

Zur Beurteilung von AR-Glasfasern in alkalischer Umgebung

von der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene

Dissertation

von

Christina Scheffler geb. Rothe
(Geboren am 30.03.1979 in Löbau)

Tag der Einreichung: 27.07.2009

Tag der Verteidigung: 17.12.2009

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Gert Heinrich
Prof. Dr. Viktor Mechtcherine

Vorsitzender der Promotionskommission
Prof. Dr.-Ing. Bernd Kieback

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden (IPF). Mein herzlicher Dank gilt Frau PD Dr.-Ing. habil. Edith Mäder für ihr stets offenes Ohr, die gute Betreuung und große Unterstützung während des Entstehens dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Gert Heinrich danke ich für die wohlwollende Förderung und die Übernahme des Hauptreferates. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Viktor Mechtcherine bedanke ich mich für die kritische Durchsicht der Arbeit und die Mitberichterstattung.

Im Laufe der letzten Jahre wurde ich von meinen Kollegen in der Abteilung Verbundwerkstoffe nicht nur in wissenschaftlicher, fachlicher, sondern auch in moralischer Hinsicht in einem überaus kollegialen Umfeld unterstützt, wofür ich sehr dankbar bin. Zum Gelingen der Arbeit trugen zahlreiche Diskussionen mit Frau Rosi Plonka bei, die mir das Wie und Warum von Schlichtezusammensetzungen aus chemischer Sicht sowie ihre Erfahrungen zum Glasfaserspinnen näher brachte. Bedanken möchte ich mich aber auch für Unterhaltungen durchsetzt von allerlei nützlichen Lebensweisheiten und ihrem herzlichen Lachen.

Das umfangreiche Versuchsprogramm meiner Arbeit wäre ohne die Hilfe zahlreicher Kollegen nicht denkbar gewesen. In diesem Sinne möchte ich mich ganz besonders bei Frau Alma Rothe und Frau Steffi Preßler bedanken, die immer wieder dazu bereit waren, neue Probenreihen anzugehen und mir im Labor Platz zu schaffen. Herrn Dr.-Ing. Jianwen Liu danke ich für seinen unermüdlichen Fleiß bei der Durchführung von unzähligen Einzelfaserzugprüfungen. Auch bei Frau Birgit Schulze, Frau Sabine Görner, Herrn Dr. Rüdiger Häßler, Herrn Werner Ehrentraut und Herrn Falk Eberth möchte ich mich für ihre Unterstützung während meiner Promotion bedanken.

Besonders wertvoll war für mich die aufgeschlossene und freundliche Zusammenarbeit mit den Kollegen vom Institut für Baustoffe der TU Dresden. Herr Dr.-Ing. Marko Butler wurde es nie leid neue Proben in seine Versuchsreihen aufzunehmen und sich mit meinen Fragen auseinanderzusetzen. Besonders bedanken möchte ich mich für seine kritischen Hinweise zu meiner Arbeit, aber auch für die Aufmunterungen zwischendurch. Frau Simone Hempel danke ich herzlich für die Durchführung der Gefügeuntersuchungen und EDX-Analysen sowie den hilfreichen, fachlichen Diskussionen. Nicht zuletzt danke ich Herrn Kai-Uwe Mehlisch für seine Mitarbeit und die Bereitschaft Kurierfahrten zwischen den Instituten zu übernehmen.

Bei Susan Rudzinski möchte ich mich für die vielen netten Gespräche, bei denen es nicht nur um Alterungsversuche und Glasfasern ging, bedanken. Theresa Förster danke ich für

ihr stetes Hinterfragen sowie für ihre Tipps während des Verfassens meiner Arbeit, aber auch für die schöne Zeit in unserem kleinen Büro zwischen Kaffeetassen und Spinnkuchen.

Ein besonders großes Dankeschön geht an meinen Mann Micha, der mich nicht nur beim Erstellen meiner Dissertation unterstützt hat, sondern auch durch seinen Einsatz als liebevoller Familienvater ein großer Rückhalt war und ist.

Dresden, im Juli 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielstellung und Vorgehensweise	3
3	Stand des Wissens	5
3.1	Glas	5
3.1.1	Herstellung von Glasfasern	5
3.1.2	Aufbau und Struktur von Gläsern	6
3.1.3	Festigkeit von Glas	7
3.1.4	Festigkeit von Glasfasern	8
3.1.5	Zirkonhaltige Glasfasern	10
3.2	Schlichte	10
3.2.1	Funktionen und Anforderungen	10
3.2.2	Zusammensetzung der Schlichte	11
3.2.3	Einfluss der Schlichte auf die Filamentfestigkeit	13
3.3	Polymerbeschichtung	15
3.3.1	Polymerdispersionen	15
3.3.2	Filmbildung	16
3.3.3	Anwendung von Polymerdispersionen in mineralischen Bindemitteln	17
3.3.4	Polymerbeschichtung von Glasfasern zur Betonverstärkung	18
3.3.5	Beständigkeit von Schlichten und Polymerbeschichtungen in alkali- scher Umgebung	19
3.4	Feinbeton	20
3.4.1	Struktur und Bestandteile	20
3.4.2	Portlandzementklinker – chemische Zusammensetzung	22
3.4.3	Hydratation des Portlandzementes	23
3.4.4	pH-Wert der Porenlösung	25
3.4.5	Möglichkeiten zur Reduzierung des pH-Wertes	25
3.5	Beständigkeit von Glas	26
3.5.1	Beständigkeit in Wasser	26
3.5.2	Beständigkeit in Säuren	27
3.5.3	Beständigkeit in Basen	28
3.5.4	Einfluss der Zusammensetzung der Korrosionslösung	28
3.5.5	Korrosion von AR-Glas	30
3.5.6	Spannungsrissskorrosion	33

3.6	AR-Glas im Betonverbund	35
3.6.1	Korrosion von AR-Glas im Betonverbund	35
3.6.2	Zeitabhängige Veränderungen der Glas/Beton-Grenzschicht	36
3.6.3	Kristallisationsdruck durch Hydratationsprodukte	38
3.7	Dauerhaftigkeitsmodelle	38
3.7.1	Dauerhaftigkeitsmodell von LITHERLAND	38
3.7.2	Static-Fatigue-Modell von PURNELL	39
3.7.3	Dauerhaftigkeitsmodell von ORLOWSKY	40
4	Material und Methoden	42
4.1	Material	42
4.1.1	AR-Glasfasern	42
4.1.2	Schlichte und Polymerbeschichtung	43
4.1.3	Feinbeton	45
4.2	Methoden	46
4.2.1	Beschleunigte Alterung von AR-Glas in alkalischen Lösungen	46
4.2.1.1	Allgemeines	46
4.2.1.2	Herstellung der Proben	48
4.2.1.3	Herstellung und Zusammensetzung der Korrosionslösungen	49
4.2.2	Bestimmung des Schlichtegehaltes	50
4.2.3	Zugversuch am Filament	50
4.2.3.1	Allgemeines	50
4.2.3.2	Probenherstellung, Versuchsaufbau und -durchführung	51
4.2.4	Auswertung mittels WEIBULL-Verteilungsfunktion	52
4.2.4.1	Allgemeines	52
4.2.4.2	Grafische Ermittlung der WEIBULL-Parameter	52
4.2.4.3	Analytische Ermittlung der Parameter m und σ_0	54
4.2.4.4	Vertrauensbereich	56
4.2.4.5	Auswertung vermengter WEIBULL-Verteilungen	58
4.2.5	Zugversuch am Multifilamentgarn	58
4.2.5.1	Allgemeines	58
4.2.5.2	Probenherstellung, Versuchsaufbau und -durchführung	59
4.2.6	Zugversuch an Betonverbunden mit unterkritischem Faservolumen- gehalt	60
4.2.6.1	Allgemeines	60
4.2.6.2	Aufbau und Herstellung der Probekörper	61
4.2.6.3	Durchführung der Prüfung	63
4.2.6.4	Auswertung der Messergebnisse	63
4.2.7	Beschleunigte Alterung von Betonverbunden	66
4.2.7.1	Allgemeines	66
4.2.7.2	Behandlung der Proben bei beschleunigter Alterung	67
4.2.8	Rasterelektronenmikroskopie	67

5	Ergebnisse	69
5.1	REM-Untersuchungen	69
5.1.1	Allgemeines	69
5.1.2	AR-Glasfasern im Ausgangszustand	69
5.1.3	Korrosionsmerkmale in NaOH-Lösung	70
5.1.4	Korrosionsmerkmale in Zementlösung	74
5.1.5	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	76
5.1.6	Zusammenfassung	77
5.2	Zugversuch am Filament	77
5.2.1	Beispiele zur Auswertung von Bruchspannungsverteilungen	77
5.2.2	AR-Glasfilamente im Ausgangszustand	80
5.2.3	Alterung in NaOH-Lösung	82
5.2.3.1	Ungeschlichtete AR-Glasfilamente in NaOH-Lösung	82
5.2.3.2	Korrosionsablauf in NaOH-Lösung	84
5.2.3.3	Geschlichtete AR-Glasfilamente in NaOH-Lösung	87
5.2.3.4	Zusammenfassung	91
5.2.4	Alterung in Zementlösung	92
5.2.4.1	Ungeschlichtete AR-Glasfilamente in Zementlösung	92
5.2.4.2	Korrosionszustände in Zementlösung	95
5.2.4.3	Geschlichtete AR-Glasfilamente in Zementlösung	97
5.2.4.4	Zusammenfassung	99
5.3	Bestimmung des Schlichtegehaltes	100
5.3.1	Schlichtegehalt im Ausgangszustand	100
5.3.2	Schlichtegehalt nach der Alterung	100
5.3.3	Zusammenfassung	102
5.4	Zugversuch am Multifilamentgarn	102
5.4.1	Allgemeines	102
5.4.2	Rovings mit Polymerbeschichtung im Ausgangszustand	103
5.4.3	Alterung in NaOH-Lösung	104
5.4.4	Alterung in Zementlösung	106
5.4.5	Zusammenfassung	108
5.5	Zugversuche Betonverbund	108
5.5.1	Leistungsvermögen bei Standardlagerung	108
5.5.2	Leistungsvermögen nach Alterung	111
5.5.3	Zusammenfassung	119
6	Zusammenfassung und Ausblick	121
6.1	Zusammenfassung	121
6.2	Ausblick	124
	Anhang A	126
	Anhang B	132
	Anhang C	157

Anhang D

158

Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Lateinische Buchstaben

A	Häufigkeitsfaktor
a	Risstiefe/Fehlstellentiefe; Anstieg
a_0	Ausgangsrisstiefe/Ausgangsfehlstellentiefe
b	Berichtigungsfaktor
c	konstantes Glied der linearen Gleichung
D	Filamentdurchmesser im Ausgangszustand
d	Filamentdurchmesser nach Korrosion
E	Elastizitätsmodul
E_A	Aktivierungsenergie
F	Kraft, Prüfkraft
F_{max}	maximale Faserauszugskraft
F_S	Prüfkraft nach Versagen der Betonmatrix
F_U	Prüfkraft im ungerissenen Zustand
G	Glühverlust
G_g	Gewichtsverlust
K_I	Spannungsintensitätsfaktor
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_1	empirische Konstante
k_2	empirische Konstante
L	Likelihoodfunktion
L_W	wirksame Verformungslänge eines Filamentes
ℓ_{max}	Faktor zur Berechnung der oberen Grenze des Vertrauensbereiches von m
ℓ_{min}	Faktor zur Berechnung der unteren Grenze des Vertrauensbereiches von m
m	Formparameter, WEIBULL-Modul
$m_i \ i = 1, 2, 3$	Formparameter der Bruchspannungsverteilung I, II bzw. III
\hat{m}	Schätzwert des Formparameters
\hat{m}_{cor}	berichtigter Wert des Formparameters
m_{max}	obere Grenze des Vertrauensbereiches des Formparameters

m_{min}	untere Grenze des Vertrauensbereiches des Formparameters
N	Anzahl von Elementen
n	Stichprobenanzahl
P	Bruchwahrscheinlichkeit
P_A	Aussagewahrscheinlichkeit
Q	Alkaliabgabe
R	Universelle Gaskonstante
R^2	Bestimmtheitsmaß
R_i^2 $i = 1, 2, 3$	Bestimmtheitsmaß der Bruchspannungsverteilung I, II bzw. III
T_g	Glasübergangstemperatur
t	Zeit
t_{max}	Faktor zur Berechnung der oberen Grenze des Vertrauensbereiches von σ_0
t_{min}	Faktor zur Berechnung der unteren Grenze des Vertrauensbereiches von σ_0
v_K	Verformungsgeschwindigkeit am Kolben
W	Rissöffnungsarbeit
w	Rissweite, Verschiebung
w_K	Maschinenkolbenweg
$w_{F_{max}}$	Rissweite bei maximaler Faserauszugskraft
w_S	Rissweite nach Versagen der Betonmatrix
w_U	Rissweite im ungerissenen Zustand

Griechische und sonstige Formelzeichen

γ	Oberflächenenergie
σ	Bruchspannung
$\hat{\sigma}_0$	Schätzwert der charakteristischen Bruchspannung
σ_0	charakteristische WEIBULL-Bruchspannung/Skalenparameter
σ_{0i} $i = I, II, III$	charakteristische WEIBULL-Bruchspannung der Verteilung I, II bzw. III
σ_{max}	oberer Wert des Vertrauensbereiches der charakteristischen WEIBULL-Bruchspannung
σ_{min}	unterer Wert des Vertrauensbereiches der charakteristischen WEIBULL-Bruchspannung
σ_u	Grenzbruchspannung

Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy
A-Glas	alkalihaltiges Glas (A=Alkali)
APS	Aminopropyltrimethoxysilan
AR-Glas	alkaliresistentes Glas (AR=Alkaline Resistant)
ASTM	American Society for Testing and Materials
BISFA	Bureau International pour la Standardisation des Fibres Artificielles
CEM I	Portlandzement
CEM II	Portlandzement mit Zusatzstoffen
CEM III	Hochofenzement
CemFIL	Markenname eines AR-Glases, Hersteller: Saint Gobain Vetrotex
CH	Calciumhydroxid
CSH	Calciumsilicathydrat
DIN	Deutsche Industrienorm
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EN	Europäische Norm
E-Glas	Electric, Standard-Glastyp, gute elektrische Isolationseigenschaften
ECR-Glas	Electrical & Chemical Resistance, chemisch beständige E-Glasfaser
EDX	Energy Dispersive X-ray
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
FSG	Feststoffgehalt
ISO	International Organization for Standardization
LRA	Lineare Regressionsanalyse
max	maximal
min	minimal
MFT	Minimale Filmbildungstemperatur
ML	Maximum Likelihood
NaOH	Natriumhydroxid
NEG	Nippon Electric Glass; Bezeichnung eines AR-Glases
pH	pondus Hydrogenii, negativ dekadischer Logarithmus der Oxoniumionenaktivität
PP	Polypropylen
PTMO	Propyltrimethoxysilan
PU	Polyurethan
PVAc	Polyvinylacetat
REM	Rasterelektronenmikroskop
R-Glas	hochfestes Glas (R=Resistance)
r. L.	relative Luftfeuchte
SE	Sekundärelektronen
SFB	Sonderforschungsbereich
S-Glas	hochfestes Glas (S=Strength)

SIC	Strand-in-Cement
SNMS	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie
w/z	Wasser/Zement

1 Einleitung

Beton besitzt weltweit die größte Bedeutung als fast universell einsetzbares Baumaterial. Die Zugfestigkeit des Betons beträgt nur ungefähr 10 % der hohen Druckfestigkeit, so dass Bauteile für Zug- und Biegebeanspruchung mit Stahl verstärkt werden. Bauteile aus Stahlbeton erlauben eine Vielzahl von Anwendungs- und Gestaltungsmöglichkeiten, sind aber in Bezug auf Mindestdicke und Masse begrenzt; die Herstellung dünnwandiger Bauteile aus Stahlbeton ist nicht möglich. Zum Schutz der Stahlbewehrung vor Korrosion ist eine Betonüberdeckung von mehreren Zentimetern notwendig [1], woraus größere Bauteildicken resultieren als für die tragende Funktion des Bauteils erforderlich wären.

