pH-Wert der Zementlösung liegt, wurden die Lagerungsversuche in 0,1%-NaOH-Lösung ($\text{pH} = 12,2$) für ungeschlichtetes AR-Glas ebenso durchgeführt. Damit konnte nachgewiesen werden, dass die schichtweise Korrosion des Glaskörpers auch in niedriger konzentrierten NaOH-Lösungen stattfindet, dafür aber längere Lagerungszeiten und/oder höhere Temperaturen notwendig sind. Dies lässt einen Reaktionsmechanismus vermuten, dessen Reaktionsgeschwindigkeit temperatur- und konzentrationsabhängig ist.



- (a) AR-Glasfaser nach der Lagerung bei 60°C nach 7 Tagen (2000fache Vergrößerung) (b) Basaltfaser nach der Lagerung bei 40°C nach 7 Tagen (2000fache Vergrößerung)
- (a) AR-glass fibre after storage at 60°C after a period of 7 days (b) Basalt fibre after storage at 40°C after a period of 7 days

Bild 1: Ausgebildete Korrosionsschicht nach der Lagerung in 5%-NaOH-Lösung

Fig. 1: Formation of corrosion layer after storage in 5% NaOH solution

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der am Institut für Baustoffe (TUD) durchgeführten EDX-Messungen jeweils am Ausgangsmaterial, sowie nach der Alterung dargestellt. Für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der äußeren Schicht wurde diese vorher von der Faser entfernt, um eine Verfälschung durch den Einfluss des verbleibenden Faserkerns zu vermeiden. Die Korrosionsschicht des AR-Glases weist einen hohen Zr-Anteil sowie eine

Abnahme der Netzwerkwandler-Anteile auf, d. h. eine Abnahme des Na-Gehaltes sowie einen vollständigen Verlust des K-Anteils. Auch der Si-Anteil ist in der äußeren Schicht geringer, was durch den Abbau des Glasnetzwerkes erklärbar ist. Die Zusammensetzung des Fasernkerns unterscheidet sich nur leicht vom Ausgangsmaterial, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Glaskörper unter der Korrosionsschicht in diesem Zustand nur geringen Veränderungen unterliegt.

Tabelle 1: Ergebnisse der EDX-Messungen (Angabe in M.-%, n. n.= nicht nachweisbar)

Table 1: Results of EDX investigation (in weight-%, n. n. = not detectable)

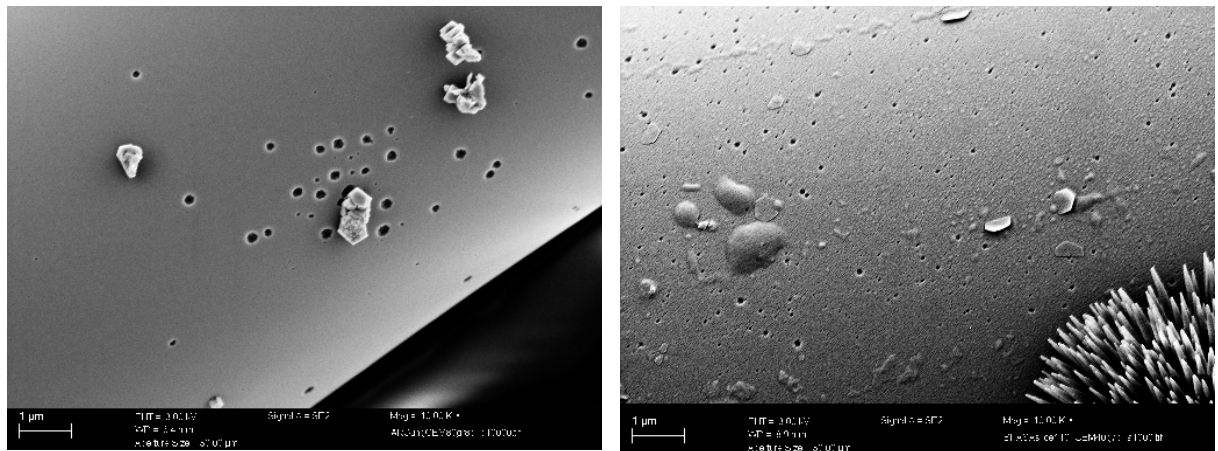
	AR-ung			Basalt		
	Ausg.-material	Korrosionsschicht	Fasernkern	Ausg.-material	Korrosionsschicht	Fasernkern
SiO ₂	65,2	44,2	58,7	54,7	19,5	53,2
ZrO ₂	13,1	36,2	15,4	-	-	-
NaO	10,8	8,3	13,3	2,4	n. n.	2,4
CaO	3,4	8,5	4,1	7,0	31,4	7,6
TiO ₂	5,5	2,7	6,3	0,8	2,8	1,0
K ₂ O	2,1	n. n.	2,3	1,6	n. n.	1,6
MgO	-	-	-	5,1	13,5	5,8
Fe ₂ O ₃	-	-	-	7,6	29,3	7,9
Al ₂ O ₃	-	-	-	20,9	3,5	20,5