Kurzfasern aus verschiedensten Materialien werden als alternative Bewehrung im Beton eingesetzt. Besonders verbreitet ist der Einsatz von *alkaliresistenten Glasfasern (AR-Glasfasern)* sowie Carbonfasern. Die Kurzfasern weisen im Beton eine zufällige Verteilung auf, so dass zum rissüberbrückenden Lastabtrag nicht die gesamte, eingebrachte Fasermenge, sondern nur der entsprechend orientierte Faseranteil beiträgt. Um eine ausreichende Bewehrungswirkung zu erreichen, müssen daher hohe Faservolumenanteile in den Beton eingebracht werden, was sich allerdings negativ auf die Verarbeitbarkeit des Faser-Beton-Gemisches auswirkt, wodurch wiederum der Verbund zwischen Faser und Betonmatrix beeinträchtigt wird. In Abhängigkeit von Faserart, Betonzusammensetzung sowie Verarbeitungstechnologie ergibt sich ein maximaler Faservolumenanteil von 6 Vol.-% [2, 3].

Durch neue Entwicklungen in der Textiltechnik ist es seit einigen Jahren möglich, textile Flächengebilde aus schwer zu verarbeitenden Glas-, Carbon- sowie anderen Hochleistungsfasern herzustellen. Mehrere Hundert, als Filamente bezeichnete, Endlosfasern werden dabei in Form von Multifilamentgarnen (Rovings) verarbeitet. Obwohl es sich gemäß Herstellungsprozess um (Endlos-)Filamente handelt, werden die Begriffe Faser und Filament häufig – auch in dieser Arbeit – als Synonyme füreinander verwendet. Der Einsatz textiler Strukturen als Bewehrung im Beton ermöglicht das belastungsgerechte Einbringen von Endlosfasern, wodurch die Effektivität im Vergleich zum Kurzfaserbeton deutlich erhöht wird. Der auf diese Weise hergestellte Verbundwerkstoff wird als *textilbewehrter Beton* bezeichnet [3, 4].

Im Rahmen des an der TU Dresden angesiedelten Sonderforschungsbereiches (SFB) 528 „Textile Bewehrungen zur bautechnischen Verstärkung und Instandsetzung“ wurde die Basis für die Verwendung dieses innovativen Verbundwerkstoffes im Bauwesen geschaffen. Dies beinhaltet Grundlagenuntersuchungen hinsichtlich der Werkstoffe, der mechanischen Beschreibung, der konstruktiven Bemessung, der bautechnischen Umsetzung, aber auch bezüglich der Langzeiteigenschaften und damit der Sicherheit bzw. Dauerhaftigkeit.

Obwohl Carbonfasern in den letzten Jahren immer häufiger für die Betonbewehrung eingesetzt werden, stellt AR-Glas, aufgrund seines günstigen Preis/Leistungsverhältnisses, das derzeit meist verwendete Fasermaterial dar. AR-Glasfasern weisen durch ihren erhöhten Zirkondioxidanteil im alkalischen Milieu des Betons eine deutlich höhere Beständigkeit im Vergleich zu Glasfasern anderer chemischer Zusammensetzung auf. Dennoch kann auch diese Glasstruktur dem alkalischen Angriff über längere Zeiträume nicht standhalten [5,6], so dass eine Schädigung der Glasfaser durch Glaskorrosion einsetzt.

Während des Spinnprozesses wird auf die Glasfaser die *Schlichte* aufgebracht, die zumeist aus Polymeren besteht und eine Schutzschicht von <100 nm Dicke auf der Glasfaseroberfläche bildet. An die Schlichte werden verschiedene Anforderungen gestellt: sie soll nicht nur die textile Verarbeitung der Glasfaser gewährleisten, sondern auch die Faserfestigkeit und die Haftung zur Matrix erhöhen. Im Vergleich zu Verbundwerkstoffen mit Polymermatrix stellt im Falle der Betonbewehrung die hochalkalische Matrix eine korrosive Umgebung dar, so dass der Schutz der Glasfaser mittels Schichten eine besondere Rolle spielt.

Zusätzlich zur Schlichte werden innerhalb des SFB 528 (Teilprojekt A5) *Polymerbeschichtungen* entwickelt, die auf textile Gelegestrukturen aufgebracht werden, um die Effizienz der textilen Bewehrung zu erhöhen. Die Polymerbeschichtungen übernehmen zum großen Teil Funktionen der Schlichte, sind jedoch auch für die Formstabilität und Handhabbarkeit der textilen Gelegestrukturen erforderlich.

Um diese vielfältigen Funktionen erfüllen zu können, müssen Schichten bzw. Beschichtungen entwickelt werden, die sowohl die Ausbildung einer geeigneten *Grenzschicht* zur Verbesserung der Verbundeigenschaften gewährleisten, als auch die notwendige Alkaliresistenz besitzen, um über längere Zeiträume das Leistungsvermögen des Verbundes aufrecht zu erhalten und die Glasfaseroberfläche schützen zu können. Dazu stellt die Erarbeitung aussagekräftiger Methoden zur Beurteilung der Beständigkeit von Schichten und Polymerbeschichtungen eine wichtige Grundlage dar.

Das Verbundverhalten wird neben dem Fasermaterial, der Schlichte und Polymerbeschichtung und dem Aufbau der textilen Gelegestruktur in hohem Maße durch die Betonzusammensetzung und den Umgebungsbedingungen während der Erhärtung beeinflusst. Im Vergleich zu den während der Aushärtung des Betons entstehenden Hydratationsprodukten sind die Glasfilamente deutlich kleiner. Die Struktur der Hydratationsprodukte in der Grenzschicht sowie die Eigenschaften der oberflächenmodifizierten Glasfilamente beeinflussen daher das Leistungsvermögen des Verbundes zwischen Faser und Matrix. Die mit zunehmendem Alter fortschreitende Veränderung des Betongefüges kann Veränderungen des Lastabtragsverhaltens der Verstärkungsfasern mit sich bringen und beeinflusst dadurch das Materialverhalten des textilbewehrten Betons [7].

2 Zielstellung und Vorgehensweise

Für die Ableitung von Aussagen zur Beständigkeit von AR-Glasfasern in textilbewehrtem Beton ist es wichtig, die durch die Zeit und die Umgebungsbedingungen hervorgerufenen Eigenschaftsveränderungen benennen zu können. Ziel dieser Arbeit ist die Aufklärung der an geschichteten bzw. beschichteten AR-Glasfasern ablaufenden Mechanismen in alkalischer Umgebung, um so die Beständigkeit der Fasern zu beurteilen. Die Anwendung der experimentellen Methoden zur beschleunigten Alterung von Glasfasern oder Betonverbunden ohne die Kenntnis des Korrosions- bzw. Alterungsmechanismus sind mitunter nicht aussagekräftig. So können beispielsweise anhand des Masseverlustes oder der Abnahme der Zugfestigkeit nach der Alterung von Glasfasern in wässrigen Lösungen keine Rückschlüsse darüber gezogen werden, ob diese Veränderung aufgrund von Schichtedegradation oder bereits durch Glaskorrosion hervorgerufen wird.

Zur Aufklärung dieser Fragestellung werden grundlegende Untersuchungen zur beschleunigten Alterung von vorerst ungeschichteten AR-Glasfilamenten in alkalischen Lösungen durchgeführt. Dabei werden die Einflüsse verschiedener Faktoren wie Temperatur, Zeit und pH-Wert erfasst, wobei die Auswirkung der verschiedenen Korrosionsmedien NaOH-Lösung und Zementlösung im Vordergrund steht. Die dabei mittels Rasterelektronenmikroskopie gewonnenen Erkenntnisse über korrosionsbedingte Veränderungen der Glasfaseroberfläche sowie des Ausmaßes des Festigkeitsverlustes dienen der Aufklärung der Mechanismen und sind Voraussetzung für die Untersuchungen von geschichteten AR-Glasfasern in alkalischen Lösungen.

Multifilamentgarne mit unterschiedlichen Polymerbeschichtungen werden als Modellverbunde im Beton betrachtet und bei unterschiedlichen Alterungsbedingungen untersucht. Dadurch soll überprüft werden, ob die in alkalischer, wässriger Lösung hervorgerufenen Korrosionsphänomene auch in gealterten Betonproben auftreten. Des Weiteren sind grundlegende Untersuchungen dazu erforderlich, ob und in welchem Umfang Polymerbeschichtungen in der Lage sind, das Leistungsvermögen von Betonverbunden über einen längeren Zeitraum aufrecht zu erhalten.

Abgeleitet aus der Zielstellung werden die Darstellungen wie folgt systematisch gegliedert:

Der Stand des Wissens im **3. Kapitel** beinhaltet die Charakterisierung der verschiedenen Verbundkomponenten Glas, Schlichte, Polymerbeschichtung und Beton sowie deren Zusammenwirken als Verbundwerkstoff. Die sich daraus ergebenden Wechselwirkungen werden erläutert und die Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit des Betonverbundes diskutiert. Die in der Literatur bekannten Dauerhaftigkeitsmodelle werden im Anschluss daran

vorgestellt.

In **Kapitel 4** werden die eingesetzten Materialien und Methoden beschrieben. Dabei beinhalten die einzelnen Abschnitte Diskussionen, die Gründe und Zielstellung der gewählten Untersuchungsmethode deutlich machen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in **Kapitel 5** dargestellt. Im Anschluss an die REM-Untersuchung nach beschleunigter Alterung wird der Einfluss der detektierten Veränderungen der Glasfaseroberfläche auf die Bruchspannung der AR-Glasfilamente ermittelt. Die WEIBULL-Verteilungsfunktion stellt die Grundlage für die Analyse der Bruchspannungsverteilungen dar. Den Untersuchungen an un-/geschichteten Filamenten schließen sich die Untersuchungen an polymerbeschichteten Rovings an. Im abschließenden Teil des Kapitels werden die Ergebnisse der Alterung von glasfaserverstärkten Betonproben vorgestellt. Aufgrund der komplexen Fragestellung enthält jeder Abschnitt eine kurze Zusammenfassung.

Im abschließenden **Kapitel 6** wird eine Zusammenfassung der Arbeit und ein Ausblick auf mögliche weitere Forschungsziele gegeben, die sich als Konsequenz der Arbeit ableiten lassen.

3 Stand des Wissens

3.1 Glas

3.1.1 Herstellung von Glasfasern

Glasfasern werden im Düsenziehverfahren hergestellt (Abb. 3.1). Das Rohmaterial, wie Quarzsand, Soda, Kalkstein, Tonerde, Borsäure, Flusspat sowie verschiedene Metalloxide, wird gemischt (glass batch) und der Schmelzwanne (bushing) zugeführt [8].

Die Schmelzeinheiten arbeiten häufig kontinuierlich bei konstanter Heizleistung, um eine homogene Schmelze zu erhalten. Der Schmelzvorgang verläuft dabei in zwei Stufen: dem eigentlichen Schmelzen und dem Homogenisieren (Läutern) [9]. Das Aufschmelzen findet in einem Temperaturbereich von 1200-1700 °C statt, wobei die Schmelztemperatur bestimmend für die Schmelzviskosität ist [10]. Über Düsen am Boden der Schmelzwanne mit Durchmessern von 1-2 mm tritt die Schmelze aus. Durch das Abziehen und rasche Abkühlen der Schmelze mit Geschwindigkeiten von 25 bis zu 150 m/s werden die einzelnen Glasfilamente ersponnen [11]. Je höher die Abzugsgeschwindigkeit während des Spinnprozesses, desto geringer ist der Durchmesser der Glasfilamente, der häufig zwischen $5\ \mu\text{m}$ – $30\ \mu\text{m}$ beträgt [12].

Unmittelbar nach dem Spinnen und Abkühlen erfolgt das Aufbringen der Glasfaserschlichte (Abschnitt 3.2) mittels Schlichtewalze (Abb. 3.1). Anschließend werden die Filamente zu einem Direktroving zusammengeführt und auf Spulen aufgewickelt. Da die Schlichte während des Spinnvorganges nicht vollständig trocknet, werden die Spulen thermisch nachbehandelt, wobei die Temperatur vom verwendeten Schlichtesystem abhängig ist. Der Spinnprozess wird direkt von der Schmelztemperatur, dem hydrostatischen Druck der Glasschmelze sowie der Abzugsgeschwindigkeit kontrolliert, wodurch wiederum Massenstrom, Abzugskraft, Filamentdurchmesser, Zugfestigkeit und Abkühlrate beeinflusst werden [14]. Die Temperatur und die chemische Zusammensetzung müssen während des Spinnprozesses exakt eingehalten werden, da geringste Abweichungen zu Veränderungen des Filamentdurchmessers sowie der Festigkeit führen können. Ebenso sind die präzisen Düsen und die konstante Abzugsgeschwindigkeit des Wickelaggregates Voraussetzung für einen konstanten Durchmesser. Die chemische Zusammensetzung des Glases, die Temperatur der Schmelze sowie die Spinnengeschwindigkeit wirken sich auf die Korrosionsbeständigkeit der Glasfasern aus [14].

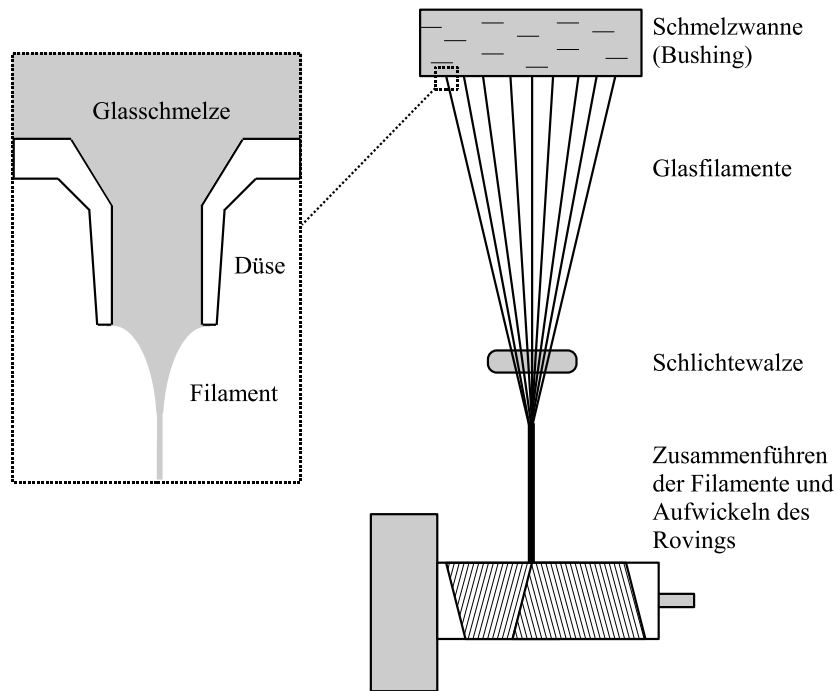


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Düsenziehverfahrens zur Glasfaserherstellung (rechts); aus einer Düse der Schmelzwanne austretendes Glas mit ausgeformtem Meniskus (links, nach [13])

3.1.2 Aufbau und Struktur von Gläsern

Glas ist ein Stoff im amorphen, nichtkristallinen Festzustand. Der Glaszustand lässt sich physikalisch-chemisch als eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit bzw. Schmelze beschreiben. Glas ist ein anorganisches, oxidisches Schmelzprodukt, das durch einen Einfriervorgang ohne Auskristallisation der Schmelzphasenkomponenten in den festen Zustand überführt wird [15].

Die Fähigkeit zur Glasbildung ist nach GOLDSCHMIDT [16] vom Größenverhältnis der Ionenradien abhängig. Ein Oxid oder eine einfache Verbindung sollen in ihrer Schmelze nur dann zur Glasbildung fähig sein, wenn das Radienverhältnis von Kation zu Anion ($r_K : r_A$) im Bereich von 0,2 bis 0,4 liegt. Diese Bedingung wird von den Hauptglasbildnern SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 und BeF_2 erfüllt, wobei der am häufigsten vorkommende Netzwurkbildner SiO_2 ist.

Die Netzwerkktheorie von ZACHARIASEN [17] und WARREN [18] legt $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder als kleinste Baueinheit zugrunde, welche über Brückensauerstoff miteinander verbunden sind. Diese Tetraeder sind nicht wie in kristallisierten Verbindungen symmetrisch miteinander zu einem räumlichen Netzwerk verknüpft (Abb. 3.2), sondern bilden im Glas räumlich ungeordnete, unendliche Netzwerke (Abb. 3.3).

Der Aufbau der Glasstruktur wird durch Netzwurkwandler, wie Na, K, Ca und Ba, modifiziert (Abb. 3.4). Die Zugabe von großen Kationen in die Raumnetzwerke niedriger Ordnung, beispielsweise durch das Zusammenschmelzen von SiO_2 mit Na_2O oder CaO ,

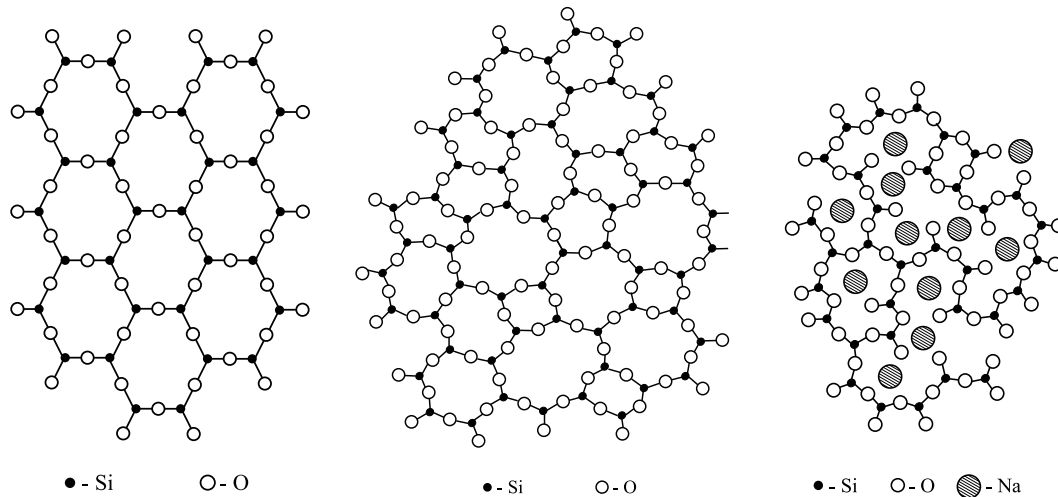
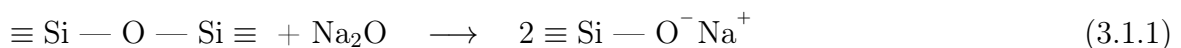


Abb. 3.2: Kristalline SiO_2 - **Abb. 3.3:** Amorphe SiO_2 - **Abb. 3.4:** Struktur eines Natrium-Silikat-Glases nach WARREN [18]
 Tetraederstruktur [17] Tetraederstruktur [17]

führt zu Brückensprengungen (Gl. 3.1.1). Der mit dem großen Kation eingeführte Sauerstoff nimmt dabei die freie Ecke eines der beiden getrennten Tetraeder ein [18]. Durch das Auseinanderklaffen des Netzwerkes an dieser Stelle entsteht ein Hohlraum, in dem das Kation Platz findet. Die daraus folgende Herabsetzung des Vernetzungsgrades und Schwächung der Struktur führt zu einer in der Regel beabsichtigten Herabsetzung der Schmelztemperatur. Zwischenoxide, wie Al, Mg, Zn, Pb, Be, nehmen eine Mittelstellung zwischen Netzwerkbildnern und Netzwerkwandlern ein. Sie können je nach der Glaszusammensetzung sowohl tetraederbildend das Glasgerüst verfestigen als auch das Grundgerüst weiter auflockern; allein sind sie jedoch nicht zur Glasbildung fähig [19].



Die Netzwerktheorie wurde von 1942 von DIETZEL [20] weiterentwickelt. Er berücksichtigte zusätzlich zu den Größenverhältnissen die Ladungen der Ionen und die entsprechenden Auswirkungen bei der Erstarrung der Schmelze. Die beteiligten Ionen lassen sich auch ihrer Feldstärke nach in die von ZACHARIASEN unterschiedenen Gruppen, Netzwerkbildner, Netzwerkwandler und Zwischenoxide, einordnen [19]. Beim Abkühlprozess einer Schmelze konkurrieren Kationen um die Sauerstoffionen, um sich mit ihnen in dichtester Packung zu umgeben. Bei gleicher Feldstärke zweier Kationenpartner kommt es zur Entmischung in getrennte Phasen in Form der reinen Oxide. Nach DIETZEL wächst die Tendenz zur Glasbildung mit steigendem Feldstärkeunterschied an.

3.1.3 Festigkeit von Glas

Die mechanische Festigkeit von Glas wird durch die Stärke der chemischen Bindungen zwischen den Glasbausteinen bestimmt [19]. Den dominierenden Einfluss haben aller-

dings mechanische Defekte, die durch den strukturellen Aufbau (Entmischung, Kristallisation) wie auch durch die Auswirkung von Oberflächeneinflüssen bedingt sind [21]. Da die Struktur von Gläsern sehr unterschiedlich sein kann [9] und die Zahl der Sekundäreinflüsse auf die Festigkeit hoch ist, kann die Frage nach der Festigkeit nicht ohne weiteres beantwortet werden. Berechnungen der theoretischen Festigkeit von reinem SiO_2 -Glas ergeben 10.000-30.000 MPa [19]. Für Mehrkomponentengläser ergeben sich unter Einbeziehung der Schwächung der Si-O-Bindung bei Raumtemperatur Biegefestigkeiten von 6.000-9.000 MPa [21].

Zwischen den hohen, theoretischen und geringen, praktischen Festigkeitswerten liegt eine Differenz von bis zu zwei Zehnerpotenzen, die allein durch bindungschemische Einflüsse nicht erklärbar ist. Die hierzu 1921 von GRIFFITH [22] entwickelte *Theorie der Mikroddefektstellen* ist heute sowohl theoretisch als auch experimentell fundiert. GRIFFITH nahm an, dass im Glas und auf der Glasoberfläche mikroskopisch kleine Risse vorhanden sind, wobei die Oberflächendefekte die Festigkeit stärker beeinflussen als die im Inneren. Durch das Aufbringen einer Spannung kommt es in der Spitze eines Risses zu Spannungskonzentrationen, so dass die im Riss herrschende Spannung das 200fache der aufgetragenen Spannung beträgt [5]. Wird dabei die Eigenfestigkeit erreicht, dann muss der Bruch einsetzen. Aus diesem Zusammenhang heraus wird der Spannungsintensitätsfaktor K_I als Materialkonstante abgeleitet. Die Werte für K_I liegen bei Gläsern zwischen $0,7 - 1,0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$; für reines Kieselglas beträgt $K_I=0,811 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [5]. Ein instabiles Risswachstum tritt in spröden Materialien dann ein, wenn die zur Bildung neuer Bruchflächen benötigte Oberflächenenergie kleiner ist als die im Zuge der Rissbildung freiwerdende, im System gespeicherte Verformungsenergie gemäß Gl. 3.1.2. Darin ist E der Elastizitätsmodul des Glases, γ die Oberflächenenergie sowie a die Risstiefe zur Berechnung der Bruchfestigkeit σ [5].

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi \cdot a}} \quad (3.1.2)$$

Der Abstand der Defekte in Gläsern wird von SCHRÖDER [23] mit $0,1 - 1,0 \mu\text{m}$ angegeben und eine Defektanzahl von 10^8 - 10^{11} pro cm^2 bei einer Oberflächenschicht von $1 \mu\text{m}$ Dicke abgeleitet. KÜHNE [21] gibt für Spiegelglas die Anzahl derartiger Kerbstellen mit 10^4 pro cm^2 an (keine Angabe einer Schichtdicke). VOGEL [19] brachte die Entstehung der GRIFFITHSchen Risse mit nachgewiesenen Entmischungen in Verbindung. Bei den halb elliptischen GRIFFITHSchen Taschen handelt es sich demnach um geschwächte Phasengrenzen tröpfchenförmiger Entmischungsbezirke oder die Übergangsbereiche von schwarmartigen Ionenaggregationen im Glas.

3.1.4 Festigkeit von Glasfasern

Die Berechnung der theoretischen Zugfestigkeit von Silikatgläsern entsprechend der chemischen Bindungen führt zu Werten von rund 10.000 MPa [23]. Real nutzbare Glasfaserfestigkeiten dagegen werden in einem Bereich von bis zu 4.900 MPa für hochfeste S-Glasfasern

(Glaszusammensetzung siehe Tab. 3.1) angegeben [14] und liegen damit deutlich über den Festigkeitswerten kompakter Gläser.

Die Ursache für die hohe Festigkeit von Glasfasern wird auf die hohen Abkühlungsraten während des Herstellungsprozesses zurückgeführt. Einerseits finden infolge des schnellen Erstarrens Kristallisationen und Entmischungen in weitaus geringerem Maße statt, so dass sich eine geringere Anzahl von Fehlstellen auf der Faseroberfläche im Vergleich zum kompakten Glas bildet [19]. Andererseits entstehen aufgrund des hohen Temperaturgradienten Eigenspannungen in der Glasfaser, die dem Einfluss der GRIFFITHSchen Risse entgegenwirken. Während der Kern der Glasfaser längere Zeit im plastischen Zustand bleibt, kühlt die äußere Hülle der Faser bereits bis unterhalb der Glastemperatur ab, so dass sie beim Ziehprozess unter starker Zugspannung steht. Nach der vollständigen Abkühlung der Glasfaser führt dieser Prozess zu der Ausbildung von Druckspannungen in der äußeren Schicht der abgekühlten Glasfaser und zu Zugspannungen im Kern [24].

Dadurch wird die Wirkung der in der Glasfaseroberfläche vorhandenen Defekte vermindert. Thermische Verfahren zur Festigkeitserhöhung wie das Emaillieren oder die Herstellung von Mehrschichtgläsern basieren auf dieser Wirkung [21]. Die Größe der in der Glasfaseroberfläche vorhandenen Defekte leiteten ZINCK et al. [25] anhand eines bruchmechanischen Ansatzes auf 50-500 nm ab.