Die chemische Zusammensetzung der Basaltfasern ist im Vergleich zu den AR-Glasfasern komplexer und unterscheidet sich hauptsächlich durch einen hohen Anteil an Eisen- und Aluminiumoxiden. Nach der Alterung in NaOH-Lösung sind in der äußeren Schicht keine Na⁺- und K⁺-Ionen mehr nachweisbar. Auch der Si- sowie Al-Anteil hat stark abgenommen. Dagegen findet eine Anreicherung an Ca, Ti, Mg sowie Fe in der Schicht statt. Auch der verbleibende Basaltfasernkern unterscheidet sich in seiner chemischen Zusammensetzung kaum vom Ausgangsmaterial, so dass darauf geschlossen werden kann, dass im Kern noch keine Schädigung durch Korrosion stattgefunden hat.

3.1.2 Korrosion in Zementlösung

Im Vergleich zur Korrosion in NaOH-Lösung zeigt sich in abfiltrierter Zementlösung ein völlig anderes Korrosionsbild. Wie in Bild 2 dargestellt, bildete sich keine korrodierte Außenschicht an der Faseroberfläche, sondern es ist die Ausbildung von verschiedenen großen und tiefen Löchern vorherrschend. Dieses Korrosionsbild zeigte sich sowohl an ungeschlichteten als auch an geschlichteten AR-Glasfasern. Am ungeschlichteten AR-Glas sind nach 8 Tagen bei 80°C deutlich über die ganze Glasfaseroberfläche verteilte Löcher erkennbar (Bild 2a).

Auch von anderen Autoren wird über Ausbildung dieser Korrosionsphänomene berichtet [7,8]. An der Basaltfaser treten diese Korrosionserscheinungen bereits bei 40°C nach 7 Tagen auf (Bild 2b). Um zu prüfen, ob dieses Korrosionsphänomen typisch für die Behandlung mit Zementlösung ist, wurden S-Glasfasern verschiedenen Typs mit Zementlösung behandelt und dabei ebenfalls eine über die gesamte Faseroberfläche verteilte Lochbildung festgestellt. Dieses Phänomen wurde damit als typische Korrosionserscheinung für die Lagerung in nachgestellter Porenlösung bestätigt. EDX-Untersuchungen zur Bestimmung der chemischen Veränderungen an der Faseroberfläche wurden nicht durchgeführt, da Calcit-Aufwachsungen zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen.