Die Annahme, dass während des Ziehvorgangs eine Ausrichtung von Kettenstrukturelementen im Glas stattfindet, ist umstritten und wurde durch die Bestimmung der Bruchspannung quer und längs zur Faserachse von anderen Autoren [19,26] nicht nachgewiesen.

Im Vergleich zu kompakten Gläsern besteht außerdem ein Größeneffekt. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines kritischen Defekts im Filament ist wesentlich kleiner, da Filamente deutlich geringere Abmaße aufweisen. Glasfilamente von wenigen Millimetern Länge weisen daher sehr hohe Festigkeiten auf. Mit steigender Filamentlänge steigt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines kritischen Defekts wieder und die Festigkeit nimmt ab.

Entsprechend des großen Einflusses des Oberflächenzustandes auf die Glasfaserfestigkeit liegen Möglichkeiten zur Festigkeitserhöhung in der Herstellung möglichst intakter Oberflächen und deren Schutz vor festigkeitsmindernden Einflüssen, wie sie in [23] beschrieben sind.

In vielen Untersuchungen wird der festigkeitsmindernde Einfluss zunehmender Filamentdurchmesser beschrieben [11, 27]. OTTO führt in [28] diese Festigkeitsabnahmen nicht auf den Filamentdurchmesser, sondern auf unterschiedliche, nicht berücksichtigte Spinnbedingungen zurück. Er stellte in seiner Arbeit Glasfasern unter kontrollierten, nahezu identischen Schmelz-, Abkühl- und Abzugsbedingungen her und konnte keinen Zusammenhang zwischen Filamentdurchmesser und -festigkeit feststellen.

3.1.5 Zirkonhaltige Glasfasern

In den frühen 70iger Jahren des 20. Jahrhunderts wurden die ersten Glasfasern mit hohem Zirkongehalt unter dem Produktnamen CemFIL von der PILKINGTON BROTHERS COMPANY entwickelt und industriell hergestellt. Der Markt wird heute hauptsächlich von den Herstellern VETROTEX, SAINT GOBAIN GROUP sowie NIPPON ELECTRIC GLASS bestimmt. Die meisten Formulierungen für alkaliresistente Gläser für die Betonverstärkung gehen auf ein $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ -System zurück [29].

Vierwertige Oxide sind wegen ihres positiven Einflusses auf die Alkalibeständigkeit von Gläsern interessant, wobei sich ZrO_2 als besonders günstig erwiesen hat [5]. Als weitere wirksame Oxide werden TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO und weitere genannt [5, 30]. Problematisch ist die Neigung ZrO_2 -haltiger Glasschmelzen zur Entmischung und Kristallisation [29]. Die daraus resultierenden höheren Schmelz- und Verarbeitungstemperaturen sowie die Kosten des Rohmaterials lassen einen ZrO_2 -Anteil von bis zu 20 M.-% zu [31]. Die chemische Zusammensetzung von AR-Glas im Vergleich zu anderen Glástypen ist in Tabelle 3.1 angegeben.

Tab. 3.1: Richtwerte der Glaszusammensetzungen verschiedener Gläser im Vergleich zu AR-Glas [32]

Bestandteile [%]	AR-Glas	E-Glas	R/S-Glas	ECR-Glas	Basalt*
SiO_2	62	54	60	54-62	55
Al_2O_3		14-15	25	12-13	16,3
CaO	5-9	20-24	14	21	9,9
MgO	1-4		3	4,5	1,8
B_2O_3	<0,5	6-9	<1	<0,1	
K_2O	12-15	<1	<1	0,6	1,3
Na_2O					1,3
ZrO_2	17				
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$					11

E-Glas = gebräuchlichster Glástyp, gute elektrische Isolationseigenschaften

R/S-Glas = hochfestes Glas (engl.: resistance, strength)

ECR-Glas = feste, chemische beständige E-Glasfaser

(engl.: electrical+chemical resistance)

*Quelle [33], EDX-Messung

3.2 Schlichte

3.2.1 Funktionen und Anforderungen

Die Glasfaserschlichte hat die Aufgabe, durch die Ausbildung von Schutzschichten Filamentschädigungen zu verhindern. Glasfaserbruch und -abrieb sowie elektrostatische Aufladung werden gleichfalls durch die Schlichte minimiert, so dass die textile Verarbeitung der Glasfasern möglich ist [34, 35]. Die Schlichte stellt zudem den Kontakt der einzelnen

Glasfilamente zueinander her („Fadenschluss“), so dass das Zusammenführen der zahlreichen Filamente zu einem verarbeitbaren Faden gewährleistet wird. Zu diesem Zweck muss sich die Schlichte auf der Glasfaseroberfläche verteilen und nach dem Trocknen eine „klebende“ Wirkung beibehalten. Während des Spinnprozesses wird die Schlichte mittels Schlichtewalze auf die einzelnen, kontinuierlich gezogenen Glasfilamente aufgebracht (Abschnitt 3.1.1). Die Feststoffe der Schlichte dürfen keine Neigung zur Agglomeration aufweisen, um stabile Anwendungseigenschaften zu gewährleisten [36].

Das Ausheilen von Oberflächendefekten an der Glasfilamentoberfläche durch die Schlichte (siehe Abschnitt 3.2.3) führt zu einer deutlichen Erhöhung der Filamentzugfestigkeit [25]. Obwohl AR-Glas bereits durch den erhöhten ZrO_2 -Gehalt gegen den korrosiven Angriff im alkalischen Milieu des Betons geschützt wird, ist die Glasfaserschlichte als zusätzliche Diffusionsbarriere zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit notwendig [37]. Sie muss daher auch bei hohen pH-Werten über einen langen Zeitraum stabil sein.

Im Verbund ist der Spannungstransfer von der Betonmatrix auf die Fasern Voraussetzung für die maximale Verstärkungswirkung. Die Glasfaserschlichte trägt zur Ausbildung der Grenzschicht bei und kann den Hydratationsprozess begünstigen [31]. Die Kontaktbildung zwischen Verstärkungsfaser und Matrix kann durch Faktoren wie Benetzung, Diffusion, Kristallbildung oder Poren beeinflusst werden, womit deutliche Unterschiede der Grenzschichteigenschaften und damit des Verbundes einhergehen.

3.2.2 Zusammensetzung der Schlichte

Ihrem Anwendungsgebiet entsprechend werden Glasfaserschichten von LÖWENSTEIN [36] in zwei Gruppen unterteilt. Zum einen werden Glasfaserschichten verwendet, die zum Zweck der Herstellung der Glasfilamente selbst und deren Weiterverarbeitung zur Verstärkungsfaser aufgebracht und anschließend wieder von den Glasfasern entfernt werden. Erst danach erfolgt die Einarbeitung in den Verbundwerkstoff. Zum anderen gibt es Schichten, die auf der Glasfaser verbleiben und eine große Rolle bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen spielen.

Schichten der ersten und älteren Gruppe werden in der gesamten Textilindustrie bei der Produktion von Flächengebilden eingesetzt. Schichten, die auf der Glasfaser verbleiben, lassen sich wiederum unterteilen in Schichten für Glasfasern zur Verstärkung von Duroplasten und Thermoplasten, sowie Schichten für die Verstärkung von Elastomeren. Eine weitere Gruppe bilden die Schichten für Glasfasern zur Zementverstärkung sowie Glasfasern mit speziellen Zusammensetzungen. Neben ihrer Funktion des Filamentschutzes während des Herstellungsprozesses, besitzen die Schichten zusätzliche Funktionen wie die Erhöhung der Beständigkeit gegenüber korrosiven Medien.

Die Formulierungen von Schichten können sehr komplex sein und werden von Glasfaserherstellern nicht bekannt gegeben. Im Wesentlichen sind Schichten wässrige Dispersionen, die folgende Stoffe enthalten:

– *Filmbildner:*

Der Filmbildner ist mit 80-90 M.-% der Hauptbestandteil der Glasfaserschlichte. Zusammen mit dem Silanhaftvermittler ist er für das Benetzungsverhalten, die Grenzschichtstruktur sowie den daraus resultierenden Eigenschaften von glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffen verantwortlich [35, 38]. Des Weiteren werden die Filamentfestigkeit, der Filamentkohäsion (Zusammenhalt der einzelnen Filamente), die textile Verarbeitbarkeit und die Alkaliresistenz durch die Wahl des Polymerfilmbildners bestimmt, wobei in Glasfaserschichten Epoxide, Polyester, Polyvinylacetat, Polyethylenvinylacetat, Polyolefine und Polyurethane zum Einsatz kommen [8].

– *Haftvermittler:*

In Glasfaserschichten werden meist organofunktionelle Alkoxysilane eingesetzt. Der Massenanteil beträgt 5-10 M.-%. Es handelt sich dabei um hybride Verbindungen, die eine reaktive organische Gruppe und eine hydrolysierbare Alkoxygruppe (-OR, R = Alkylrest) besitzen. Die Anbindung an das anorganische Material erfolgt über die hydrolysierbaren funktionellen Gruppen. Dafür werden hauptsächlich Methoxy- und Ethoxy-Substituenten verwendet. Die Alkoxygruppen des Silans hydrolysieren bei Feuchtigkeit, so dass reaktive Silanole entstehen (Abb. 3.5). Da auf der Glasfaseroberfläche Hydroxylgruppen vorhanden sind, kommt es in der Regel zu einer kovalenten Anbindung des Silans an das anorganische Substrat. Die brückenbildende Eigenschaft der organofunktionellen Silane ist für die Haftvermittlung, Oberflächenmodifizierung und für die Vernetzung von Polymeren von wesentlicher Bedeutung [36, 39], des weiteren spielen sie bei der Ausheilung von Oberflächendefekten an der Glasfaseroberfläche eine entscheidende Rolle (Abschnitt 3.2.3). Die Wechselwirkungen zwischen organofunktionellen Silanen und Glasfasern führen zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes, dessen Eigenschaften von der Menge des Silans, dem pH-Wert, dem Grad der Hydrolyse sowie den Trocknungsbedingungen der Schlichtebehandlung abhängig sind [25, 38].

– *Oberflächenaktive Hilfsmittel:*

Zu den oberflächenaktiven Hilfsmitteln (5-10 M.-%) zählen Netzmittel, Emulgierungsmittel, Tenside und Antistatika. Sie bewirken einen guten Fadenschluss, beeinflussen die Reibungseigenschaften der Glasfaseroberflächen und verbessern die Filamentbildung während des Spinnprozesses [8]. Zwischen dem Ziehen der Filamente aus der Glasschmelze, dem Abkühlen und dem Zusammenführen der Filamente beim Spinnprozess liegen nur wenige hundertstel Sekunden, so dass eine sofortige und vollständige Benetzung des Filaments mit der Schlichte notwendig ist. Außerdem kommen organische Säuren und Basen für den Erhalt eines konstanten pH-Wertes zum Einsatz. Zusatzstoffe, die zu einer vermehrten Nukleierung an der Glasfaseroberfläche führen, werden mitunter eingesetzt, um in polymeren Matrices Transkristallinität zu erzeugen, wodurch die Faser-Matrix-Haftung verbessert wird [40].

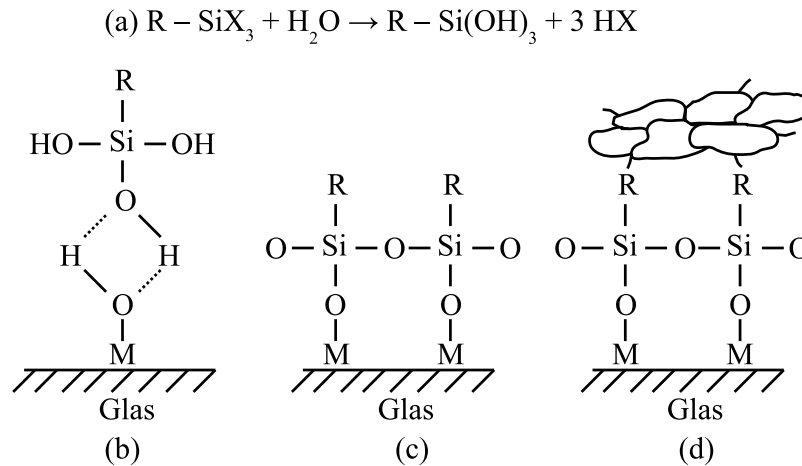


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Funktionsweise von Silanen: (a) Hydrolyse von Organosilan; (b) Wasserstoffbindung zwischen Hydroxylgruppen des Silanols und der Glasoberfläche; (c) Anbindung von Polysiloxan an die Glasoberfläche; (d) Reaktion einer organofunktionellen R-Gruppe mit Polymer (aus [41])

3.2.3 Einfluss der Schlichte auf die Filamentfestigkeit

MÄDER [42] und ZINCK [25] verglichen die Zugfestigkeit von ungeschlichteten E-Glasfasern mit Glasfasern, auf welche reines Silan (γ -Aminopropyltriethoxysilan (γ -APS)), verschiedene Filmbildner (PU, PP, PVAc), sowie Kombinationen aus Silan und Filmbildnern (γ -APS/PU, γ -APS/PP) aufgebracht wurden. Um die veränderte Faserfestigkeit mit den Dimensionen der Defekte zu erklären, wurde angenommen, dass die Form der Oberflächen-defekte gemäß der verschiedenen Oberflächenbehandlungen verändert wurde (Erhöhung des Kerbradius). Für die Beurteilung der Oberflächenbehandlung wurden die ermittelten Filamentzugfestigkeiten durch WEIBULL-Verteilungsfunktionen angenähert.

Die Größe der Defekte an ungeschlichteten Glasfasern wird mit 200 – 400 nm angegeben. Die Untersuchungen zeigten, dass die Partikelgröße der in der Schlichte befindlichen Substanzen eine wesentliche Rolle für das Ausheilen von Defekten spielt. Hydrolysiertes γ -APS (mit einem hydrodynamischen Radius < 150 nm) ist in der Lage, in die Oberflächendefekte einzudringen und dort ein dreidimensionales Netzwerk auszubilden. PU-Filmbildner führten dagegen zu einem geringen Absinken der Zugfestigkeit und nicht zu einem Ausheilungseffekt, aufgrund einer Partikelgröße von 600 nm. Für PVAc-Filmbildner mit einer Partikelgröße von 950 nm wurde eine deutliche Abnahme der Faserfestigkeit festgestellt, was auf einen korrosiven Angriff durch die Entstehung von Essigsäure und den hydrophilen Charakter von PVAc zurückgeführt wird (Spannungsrissskorrosion, Abschnitt 3.5.6). PP-geschlichtete sowie γ -APS/PP-geschlichtete Fasern zeigten, bedingt durch die geringe Partikelgröße (< 100 nm) von PP, hohe Zugfestigkeiten. Aber auch die γ -APS/PU-Schlichte wirkte sich festigkeitssteigernd auf den Fasern aus. Obwohl der Filmbildner den höchsten Gewichtsanteil in der Schlichte ausmacht, wird der „negative“ Effekt des PU-Filmbildners unterdrückt. Daraus wird geschlossen, dass Filmbildner und Silan synergetisch wirken. Das effiziente Ausheilen ist nur bei Oberflächendefekten größerer Dimensionen möglich,

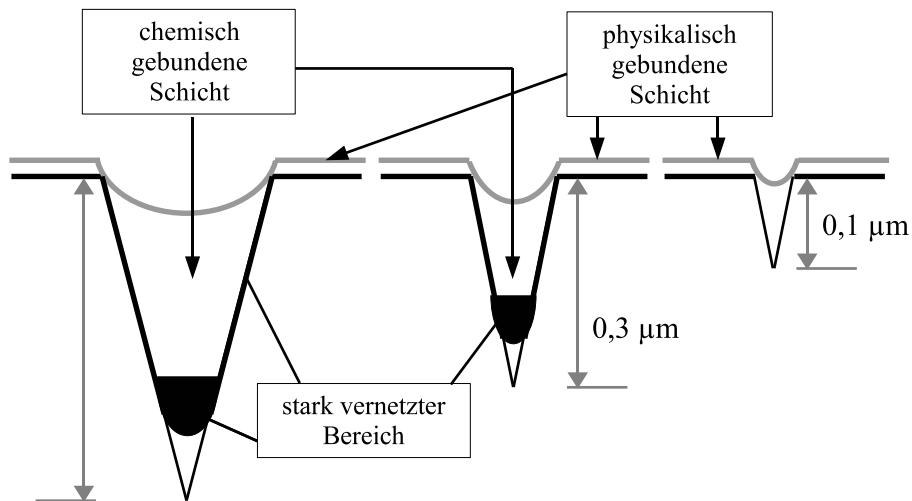


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Ausheilung von Oberflächendefekten verschiedener Größe [25]

da sie eine ausreichende Wechselwirkung mit dem Haftvermittler gewährleisten. In [25] leiten ZINCK et al. eine *kritische Defektgröße* von 100 nm ab, bis zu welcher Oberflächen-defekte aufgrund fehlender Wechselwirkung nicht ausgeheilt werden können. In Defekten größerer Abmessung bildet sich ein Polysiloxan-Netzwerk, was zu einer „Ausrundung“ der Risspitze führt (Abb. 3.6).

FEIH et al. [43] untersuchten die Festigkeit kommerzieller E-Glasfasern im geschichteten Zustand und nach dem Entfernen der Schlichte durch Pyrolyse bei 500 °C. Die Auswertung anhand von WEIBULL-Verteilungsfunktionen zeigte, dass ähnlich hohe Festigkeiten von ungeschichteten und geschichteten Fasern erreicht wurden, aber eine deutliche Verschiebung der Festigkeiten zu niedrigeren Bereichen, d. h. größeren Oberflächen-defekten, bei ungeschichteten im Vergleich zu geschichteten Glasfasern auftrat. Rasterelektronen-mikroskopische Untersuchungen der Faserbruchflächen zeigten charakteristische Muster bei geringen und hohen Festigkeiten, wobei der Bruch stets von der Glasfaseroberfläche ausging. Der Zusammenhang zwischen der Molekülgröße der Schlichtepartikel und der Defektgröße, ab welcher keine weitere Festigkeitserhöhung auftritt, führte auch in dieser Arbeit zu dem Schluss, dass nur Defekte ab einer bestimmten Größe ausgeheilt werden können.

Der Einfluss der Schlichte auf die Filamentfestigkeit wurde auch von GAO et al. [35, 37] hervorgehoben. Dazu wurden die Filamentfestigkeiten von AR-Glasfilamenten (CemFIL, NEG ARG) bestimmt und anhand von bimodalen WEIBULL-Verteilungsfunktionen ausgewertet. Die Glasfaseroberflächen wurden mittels AFM (engl: atomic force microscopy) hinsichtlich Oberflächenrauheit untersucht, sowie der Schlichtegehalt durch Pyrolyse (600 °C, 1 h) bestimmt. Die Oberflächenrauheit zeigte eine deutliche Korrelation zu den bruchmechanischen Kennwerten.

In neueren Arbeiten [44, 45] werden von GAO et al. Nanopartikel in Schichten sowie Polymerbeschichtungen eingebracht. Mit dem Einsatz von Carbon Nanotubes sollen die

Oberflächendefekte der Glasfasern überbrückt werden und dadurch zur Erhöhung der Filamentfestigkeit führen. Mit dem Ziel, die Dauerhaftigkeit der Glasfasern zu verbessern, werden Nanoclay-Partikel (Schichtsilikate) auf die Glasfaseroberfläche gebracht, um den Zutritt angreifender Ionen durch das Ausbilden einer Diffusionsbarriere zu erschweren.

3.3 Polymerbeschichtung

3.3.1 Polymerdispersionen

Dispersionen sind mehrphasige Systeme, in denen eine feste Phase in einer flüssigen Phase fein verteilt (dispergiert) ist. Ein Beispiel für eine Dispersion ist Kalk in Kalkmilch. Sind sowohl die fein verteilte Phase als auch die kontinuierliche Phase flüssig, handelt es sich um Emulsionen. Milch besteht im wesentlichen aus Fetttropfchen in Wasser und ist ein Beispiel für emulgierte Partikel [46, 47]. Die Eigenschaften der Polymere sind abhängig von Molekulargewicht und Glasübergangstemperatur, so dass sie entsprechend ihrer Umgebungstemperatur sowohl flüssig als auch fest sein können. Aus diesem Grund können die Polymerteilchen in Wasser sowohl Emulsionen als auch Dispersionen bilden.

Im englischen Sprachraum steht daher der Begriff „emulsion“ gleichermaßen für beide Systeme. Häufig werden Dispersionen auch als „Latex“ bezeichnet, ausgehend von dem natürlichen Vorkommen der Kautschukmilch. In der Industrie gebräuchliche Polymerdispersionen besitzen einen Wasseranteil von 40-60 %.

In einem Milliliter Dispersion sind ca. 10^{15} Teilchen mit Durchmessern von 50 – 500 nm enthalten, wobei sich in einem Teilchen 1-10.000 Makromoleküle befinden. Ein Makromolekül besteht wiederum aus ca. 100 – 10^6 Monomereinheiten [47]. Die sehr hohe innere Oberfläche der Dispersionen macht eine Stabilisierung der Teilchenoberfläche notwendig, damit Phasentrennung und Koagulation unterdrückt werden. So sind in vielen industriell wichtigen Polymerdispersionen in der Wasserphase Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, die ebenfalls wichtige Funktionen für das komplexe, kolloidchemische Verhalten der Dispersionen tragen.

Das wichtigste Herstellungsverfahren für Polymerdispersionen ist die Emulsionspolymerisation [48]. Die Ausgangsstoffe – Emulgator, Initiator und Monomer – liegen dabei im wässrigen Medium vor. Unlösliche Monomere bilden durch Rühren Emulsionströpfchen, die mit dem Emulgator (oberflächenaktiven Substanz) und/oder einem Schutzkolloid stabilisiert werden. Die Polymerisation wird meist durch den temperaturinduzierten Radikalzerfall des Initiators gestartet. Für das Molekulargewicht des Polymers und die Teilchengrößenverteilung sind die Initiierungszeit, die Reaktionsführung sowie die Emulgatormenge ausschlaggebend.

Die wichtigsten Eigenschaften einer Polymerbeschichtung (Glasübergangstemperatur, Wasseraufnahme, mechanische Beständigkeit) hängen in entscheidendem Maße von der Art

des eingesetzten Monomers ab. Die am häufigsten für Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere sind Butadien, Vinylacetat, Acrylate und Styrol [46].

3.3.2 Filmbildung

Der Begriff Filmbildung bezeichnet die Gesamtheit der Prozesse, die ablaufen, damit sich aus einer trüben, wässrigen Polymerdispersion ein transparenter, rissfreier und mechanisch stabiler Polymerfilm bildet [49]. Sie kann nur oberhalb einer für jedes Polymersystem charakteristischen Temperatur vollständig ablaufen, welche als minimale Filmbildungstemperatur (MFT) bezeichnet wird. Ein allgemein akzeptiertes Modell und häufig zitierte Einteilung des Filmbildungsprozesses in drei Stufen (Abb. 3.7) soll hier kurz erläutert werden [46, 49, 50]:

Stufe I: Verdampfen, Ordnen der Teilchen

Sobald eine Dispersionsschicht auf ein Substrat aufgebracht wird, beginnt das Wasser von dieser Schicht zu verdunsten. Mit abnehmendem Wassergehalt erhöht sich die Feststoffkonzentration in der Schicht bis die Teilchen in Kontakt kommen und ihre freie Beweglichkeit verlieren. Die Teilchen bilden eine dichte Packung, deren Volumenbruchanteil zwischen 60 und 70 % liegt (im Idealfall der fehlerfreien, dichtesten Kugelpackung 74 %).

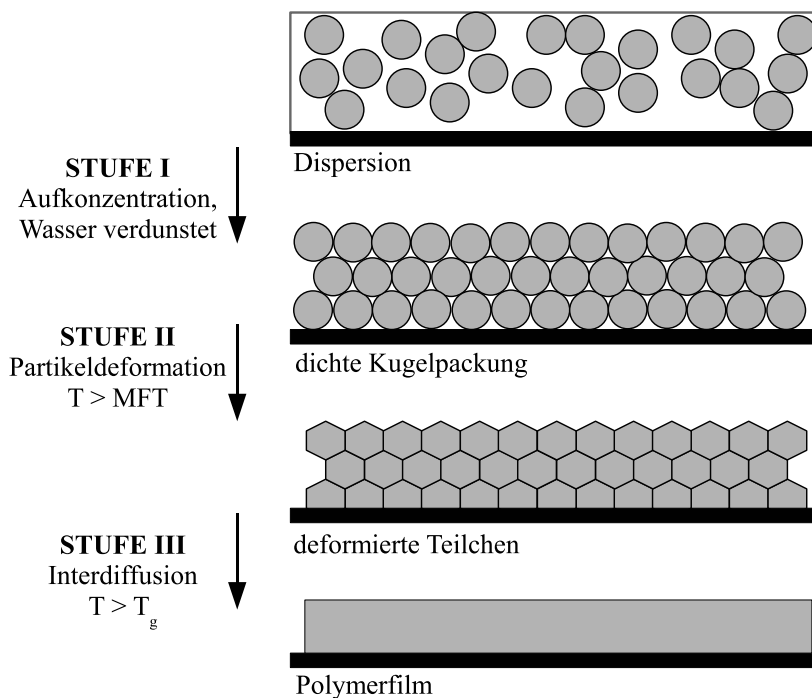


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des Filmbildungsprozesses

Stufe II: Teilchendeformation

Für die Deformation der Partikel und für die Interdiffusion sind die Mobilität und das Fließen des in ihnen enthaltenen Polymers notwendig. Bewegungen können ganze Polymerketten nur oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g ausführen, welche in den mei-

sten Fällen in etwa der MFT entspricht. In der Regel entstehen Latexfilme nur durch das Trocknen bei Temperaturen oberhalb von T_g bzw. MFT. Durch Wasser und Additive (Weichmacher) kann jedoch die MFT herabgesetzt werden. Für Temperaturen oberhalb der MFT kommen die Teilchen nun durch Deformation in meist irreversiblen Kontakt. Die Verdampfungsrate nimmt dabei ab, denn durch den Kontakt der Partikel reduziert sich die für die Wasserverdampfung zur Verfügung stehende Oberfläche. Unterhalb der MFT ist keine Deformation der Teilchen möglich und die Zwischenräume bleiben offen, so dass auch keine Interdiffusion stattfinden kann.

Stufe III: Polymerkettendiffusion über Teilchengrenzen

Das Restwasser verdunstet nun diffusionskontrolliert durch Kanäle zwischen den Teilchen oder durch die geschlossene Polymerhaut. Dem entsprechend geht die Verdampfungsrate stark zurück. Für Temperaturen oberhalb von T_g diffundieren die Polymerketten über die Partikelgrenzen hinweg. Auf diese Weise entsteht ein mechanisch stabiler Film.

3.3.3 Anwendung von Polymerdispersionen in mineralischen Bindemitteln

In der bauchemischen Industrie werden wässrige Polymerdispersionen nicht nur als Beschichtungsmittel, sondern in großem Umfang auch als Alleinbindemittel zur Vergütung von Mörteln auf Zementbasis eingesetzt. Die technischen Eigenschaften von Zementmörteln und von Beton können so deutlich verbessert werden. Reine Zementmörtel sind nach ihrer Erhärtung sehr hart, spröde und wenig verformbar. Auf vielen der im Bauwesen eingesetzten Untergründen haften Zementmörtel nur unzureichend oder gar nicht. Besonders beim Aufbringen von dünnen Schichten besteht die Gefahr, dass der Mörtel das Anmischwasser zu schnell durch Verdunsten oder Abgabe an den porösen Untergrund verliert und deshalb nicht oder nur unvollständig abbindet.

Diese Problematik wurde bereits von den Römern erkannt und versucht, die Eigenschaften der Mörtel mit natürlichen Polymeren wie Casein aus Milch oder Tierblut zu verbessern. 1932 wird erstmals der Einsatz von synthetisch erzeugtem Latex in Beton beschrieben [47]. Seit den fünfziger und sechziger Jahren wurden Polymerdispersionen auf Basis von Styrolacrylat, Reinacrylat, Polyvinylidenchlorid/Vinylchlorid, co- und terpolymeres Vinylchlorid/Ethylen, Vinylacetat/Ethylen sowie Styrol/Butadien erfolgreich modifiziert [47,51,52]. Die Polymerdispersionen müssen verschiedenen Anforderungen genügen. Beim Anmischen des Zementmörtels muss die Dispersion stabil bleiben, außerdem sollte die Hydratationsreaktion des Zementes möglichst wenig beeinflusst werden. Die gebildeten Polymerfilme müssen im stark alkalischen Milieu stabil sein, damit die polymeren Bindemittel ihre Wirkung auch über einen langen Zeitraum beibehalten können.