- (a) AR-Glasfaser nach der Lagerung bei 80°C nach 8 Tagen (10 000fache Vergrößerung) (b) Basaltfaser nach der Lagerung bei 40°C nach 7 Tagen (10 000fache Vergrößerung)
 (a) AR-glass fibre after storage at 80°C after a period of 8 days (magnitude 10 000) (b) Basalt fibre after storage at 40°C after a period of 7 days (magnitude 10 000)

Bild 2: Lochbildung an der Faser nach der Lagerung in Zementlösung

Fig. 2: Formation of holes after storage in cement solution

4 Zugversuch am Filament

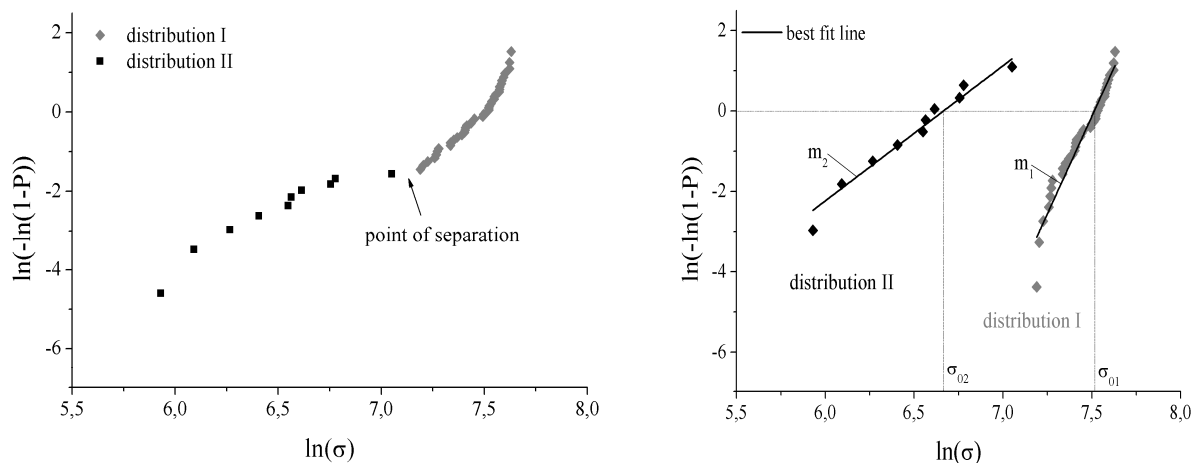
4.1 Auswertung mit Weibull-Verteilung

Die ermittelten Bruchspannungen der Glasfilamente wurden anhand der zweiparametrischen, einmodalen Weibull-Verteilung gemäß Gleichung 1 analysiert. Die Anwendung der zweiparametrischen Verteilung ist gemäß DIN EN 843-5 für die statistische Auswertung der mechanischen Eigenschaften keramischer Werkstoffe geeignet und wird in der Literatur weitestgehend so verwendet. Die Auswertung der ermittelten Bruchspannungen in dieser Untersuchung basiert auf den Vorgaben der DIN EN 843-5.

$$P(\sigma) = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \quad (1)$$

- mit $P(\sigma)$ Versagenswahrscheinlichkeit
 σ_0 charakteristische Weibull-Festigkeit (bei $P(\sigma)=0,6321$)
 σ gemessene Bruchspannung
 m Formparameter oder Weibull-Parameter

Die Weibull-Verteilung ist durch die Parameter m und σ_0 gekennzeichnet. Der Formparameter m ist ein Maß für die Streuung der Festigkeitswerte. Je größer m ist, desto enger liegen die gemessenen Festigkeitswerte beieinander. Der Skalenparameter σ_0 ist die Spannung, bei der 63,2 % der untersuchten Proben versagen. Im Weibull-Diagramm kann der Funktionsverlauf durch das Auftragen von $\ln(-\ln(1-P))$ gegen $\ln(\sigma)$ als Gerade dargestellt werden.