Die wichtigsten Anwendungsziele, die durch den Zusatz von Polymeren zum überwiegend zementgebundenen Mörtel beeinflusst werden sollen, sind folgende [53]:

- Verbesserung der Verarbeitbarkeit des Frischmörtels

- Reduzierung des Wasser-Zement-Wertes
- Verbesserung der Haftung des Frischmörtels und des Festmörtels auf einem Untergrund, z.B. Altbeton
- Regulierung der Abbindezeit und Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens
- Verringerung des Schwindens des Festmörtels
- Erhöhung der Dichtigkeit des Mörtelgefüges
- Steigerung der Biegezugfestigkeit
- Verbesserung der Elastizität des Festmörtels, damit Verringerung des Elastizitätsmoduls; dies geschieht allerdings in der Regel zu Lasten der Druckfestigkeit

3.3.4 Polymerbeschichtung von Glasfasern zur Betonverstärkung

Eine Literaturzusammenfassung [54] aus dem Jahr 1980 zeigt, dass bereits zu diesem Zeitpunkt die Problematik der Beständigkeit sowie des Haftverbundes zwischen Glasfasern und Zement eine große Rolle bei der Glasfaserverstärkung von Beton mit E-Glasfasern spielt. Für die Verstärkung von Beton wurde bis dahin hauptsächlich Asbest eingesetzt [55]. Möglichkeiten zur Verbesserung der Alkalibeständigkeit von Glasfasern werden schon damals in der Veränderung der Glaszusammensetzung (Einsatz von AR-Glas), der Veränderung des Bindemittels sowie der Oberflächenmodifizierung durch eine alkalibeständige Schutzschicht gesehen.

Größtenteils werden in den Veröffentlichungen Imprägnierungen mit polymeren Substanzen angegeben, z.B. Epoxidharze, Epoxid-Phenolharz und Furanharz. Schutzfilme wurden auch aus siliziumorganischen Verbindungen und aus Methylpolysiloxanpolymeren hergestellt. Wie auch bei Angaben über die chemische Zusammensetzungen von Schichten (Abschnitt 3.2.2) sind diese für Polymerbeschichtungen weniger in der Fachliteratur, sondern vielmehr in der Patentliteratur [34, 56–59] zu finden.

BARTOS et al. [60] modifizierten AR-Glasrovings sowie eine Betonmatrix auf Portlandzementbasis mit Acrylaten, um den Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und die Grenzschichtausbildung zu untersuchen. Die Kontaktzone zwischen Glasfilamenten und Matrix wurde durch Mikro-Eindringversuche charakterisiert, wodurch die Mikrohärt-/festigkeit gemessen wurde. Die mit Faserauszugs- und Vierpunkt-Biegeprüfungen identifizierte Versprödung der Verbunde ging mit einer zunehmenden Mikrohärt der Grenzschicht einher.

Der Versagensmechanismus veränderte sich mit zunehmender Lagerung bei 60 °C in Wasser vom Auszug der Filamente zum Filamentbruch. Wurden die Acrylate der Matrix beigemischt, zeigte sich keine Veränderung des Alterungsverhaltens der Verbunde. Die Oberflächenmodifikation der AR-Glasrovings mit Acrylaten führte dagegen zu geringeren Mikrofestigkeiten der Grenzschicht und verringerte die Versprödung des Verbundes.

Von GAO et al. [61] wurden AR-Glasfasern des Herstellers NIPPON ELECTRIC GLASS mit Styrol-Butadien-Beschichtungen modifiziert. Der Polymeranteil betrug dabei 2,4 sowie 7

M.-%, woraus sich eine mittlere Beschichtungsdicke von 100 nm bzw. 270 nm auf der Glasfaser ergab. Nach der Lagerung in NaOH-Lösung wiesen beschichtete AR-Glasfilamente eine höhere Dauerhaftigkeit auf. Ein verbessertes Verbundverhalten konnte mittels Zugprüfungen an Betonproben mit unterkritischem Fasergehalt nachgewiesen werden. In neueren Arbeiten von GAO et al. wird von der Verwendung von Nanopartikeln in den Styrol-Copolymeren berichtet [44, 45].

RAUPACH et al. [62] nutzen ein reaktives Epoxidharz auf Epichlorhydrinbasis zusammen mit einem Aminhärter zur Imprägnierung von AR-Glasrovings. Die AR-Glasfilamente werden dabei komplett vom Epoxidharz umschlossen, so dass eine kleine Kontaktzone zwischen imprägniertem Roving und Betonmatrix entsteht. Anhand von Rovingzugversuchen sowie Zugprüfungen an verstärkten Betonproben vor und nach Alterung bei 50 °C Wasserlagerung wurde ein verbessertes Verbundverhalten sowie eine höhere Dauerhaftigkeit nachgewiesen.

WEICHOOLD und MÖLLER [59, 63] setzen wasserlösliche Polymere für die Beschichtung von AR-Glas ein, die unhydratisierte Zementpartikel enthalten, um somit eine gute Anbindung der inneren Filamente des Rovings zu erreichen. Im Kontakt mit der feuchten Betonmatrix bilden die nicht hydratisierten Zementpartikel eine kontinuierliche Verbindung zwischen Matrix und Filamenten. In Auszugsversuchen konnten durch das Aufbringen dieser reaktiven Beschichtung verbesserte Verbundeigenschaften nachgewiesen werden.

Auch das Aufbringen von Schutzschichten aus anorganischen Substanzen wird als Schutzmöglichkeit für Glasfasern angewandt. LIANG et al. [64] verwenden zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit eine $CaO - BaO - SiO_2 - TiO_2$ -Beschichtung auf E-Glasfasern, welche anschließend als Kurzfaserverstärkung in Betonprüfkörper eingebracht werden. Die dadurch erreichte höhere Haftung sowie Alkalibeständigkeit wird auf die starke Bindung zwischen SiO_2 der Beschichtung und der Matrix zurückgeführt bzw. auf das Abschirmen der Glasoberfläche gegen OH^- -Ionen aufgrund des hohen Ca^{2+} -Anteils. Auch von GUGLIELMI et al. [65] wird ein anorganischer $SiO_2 - ZrO_2$ -Film auf E-Glasfasern mittels Sol-Gel-Prozess aufgebracht, wodurch die Beständigkeit erhöht wird.

3.3.5 Beständigkeit von Schichten und Polymerbeschichtungen in alkalischer Umgebung

Die Beständigkeit von Schichten und die Auswirkungen des Schlichteabbaus auf die Filamentfestigkeit wurde von GAO et al. [35, 37] untersucht. Dazu wurden AR-Glasfilamente (CemFIL, NEG ARG) in destilliertem Wasser, in einer wässrigen Lösung bestehend aus NaOH, KOH und $Ca(OH)_2$, in reiner NaOH-Lösung sowie in Hexan und Ethanol gelagert. Die Einlagerungsdauer betrug dabei 28, 90 und 180 d. Die Filamentfestigkeit wurde anhand von bimodalen WEIBULL-Verteilungsfunktionen ausgewertet. Die Glasfaseroberflächen wurden mittels AFM (engl: atomic force microscopy) hinsichtlich Oberflächenrauheit und Oberflächensteifigkeit (Nanoindentation) untersucht, sowie der Schlichtegehalt

durch Pyrolyse (600 °C, 1 h) bestimmt. Die chemische Oberflächenstruktur und die Oberflächenrauheit nach der Alkalibehandlung wurden in Bezug zu den nanomechanischen Eigenschaften und bruchmechanischen Kennwerten gesetzt.

MÄDER et al. [66] untersuchten die Beständigkeit von Schichten und Polymerbeschichtungen auf Styren-Butadien-Basis an Glasfasern des Typs VET ARG 640-02 und NEG ARG 620-01 (Benennung nach Nomenklatur des SFB 528), nach der Lagerung in NaOH-Lösung mit pH-Werten von pH=10 bzw. pH=13 bei Temperaturen von 20 °C und 80 °C. Die Einlagerungsdauer betrug 1, 3, 7 und 28 d. Der Polymergehalt der Glasfasern (Anteil von Schlichte und Polymerbeschichtung) wurde durch Pyrolyse (600 °C, 1 h) vor und nach der Alkalibehandlung bestimmt. Für VET ARG 640-02 wurde im Ausgangszustand ein Schlichtegehalt von 1,1 M.-% bzw. für NEG ARG 620-01 von 0,6 M.-% bestimmt. Auf die Fasern wurden Beschichtungen mit einer stufenweisen Erhöhung des Massenanteils von 2,4 M.-% bis 14,2 M.-% aufgebracht. Unabhängig von den Alterungsbedingungen wiesen beide Fasern bereits nach einem Tag Lagerung eine deutliche Abnahme des Schlichtegehaltes auf, der dann aber konstant blieb. Eine Veränderung des Polymeranteils beschichteter Glasfasern konnte nicht festgestellt werden.

SCHORN et al. [67] und BUTLER [7] ermittelten die Schichtedicke auf der Glasfaser im Elektronenmikroskop über Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), wobei die von den Proben emittierte Röntgenstrahlung (Abb. 3.8 und 3.9) zur Analyse der Materialzusammensetzung genutzt wird. Die Intensität der Röntgenstrahlung ist bei gleicher Größe der abgerasterten Fläche ein Maß für die Dicke der Schlichte, da das darunter befindliche Glas keinen Kohlenstoff enthält. BUTLER untersuchte AR-Glasfasern des Typs CemFIL mit unterschiedlichen Schlichtezusammensetzungen in Abhängigkeit des pH-Wertes, der Temperatur und der Lagerungsdauer in Zementlösung.

Dabei zeigte sich, dass anfängliche Quell- und Lösungsprozesse zu einem raschen Abbau eines Teils der Schlichte führen. Der verbleibende Schlichterest wird nur langsam abgebaut. Mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur wird der Schlichteabbau erhöht, wobei die Temperaturerhöhungen die Abbauprozesse stärker beschleunigen als eine Erhöhung des pH-Wertes.

3.4 Feinbeton

3.4.1 Struktur und Bestandteile

Um textile Bewehrungen in die zementgebundene Matrix einzubringen, werden spezielle Betonrezepturen verwendet, die als Feinbeton bezeichnet werden. Die Bestandteile entsprechen im Allgemeinen mit Zuschlag, Bindemittel, Zusatzstoffen und Zusatzmitteln, sowie Wasser den Bestandteilen eines üblichen Betons. Feinbeton zeichnet sich durch das verwendete Größtkorn von 2 mm (üblicherweise liegt dieser Wert für Beton bei 32 mm),

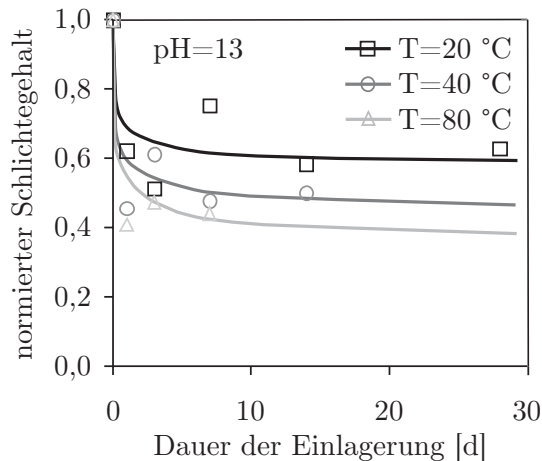


Abb. 3.8: Abnahme des Schlichtegehaltes von VET-ARG640-02 bei Einlagerung in Zementlösung, $pH = 13$ (EDX-Analyse); aus [7]

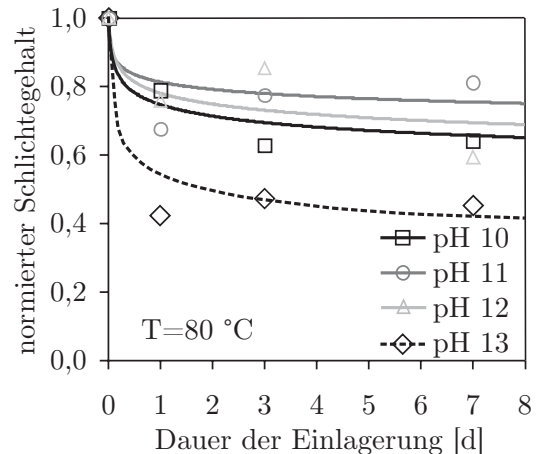


Abb. 3.9: Abnahme des Schlichtegehaltes von VET-ARG640-02 bei Einlagerung in Zementlösung, $T = 80\text{ °C}$ (EDX-Analyse); aus [7]

sowie einem Verhältnis von Zuschlag und Bindemittel von 1:1 (üblicherweise bei Beton 6:1) aus [3].

Die Zusammensetzung des Feinbetons leitet sich aus den geforderten Frisch- und Festbetoneigenschaften der Matrix, den Verbundcharakteristika zur textilen Bewehrung und der Dauerhaftigkeit des Verbundes sowie technologischen und konstruktiven Aspekten ab [7]. Durch die textile Bewehrung, im Detail bestehend aus mehreren Hundert einzelnen Filamenten mit Durchmessern von wenigen Mikrometern, wird der hohe Bindemittelanteil bedingt. Er ist notwendig für die allseitige Umhüllung und partielle Durchdringung der Multifilamentgarne, um so den Verbund zwischen Matrix und textiler Bewehrung zu gewährleisten [3, 7]. Die textile Bewehrung ist auch der limitierende Faktor für das Größtkorn der Gesteinskörnung, welches durch die Kett- und Schußfadenabstände innerhalb der textilen Gitterstruktur bestimmt wird. Für gute Verarbeitungs- und Durchdringungsbedingungen von Matrix und textilem Gelege sollte der Größtkorndurchmesser ein Fünftel des minimalen Abstandes in der Gitterstruktur nicht überschreiten [7].