- (a) Vermengte Bruchspannungsverteilung im Weibull-Diagramm mit Trennstelle für Verteilung I und II
 (a) Mixed distribution of failure stresses plotted in a Weibull diagram with point of separation
- (b) Aufteilung einer Gesamtverteilung in Verteilung I und II mit der jeweiligen Ausgleichsgeraden
 (b) Separation of a complete distribution in distribution I and II each with the line of best fit

Bild 3: Auswertung der Bruchspannungen mittels Weibull-Verteilungsfunktion

Fig. 3: Analysis of failures stresses by Weibull distribution function

Wie aus Bild 3a hervorgeht (Bsp: ungeschlichtetes ARG, 2 Tage, 40°C), zeigt die Bruchspannungsverteilung zwei Bereiche mit unterschiedlichen Anstiegen, wenn Filamente der Mengen n_1 und n_2 , die aufgrund von zwei unterschiedlichen Arten von Defekten mit den Verteilungsfunktionen $P_1(\sigma)$ und $P_2(\sigma)$ versagen, miteinander vermengt vorliegen. Das Separieren in die Verteilungen I und II erlaubt die Anwendung der einmodalen Weibull-

Verteilungsfunktion (Gleichung 1). Um zu klären, ob eine vermengte Verteilungsfunktion vorliegt, wird für jeden Bereich der Datenpunkte die Ausgleichsgerade mittels Maximum-Likelihood-Methode bestimmt (Bild 3b). Dieses Verfahren endet, wenn eine Trennstelle gefunden wird, die zu einer Teilung in zwei Bereiche führt, deren Ausgleichsgeraden ein höheres Bestimmtheitsmaß R^2 aufweisen als die Gesamtverteilung. Zudem müssen die Formparameter m_1 und m_2 außerhalb des Vertrauensintervalls der Gesamtverteilung liegen, um die Existenz einer vermengten Verteilung zu bestätigen [9].

4.2 Lagerung in NaOH-Lösung

Die ermittelten Kennwerte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Bei einer Temperatur von 20°C konnte für alle Proben (ausgenommen nach 8 d) das Vorliegen von zwei vermengten Verteilungen nachgewiesen werden. Die so ermittelten Kennwerte gibt Tab. 2 wieder. Die Verteilung I zeichnet sich im Vergleich zu Verteilung II durch deutlich höhere Werte für die charakteristische Bruchspannung ($\sigma_1 > \sigma_2$) und den Formparameter ($m_1 > m_2$) aus. Bis zu einem Zeitraum von 7 d ist keine Abnahme von σ_1 feststellbar. Die Werte für σ_2 hingegen sinken von rund 1250 auf 800 MPa. Die Formparameter m_1 besitzen für die Proben von 1 bis 7 d Werte zwischen 13,3-17,1. Die einzige Ausnahme stellen die Proben nach 6 d Lagerung dar, die Gründe dafür konnten nicht geklärt werden. Die hohen Werte der Formparameter weisen auf eine sehr homogene Faseroberfläche hin, die zum Versagen der Filamente in einem engen Bruchspannungsbereich führt. Die Werte der Formparameter m_2 liegen zwischen 3,3-4,4. Der weite Versagensbereich deutet auf eine inhomogene Faseroberfläche hin. Die REM-Untersuchungen ergaben, dass bereits nach 1 d Lagerung in 5%-NaOH-Lösung eine Veränderung der Glasfaseroberfläche sichtbar ist. Des Weiteren wurde festgestellt, dass nicht an allen Bereichen der Faser der gleiche Korrosionsfortschritt vorzufinden ist. Durch die NaOH-Behandlung tritt eine deutliche Trennung in zwei Bruchspannungsverteilungen ein. Es ist davon auszugehen, dass große Defekte an der Glasfaseroberfläche bevorzugt von OH⁻-Ionen angegriffen werden. Dadurch wird hauptsächlich die Bruchspannung der Filamente beeinflusst, die diese großen Defekte aufweisen, so dass sich σ_2 verringert. Bei Filamenten mit kleinen Defekten ändert sich die Bruchspannung unter den gegebenen Alterungsbedingungen nicht, demzufolge bleiben σ_1 und m_1 konstant. Die bei 8 d Lagerung ermittelten Bruchspannungen lassen sich durch nur eine Ausgleichsgerade beschreiben. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial sinkt σ_0 geringfügig von 1850 auf 1650 MPa. Der Formparameter m sinkt deutlich von 6,9 auf 3,9 ab. Aus den Kennwerten sowie aus den REM-Aufnahmen kann abgeleitet werden, dass nach 8 d bereits eine große Anzahl von Glasfasern vom Einsetzen der Korrosion betroffen ist.

Bei einer Temperatur von 60°C traten (mit Ausnahme der Probe nach 3 d Lagerung) keine vermengten Bruchspannungsverteilungen auf (Kennwerte siehe Tabelle 3). Da bei höheren Temperaturen der Korrosionsvorgang schneller abläuft, wird bereits nach einem Tag ein Zustand erreicht, in dem sich an allen Filamenten eine deutliche, korrosionsbedingte Verände-

nung der Oberfläche vollzogen hat. Die charakteristische Bruchspannung σ_0 nimmt bis zum 5. Lagerungstag von 1800 auf 1270 MPa ab, danach ist ein Ansteigen von σ_0 auf rund 1600 MPa feststellbar.

Tabelle 2: Ermittelte Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für ungeschlichtetes AR-Glas nach Lagerung in 5%-NaOH-Lösung bei 20°C (*Kennwerte σ_0 und m der Gesamtverteilung, eine vermengte Verteilung liegt nicht vor)

Table 2: Values of the failure stress distribution of unsized AR-glass after storage in 5% NaOH solution at 20°C (*values σ_0 and m of the whole distribution, a mixed distribution is not existent)

Zeit [d]	Verteilung I				Verteilung II			
	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2
0*	1851	6,89	0,91	50	-	-	-	-
1	2022	17,08	0,92	36	1251	3,44	0,92	14
2	1857	15,58	0,95	36	1176	3,99	0,95	14
3	1869	13,29	0,97	41	1043	3,35	0,98	9
5	1816	13,31	0,75	38	1247	3,91	0,93	12
6	1804	9,61	0,94	42	823	4,42	0,86	8
7	1982	15,59	0,92	35	1059	3,28	0,88	15
8*	1647	3,92	0,95	50	-	-	-	-

Die Formparameter m bewegen sich zwischen Werten von 4,6-6,7 und liegen damit knapp unter dem Wert für $m = 6,9$ im Ausgangszustand. Anhand der REM-Untersuchungen der Proben kann abgeleitet werden, dass sich innerhalb des betrachteten Zeitraums eine Korrosionsschicht von einer solchen Dicke herausbildet, dass sie aufreißt und sich vom Glaskörper abhebt. Darunter befindet sich eine glatte, kaum korrodierte, „neue“ Glasfaseroberfläche. Die oben beschriebenen EDX-Untersuchungen zeigen, dass sich die chemische Zusammensetzung der Filamente im Ausgangszustand, verglichen mit der Zusammensetzung der „neuen“ Oberfläche des verbleibenden Glaskörpers, kaum unterscheidet. Es ist also anzunehmen, dass das Ablösen der Korrosionsschicht und das Freilegen des unkorrodierten, verbleibenden Glaskörpers der Grund für die Erhöhung der Festigkeit während der Alterung ist. Der Formparameter nach 8 d Lagerung liegt mit $m=6,7$ nahe am Wert für den Ausgangszustand und ist ein weiterer Hinweis darauf, dass sich unter der Korrosionsschicht eine unversehrte Oberfläche mit hauptsächlich kleinen Defekten befindet. Auch bei einer höheren Temperatur von 80°C wurde nach 1 d Lagerung ein Festigkeitsabfall und eine –steigerung nach dem 2. und 3. Lagerungstag festgestellt. Danach waren durch die starke Korrosion des verbleibenden Glas-

körpers keine repräsentativen Messungen mehr möglich. Um sicherzustellen, dass es sich bei der Ausbildung der Korrosionsschicht und den damit verbundenen Festigkeitseigenschaften nicht um einen Effekt handelt, der durch hohe Temperaturen hervorgerufen wird, wurden die Lagerungszeiten bei 20 und 40 °C bis zu 365 d verlängert. Auch bei diesen Temperaturen bildete sich eine Korrosionsschicht aus, deren Ablösen mit steigenden Werten für σ_0 und m verbunden ist. Basaltfasern weisen in 5%-NaOH-Lösung bereits bei einer Temperatur von 20 °C deutlich sichtbare Veränderungen der Faseroberfläche auf. Nach 2 d bei 40 °C hat sich bereits eine Korrosionsschicht gebildet, deren Ablösen auch bei Basaltfasern zur Erhöhung von σ_0 und m führt.