Die Konsistenz des Frischbetons ist stark vom Mischungsverhältnis von Wasser w und Zement z abhängig, Wasserzementwert genannt. Mit steigendem w/z -Wert wird der Frischbeton zunehmend flüssiger. Der Wasserbedarf zur Einstellung einer vorgegebenen Konsistenz hängt von der Mahlfineinheit (massenbezogene Oberfläche) und der Kornverteilung, sowie Kornform und Oberflächenstruktur ab [68]. Während der Hydratation des Zements dringen die Hydratationsprodukte in die wassergefüllten Zwischenräume ein (Abb. 3.10). Beendet wird dieser Vorgang erst (wenn nicht durch vorzeitiges Austrocknen des Zementsteins), wenn die wassergefüllten Zwischenräume ganz ausgefüllt sind oder wenn der gesamte Zement hydratisiert ist.

Bei niedrigen w/z -Werten (Bsp. $w/z=0,2$) verbleiben im Zementstein unhydratisierte Reste in der Mitte der ursprünglichen Zementkörner zurück. Andererseits verbleiben bei hohen w/z -Werten (Bsp. $w/z=0,6$) auch nach vollständiger Hydratation noch Teile des

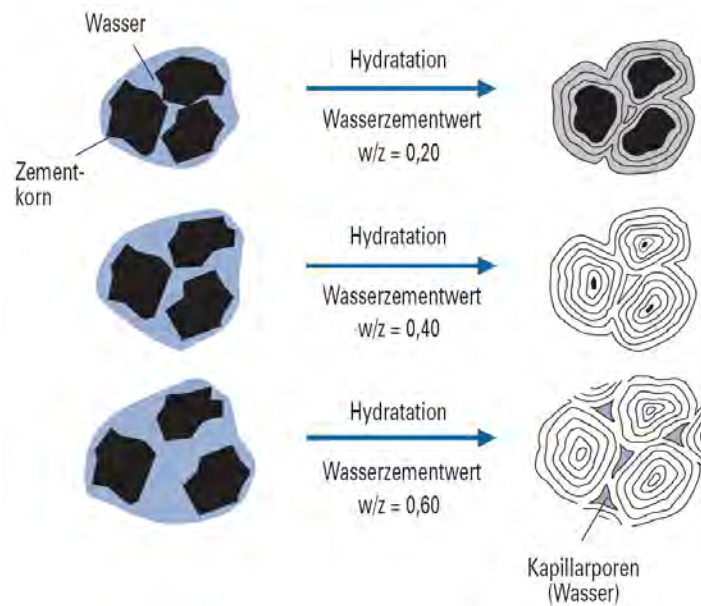


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der Erhärtung von Zementen bei verschiedenen w/z -Werten (aus [68])

mit Wasser gefüllten Zwischenraums in Form von Kapillarporen. Bei einem w/z -Wert von ca. 0,4 reicht bei einer vollständigen Hydratation die Menge des Wassers gerade aus, um die Zwischenräume mit Hydratationsprodukten zu füllen [68]. Der Hydratationsgrad sowie das Kapillarvolumen stehen in Wechselwirkung mit den mechanischen Eigenschaften des Betons und beeinflussen das Dauerhaftigkeitsverhalten [7].

3.4.2 Portlandzementklinker – chemische Zusammensetzung

Die Zusammensetzung, Anforderungen, und Konformitätskriterien von Normalzement sind in DIN EN 197-1 [69] festgelegt. In Portlandzementen (CEM I) ist der Portlandzementklinker mit 95 % bis 100 % der Hauptbestandteil. In Portlandzementen mit Zusatzstoffen (CEM II) und in Hochofenzementen (CEM III) ist der Portlandzementklinker in unterschiedlichen Anteilen zwischen 20 % und 94 % vorhanden, wobei er hauptverantwortlich für die Festigkeitsbildung dieser Zemente ist [70].

Die durchschnittliche Schwankungsbreite der chemischen Zusammensetzung von Portlandzementklinker ist in Tab. 3.2 angegeben. Portlandzementklinker sind wasserbindend und wasserfest und bilden damit die Basis hydraulischer Bindemittel. Aus den oxidischen Hauptbestandteilen des Klinkers CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 setzen sich die in Tab. 3.3 angegebenen Klinkerphasen zusammen, deren Reaktion mit Wasser zur Verfestigung des Betons führt (Abschnitt 3.4.3).

Die Wahl des Bindemittels beeinflusst nicht nur die Festigkeit der Betonmatrix, sondern auch die Ausbildung und Dauerhaftigkeit des Verbundes zwischen Verstärkungsfaser und Matrix. Um die Alkalität der Hydratationsprodukte zu reduzieren, wurden auch portlandzementfreie Bindemittel (Calciumaluminatzemente, Calciumaluminatsulfatzemente,

Phosphatzemente), sowie Kunststoffe zur Modifizierung zementgebundener Matrices eingesetzt (siehe Abschnitt 3.3.3).

Tab. 3.2: Chemische Zusammensetzung von Portlandzementklinker (aus [70])

Bestandteile	Anteil in M.-%
CaO	60 ... 69
SiO ₂	20 ... 25
Al ₂ O ₃	4 ... 7
Fe ₂ O ₃	0,2 ... 5
MgO	0,5 ... 5
Na ₂ O + K ₂ O	0,5 ... 1,5
SO ₃	0,1 ... 1,3

Tab. 3.3: Hauptklinkerphasen (aus [70])

Bezeichnung des reinen Minerals	Formel	Abkürzung	Bezeichnung des im Klinker vorliegenden Minerals
Tricalciumsilicat	3 CaO * SiO ₂	C ₃ S	Alit
Dicalciumsilicat	2 CaO * SiO ₂	C ₂ S	Belit
Tricalciumaluminat	3 CaO * Al ₂ O ₃	C ₃ A	Aluminat
Calciumaluminatferrit	4 CaO * Al ₂ O ₃ * Fe ₂ O ₃	C ₂ (A,F)	Aluminatferrit

3.4.3 Hydratation des Portlandzementes

Die Reaktion der Portlandklinkerbestandteile mit Wasser führt zu Hydrolyse- (Reaktion einer chemischen Substanz mit OH⁻- bzw. H₃O⁺-Ionen) und Hydratationsvorgängen (Anlagerung von Wasser an eine chemische Verbindung unter Bildung eines Hydrates). Dabei entsteht eine an Hydraten übersättigte Lösung. Lösungs- und Kristallisationsvorgänge führen an den Grenzflächen der Phasen zur Ausscheidung sich verfilzender, nadelförmiger Kristalle und damit zur Bindung der einzelnen Bestandteile des erhärtenden Systems und zu einem festen Gefüge [70].

Die Hydratationsbedingungen, wie OH⁻-Konzentration, das Lösungsgleichgewicht $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$ und Temperatur, bestimmen die Gefügebildung der Hydratneubildungen. Die hydraulische Aktivität nimmt mit dem CaO/SiO₂-Verhältnis zu. Die wesentlichen wasserhaltigen Verbindungen, die bei der Hydratation von Zement entstehen und auf denen die Festigkeitsbildung beruht, sind die Calciumsilicathydrate (CSH). Sie entstehen aus den silicatischen Klinkerphasen C₃S und C₂S (Tab. 3.3) und können in ihrer Zusammensetzung in weiten Grenzen variieren. Dabei bilden sich sehr feinkörnige, „filzartige“ Strukturen, die zusammengefasst als CSH-Phase oder CSH-Gel bezeichnet werden. Wird bei fortschreitender Zementhydratation die Sättigungsgrenze überschritten, fällt Ca(OH)₂ als Feststoff aus, das im Zementstein in Form von Kristallen (CH-Phase, Portlandit) eingebettet ist [68].

Von allen Klinkerphasen weist C₃A die höchste Reaktionsgeschwindigkeit auf. Die Art der

sich bildenden Hydratphasen ist abhängig vom vorhandenen Sulfatangebot. Die Hydratation von $C_2(A,F)$ verläuft ähnlich. Es entstehen Verbindungen, bei denen im Vergleich zu den Hydratationsprodukten des C_3A ein Teil des Al_2O_3 durch Fe_2O_3 ersetzt ist [68].

In [71] wird der Ablauf der Hydratation in drei Stufen beschrieben:

– *Stufe I (0 bis 6 Stunden nach dem Anmachen):*

Geringe Mengen von $Ca(OH)_2$ und Trisulfat (Ettringit) werden gebildet. Das Trisulfat kristallisiert in langen Nadeln von der Oberfläche des Zementkornes aus und verbindet die einzelnen Zementpartikel untereinander (erstes Ansteifen). Gleichzeitig kommt es durch die Reaktion des C_3S zur Bildung von ersten CSH-Phasen. Diese lagern sich ebenfalls an der Oberfläche der Klinkerpartikel an und hemmen den Hydratationsfortschritt. Nach Abschluss dieser Ruheperiode setzt erneut die Hydratation ein (Stufe II).

– *Stufe II (6 Stunden bis 1 Tag nach dem Anmachen):*

Die Ettringitbildung, die für das Erstarren maßgebend ist, aber nicht zur Erhärtung beiträgt, schreitet fort. Gleichzeitig setzt die Hydratation der Calciumsilicate verstärkt ein. Es bilden sich langfaserige, ineinander übergreifende CSH-Phasen, die sich um die Klinkerpartikel als Zementgel anlagern, damit die wassergefüllten Zwischenräume überbrücken und dabei das Gefüge verfestigen. Zeitgleich beginnen sich Calciumaluminatnathydrate und Calciumaluminatferrithydrate zu bilden.

– *Stufe III (ab 1 Tag nach dem Anmachen):*

In die noch vorhandenen Poren wachsen CSH-Phasen hinein, verdichten das Gefüge und erhöhen die Festigkeit. Es bildet sich $Ca(OH)_2$ in hexagonaler Morphologie, das zwar keinen Beitrag zur Festigkeit leistet, aber zu einer hohen Basizität des Porenwassers führt. Das bei den ersten Hydratationsstufen entstandene Trisulfat wandelt sich durch Reaktion mit weiterem C_3S in Monosulfat um.

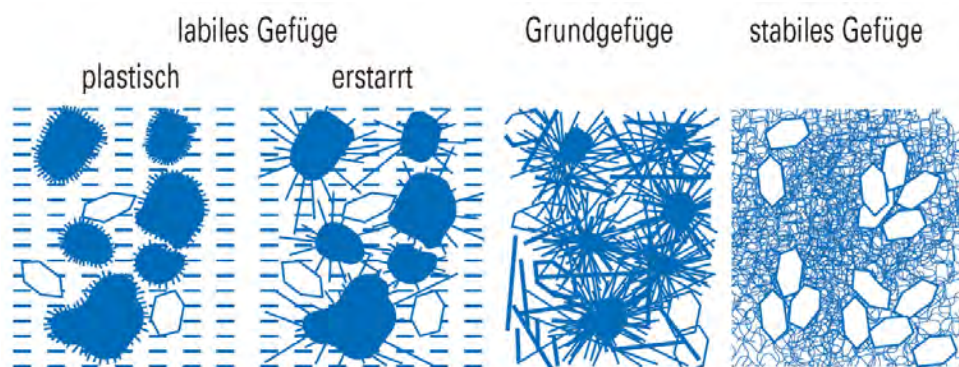
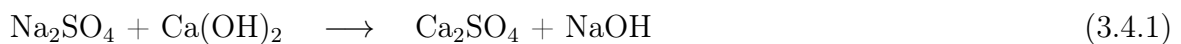


Abb. 3.11: Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation des Zementes (aus [68])

3.4.4 pH-Wert der Porenlösung

Die Poren des Zementsteins sind teilweise mit Wasser gefüllt. Die Zusammensetzung dieser Porenlösung steht eng mit den reagierenden Zementphasen und den neugebildeten Hydratphasen im Gleichgewicht. Sie verändert sich daher sehr stark im Laufe der Hydratation, insbesondere in den ersten Stunden und Tagen. Die Zusammensetzung der Porenlösung hat maßgeblichen Einfluss auf alle Reaktionen, die während der Zementhydratation ablaufen und besonders auf die Dauerhaftigkeit [68].

Neben dem Sulfatgehalt der Porenlösung sind gelöste Alkalien ein weiterer wichtiger Bestandteil. Die Menge an gelösten Alkalien ist vom Alkaligehalt des Zements abhängig, aber in stärkerem Maße davon beeinflusst, in welcher Form die Alkalien im Klinker vorliegen. So sind Alkalisulfate sehr leicht löslich, während in Klinkerphasen eingebundene Alkalien erst mit fortschreitender Hydratation in Lösung gehen. Die Reaktion der Alkalisulfate mit dem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ der Porenlösung führt zur Bildung von Alkalihydroxiden (Gl. 3.4.1 und 3.4.2) [7]. Durch die Entstehung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei der Hydratation werden ebenfalls OH^- -Ionen in die Porenlösung eingebracht. Bei den meisten üblichen Portlandzementen liegt der pH-Wert der Porenlösung bei $w/z=0,5$ bereits nach einer Stunde über 13,6 und steigt durch den weiteren Verbrauch der Lösungsphase auf Werte über 13,8 [72].



3.4.5 Möglichkeiten zur Reduzierung des pH-Wertes

In der hochalkalischen Umgebung des Betons weisen Glasfasern eine verringerte chemische Beständigkeit auf. Durch das Absenken des pH-Wertes in der Betonmatrix kann der chemische Angriff auf die Glasfasern reduziert werden. Dies ist durch die Zugabe von latent hydraulischen Stoffen oder Puzzolanen (reagieren beim Anmachen) zum Portlandzementklinker möglich. Die Wirkungsweisen der Stoffklassen unterscheiden sich voneinander, jedoch führen beide zu einer Abnahme der Ionenkonzentration der Alkalien.

Latent hydraulische Stoffe (Hüttensand=granulierte Hochofenschlacke, chem.: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO) entwickeln die hydraulischen Eigenschaften bei entsprechender Anregung (sulfatisch oder alkalisch). Puzzolanische Stoffe reagieren beim Anmachen mit Portlandzement mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in wässriger Lösung unter Bildung von CSH-Phasen. Sie erhärten nicht selbst; entscheidend ist das Vorhandensein von reaktionsfähiger Kieselsäure. Dazu zählen Steinkohlenflugasche (hoher Gehalt an SiO_2 , Al_2O_3), Silicastaub (Microsilica, chem: SiO_2) sowie Metakaolin (entsteht bei der thermischen Zersetzung von Kaolinit, chem: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) [70].