Tabelle 3: Ermittelte Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für ungeschlichtetes AR-Glas nach Lagerung in 5%-NaOH-Lösung bei 60°C (*Kennwerte σ_0 und m der Gesamtverteilung, eine vermengte Verteilung liegt nicht vor)

Table 3: Values of the failure stress distribution of unsized AR-glass after storage in 5% NaOH solution at 60°C (*values σ_0 and m of the complete distribution, a mixed distribution is not existent)

Zeit [d]	Verteilung I				Verteilung II			
	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2
0*	1851	6,89	0,91	50	-	-	-	-
1*	1803	5,41	0,91	50	-	-	-	-
2*	1682	5,01	0,98	50	-	-	-	-
3	1583	4,59	0,95	40	906	3,51	0,96	10
5*	1267	5,57	0,99	50	-	-	-	-
6*	1365	4,85	0,96	50	-	-	-	-
7*	1341	5,71	0,94	50	-	-	-	-
8*	1592	6,74	0,92	50	-	-	-	-

4.3 Lagerung in Zementlösung

In Zementlösung weisen die ungeschlichteten AR-Glasfasern im hier betrachteten Zeitraum erst bei hohen Temperaturen nach 7 und 8 d sichtbare Schädigungen auf (Bild 2a). Tabelle 4 beinhaltet die ermittelten Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen nach einer Lagerung bei 80°C. Die charakteristische Bruchspannung σ_0 nimmt ausgehend vom Ausgangszustand von 1850 MPa auf 950 MPa stetig ab. Der Formparameter m sinkt ausgehend vom Ausgangszustand innerhalb der ersten 5 Tage von 6,9 auf einen Bereich zwischen 3,3-5,7. Aus den abnehmenden Werten für σ_0 und m lässt sich schließen, dass korrosionsbedingte Verän-

derungen an einigen Bereichen der Faseroberfläche stattfinden, die allerdings aufgrund ihres lokalen Auftretens und ihrer geringen Größe mittels REM kaum nachzuweisen sind. Am 7. und 8. Tag treten vermengte Bruchspannungsverteilungen auf. Dabei weist Verteilung I jeweils einen, im Vergleich zum Ausgangszustand, deutlich niedrigeren Wert für σ_{01} auf. Daraus lässt sich ableiten, dass bei diesen Alterungsbedingungen keine Faser ohne Korrosionserscheinungen vorhanden ist.

Tabelle 4: Ermittelte Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für ungeschichtetes AR-Glas nach Lagerung in Zementlösung bei 80°C (*Kennwerte σ_0 und m der Gesamtverteilung, eine vermengte Verteilung liegt nicht vor)

Table 4: Values of the failure stress distribution of unsized AR-glass after storage in cement solution at 80°C (*values σ_0 and m of the complete distribution, a mixed distribution is not existent)

Zeit [d]	Verteilung I				Verteilung II			
	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2
0*	1851	6,89	0,91	50	-	-	-	-
1*	1670	4,84	0,94	50	-	-	-	-
2*	1293	3,28	0,96	50	-	-	-	-
3*	1366	5,74	0,98	50	-	-	-	-
5*	1039	5,26	0,91	50	-	-	-	-
7	1068	10,85	0,87	44	669	3,75	0,86	6
8	951	6,41	0,91	45	448	3,29	0,81	5

Die hohen Formparameter m zeigen, dass die Schädigungen homogen über die Faseroberfläche verteilt sind. Die wenigen, besonders stark geschädigten Bereiche führen zu einem Versagen bei sehr niedrigen Bruchspannungen, wie an den Werten σ_{02} und m_2 nachzuvollziehen ist. Eine Erhöhung der Bruchspannung innerhalb der Lagerungszeit wie sie bei der Lagerung in NaOH-Lösung auftritt, konnte in Zementlösung nicht festgestellt werden.

5 Zusammenfassung

In NaOH-Lösung und Zementlösung treten aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung unterschiedliche Korrosionsmechanismen auf. Das Ablösen der in NaOH-Lösung ausgebildeten Korrosionsschicht führt zum Freilegen eines unversehrten Faserkerns sowie zu einer Erhöhung der Bruchspannungen bis die Oberfläche erneut angegriffen wird.

Im Gegensatz dazu führt die Lagerung in Zementlösung über ein weites Zeit- und Temperaturintervall nicht zur Beeinträchtigung der Bruchspannung, da sich eine Ca-Si-Schicht ausbildet. Erst wenn diese Schutzschicht durchbrochen wird, führt der punktförmige Angriff der Faseroberfläche zu einem stetigen Abfall der Bruchspannungen. Diese Untersuchungen sind notwendige Vorarbeiten für die Beurteilung verschiedener Schichten. Anhand der Ergebnisse kann für Untersuchungen zum Einfluss von Schlichte sowie Beschichtung in NaOH-Lösung abgeleitet werden, dass die Alterungsbedingungen so zu wählen sind, dass es nicht zur vollständigen Ausbildung einer Korrosionsschicht kommt. Andernfalls wird die Schlichte mit der Korrosionsschicht abgelöst. In Zementlösung sollten Schichten bei ausgewählten Alterungsbedingungen beurteilt werden, die noch keine korrosionsbedingte Lochbildung hervorrufen.

6 Literatur

- [1] PAUL, A.: Chemical durability of glasses; a thermodynamical approach. *Journal of Materials Science* 12 (1977), p. 2246–2268
- [2] OKA, Y.; RICKER, S.; TOMOZAWA, M.: Calcium Deposition on Glass surface as an Inhibitor to Alkaline Attack. *Journal of the American Ceramic Society* 62 (1979), p. 11–12
- [3] BAUER, H. W.: *Verhalten von Glasfasern in Zementsuspensionen*. Universität Erlangen-Nürnberg, 1979 – Dissertation
- [4] TIESLER, H.: Zum chemischen Verhalten der Oberfläche glasiger Silicate gegenüber wässrigen Medien. Teil 1. Übersicht über bisherige Erkenntnisse. *Glastechnische Berichte* 54 (1981) p. 136–143
- [5] WIEGEL, E.: Über die Beeinflussung der Heißauslaugung von Silikatgläsern durch Metallspuren. *Glastechnische Berichte* 34 (1961) p. 259–268
- [6] EHRENTAUT, W.; PLONKA, R.; MÄDER, E.; GAO, S.-L.: Pilotanlage zum Erspinnen alkaliresistenter Glasfasern/ Pilot equipment for continuous spinning of alkaline resistant glass fibres. *Technische Textilien/Technical Textiles* 48 (2005) p. 22–24, E23-E25
- [7] KOPECSKÓ, K.: Durability of glass fibres. *6th RILEM Symposium on Fibre-Reinforced Concretes (FRC) - BEFIB 2004*, 20-22th Sept. 2004 Varenna, Italy, S. 583 – 592
- [8] Hempel, S.; Götze, M.; Hempel, R.: Korrosionsverhalten von AR-Glasfasern unter extremer Exposition. *Tagungsbericht 16. Internationale Baustofftagung „ibausil“*, Bd. 2, S. 223 – 230, Bauhaus-Universität Weimar, 2006-10-06
- [9] WILKER H.: *Weibull-Statistik in der Praxis: Leitfaden zur Zuverlässigkeitsermittlung technischer Produkte*. Books on Demand, 2004