Der vollständige Ersatz von Portlandzementklinker durch Calciumaluminat-, Calciumaluminatsulfat- oder Phosphatzemente führt ebenfalls zu einer Reduzierung des pH-Wertes der Porenlösung [7]. Auch die Karbonatisierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ senkt den pH-Wert. Dabei löst sich

CO₂ aus der Luft in den dünnen Wasserfilmen, welche die Poren auskleiden, wobei der pH-Wert auf < 9 fallen kann. Die gebildete Kohlensäure reagiert dann mit Ca(OH)₂ unter Bildung von CaCO₃, welches hauptsächlich als Calcit vorliegt [7, 68].

Die Auswirkungen verschiedener Zusammensetzungen der Betonmatrix auf die Dauerhaftigkeit von Glasfaserbetonen beschreibt BUTLER in [7] basierend auf einer detaillierten Literaturübersicht sowie anhand eigener Ergebnisse.

3.5 Beständigkeit von Glas in wässrigen Lösungen

3.5.1 Beständigkeit in Wasser

Die chemische Beständigkeit von Glas bezeichnet das Verhalten gegenüber Wasser und wässrigen Lösungen. Die chemische Resistenz des Glases und damit das Ausmaß der Glaskorrosion ist abhängig von der Glaszusammensetzung und dessen Vorbehandlung, dem Zustand der Glasoberfläche, der Menge und Art des angreifenden Lösungsmittels (Lösung sowie Konzentration der darin gelösten Substanzen), der Temperatur und der Zeit [14, 73]. In allen Reaktionen spielt der pH-Wert des wässrigen Mediums eine ausschlaggebende Rolle, da er das Löslichkeitsverhalten der Kieselsäure maßgeblich beeinflusst [74]. Die grundlegenden Mechanismen der Glaskorrosion werden in der Literatur in Auslaugung und Netzwerkauflösung unterschieden. Die Aufspaltung des SiO-Netzwerkes durch Wasser kann durch eine Hydrolysereaktion schematisch dargestellt werden (Gl. 3.5.1) [73]:



Die Auslaugung (Abb. 3.12) lässt sich in drei Schritten verfolgen [75]:

- die Zusammensetzung des Grundglases wird durch einen langsamen Ionenaustauschprozess verändert. Dabei erhöht sich die Silanol-Gruppen-Konzentration in einer schmalen Übergangszone
- es findet ein Gelbildungsprozess statt, der durch die Kondensation der gebildeten Silanol-Gruppen zu einer veränderten Glasstruktur führt, die molekulares Wasser enthält
- zwischen der entstandenen Gelschicht und der wässrigen Lösung findet ein vergleichsweise schneller Austauschprozess statt, der Protonen, Ionen und Wassermoleküle einschließt.

Der Angriff der Glasoberfläche beginnt mit einem Sorptionsvorgang von Wasser aus der Atmosphäre oder aus Flüssigkeiten. Silicatoberflächen sind aufgrund der vorhandenen SiOH-Gruppen hydrophil und daher für H⁺-Ionen und Wassermoleküle sehr sorptionsfähig [74]. Die Alkali-Ionen der Glasoberfläche gehen in Lösung und werden gegen H⁺- bzw. H₃O⁺-Ionen ausgetauscht, so dass die alkaliarme, hydratisierte Schicht wächst. Das Milieu an der Glasfaseroberfläche, vorerst von H⁺- bzw. H₃O⁺ bestimmt, wird zunehmend durch

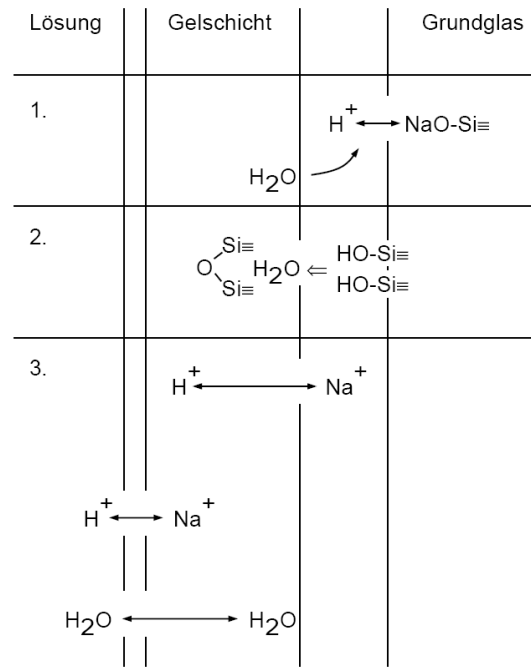


Abb. 3.12: Auslaugung eines Na-Si-Glases in 3 Schritten (aus [75])

die Anreicherung von Alkali-Ionen in ein basisches Milieu umgewandelt. Die OH⁻-Ionen reagieren nun mit den Netzwerkbildnern (Gl. 3.5.4), so dass die Glasstruktur abgebaut wird (siehe Verhalten in basischen Lösungen, Abschnitt 3.5.3). Für die Korrosion in reinem Wasser ist daher nicht allein der Ionenaustausch von Bedeutung, sondern auch die Netzwerkauflösung. DOUGLAS und EL-SHAMY [76] formulierten für die gesamte Alkaliabgabe Q pro Zeit t das Zeitgesetz in Gl. 3.5.2, worin k_1 und k_2 empirische Konstanten sind.

$$Q = k_1 \cdot \sqrt{t} + k_2 \cdot t \tag{3.5.2}$$

Der Kontakt mit Wasser kann die Faserfestigkeit herabsetzen (Abschnitt 3.5.6). Das Ausmaß der Schädigung ist von der Glaszusammensetzung abhängig, wobei Gläser mit geringem Alkaligehalt resistenter sind. Glasfasern mit hohem Alkaligehalt zeigen einen deutlichen Festigkeitsverlust in Wasser, der aber bei Trocknung teilweise wieder aufgehoben wird [14].

3.5.2 Beständigkeit in Säuren

Kommen alkalihaltige Silikatgläser in Kontakt mit sauren, wässrigen Lösungen, findet ein diffusionskontrollierter Ionenaustausch des Netzwerkwandlerkations statt. Dieser Vorgang läuft sehr schnell ab und folgt einem einfachen Zeitgesetz nach Gl. 3.5.3 [74].

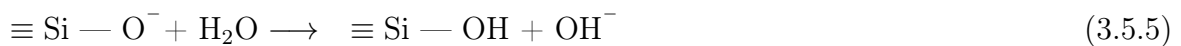
$$Q = k \cdot \sqrt{t} \tag{3.5.3}$$

Der Ionenaustausch wird durch das Eindiffundieren von Wassermolekülen in die oberflächennahen Schichten des Glases begleitet. Es entstehen im Glas SiOH-Gruppen und

die Lösung verarmt an H^+ -Ionen (Gl. 3.5.1). Die verbleibende Kieselsäureschicht auf der Glasfaseroberfläche behindert den weiteren Kationenaustausch. Die Diffusion der Alkali-Ionen durch die Kieselschicht wird dadurch ermöglicht, dass Alkali-Ionen nur mit relativ niedrigen Energien an die anionischen Plätze im Glasnetzwerk gebunden sind und demzufolge bereits bei Temperaturen unterhalb des Transformationsbereiches eine deutliche Beweglichkeit aufweisen [77].

3.5.3 Beständigkeit in Basen

Der Korrosionsmechanismus in Säuren und Basen ist prinzipiell unterschiedlich. Von der chemischen Resistenz in Wasser ist nicht auf die Säure- bzw. Alkalibeständigkeit zu schließen, da die chemische Beständigkeit nicht vom Alkaligehalt der Glasfaser, sondern von der richtigen Kombination verschiedener Oxide abhängig ist [14]. Die Korrosion im alkalischen Milieu findet nicht diffusionskontrolliert statt, sondern hauptsächlich unter Auflösung des SiO_2 -Netzwerkes nach Gl. 3.5.4. Die in der Lösung vorhandenen OH^- -Ionen spalten die Brückensauerstoffbindungen, so dass Silikate in Lösung gehen [5].



An der aufgespaltenen Si-O-Bindung führt die Reaktion mit H_2O zu der Entstehung eines weiteren OH^- -Ions (Gl. 3.5.5), welches die Reaktion nach Gl. 3.5.4 wiederholt. Durch die Nachlieferung von OH^- -Ionen schreitet die Auflösung des Si-O-Si-Netzwerkes ständig fort und führt zu einer vollständigen Auflösung des Glases in Abhängigkeit von der Zeit. Die glatte Glasfaseroberfläche wird rau und die Glasfasern verspröden. An der Glasfaseroberfläche bildet sich eine lose Schicht von Reaktionsprodukten, die mit der Zeit wächst, aber keine Barriere für einen weiteren Angriff darstellt. Für den Reaktionsablauf wird in [74] das Zeitgesetz nach Gl. 3.5.6 angegeben, worin G_g der gesamte Gewichtsverlust des Glases ist.

$$G_g = k \cdot t \quad (3.5.6)$$

3.5.4 Einfluss der Zusammensetzung der Korrosionslösung

Das Verhalten von Glasoberflächen gegenüber Lösungen, die sich aus mehreren verschiedenen Ionen zusammensetzen ist wesentlich komplexer im Vergleich zu Vorgängen, die hauptsächlich von H^+ - bzw. OH^- -Ionen dominiert werden. SCHRÖDER (in [74]) wies nach, dass es zu komplizierten Überlagerungen von Auslaugungs- und Abätzvorgängen kommt. Die Abnahme des Gewichtsverlustes pro Zeiteinheit stimmte in den Untersuchungen nicht mit dem Gewichtsverlust überein, der gemäß der Auslaugung erwartet wurde, was SCHRÖDER auf regressive und progressive Schichtbildungsprozesse zurückführte. Es wird jedoch auch über eine auflösungshemmende Wirkung von Ionen (Inhibitorenwirkung) berichtet.

Verzögernd wirken vor allem Aluminiumionen, weniger stark Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Chromionen.

Über die Inhibitorenwirkung verschiedener Metallionen berichtet auch WIEGEL [78]. In dieser Arbeit wurden verschiedene Silikatgläser in Form von Glasgrieß nach DIN ISO 719 [79] auf ihre Wasserbeständigkeit untersucht, indem die Auslaugwerte in Gegenwart von gelösten Metallspuren bestimmt wurden. Die ausgelaugte Basenmenge wurde durch Kupfer, Zink, Zinn und Aluminium verringert, wobei maximale Erniedrigungen des Auslaugwertes von Wasser durch Kupfer und Zink mit 35 bzw. 40 % erreicht wurden (Abb. 3.14). Für Nickel, Kobalt und Magnesium hingegen wurde in dieser Arbeit eine Erhöhung der Auslaugwerte bis zu 50 % des Wasserwertes festgestellt, wobei die Wirkung der Metalle bei den verschiedenen Gläsern unterschiedlich groß war.

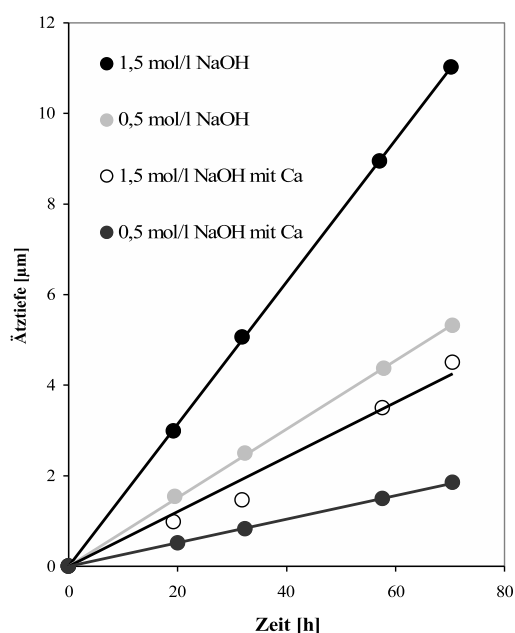


Abb. 3.13: Abtragsrate in Abhängigkeit von der Zeit für SiO_2 -Glasplättchen in NaOH-Lösung bei 80°C ohne und mit $0,003 \text{ mol CaCl}_2$ nach [80]

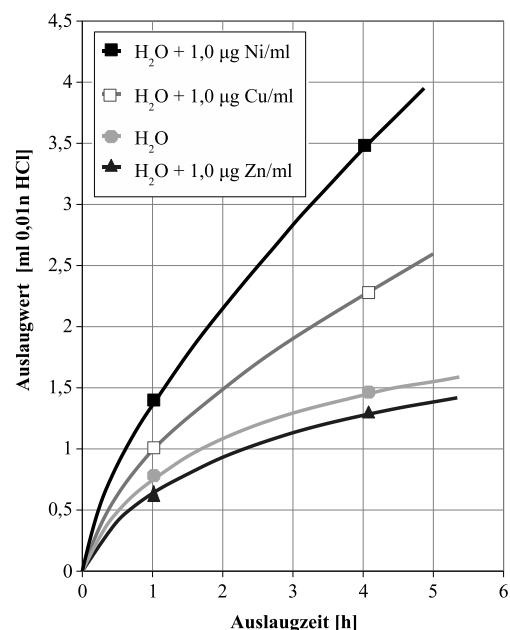


Abb. 3.14: Auslaugung von Kron Glas bei Zugabe von verschiedenen Metallspuren nach [78]

OKA et al. [80] wiesen in ihrer Arbeit nach, dass die Zugabe von CaCl_2 zu einer NaOH-Lösung den Glasangriff reduziert. Sie untersuchten die Ätztiefe nach der Lagerung in der Korrosionslösung an geschliffenen Glasplättchen mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie. Die Calciumablagerung wurde an porösem Glas aufgrund der hohen Oberfläche untersucht. In beiden Fällen bestand das Glas aus reinem SiO_2 , um den Einfluss fremder Metallionen zu vermeiden. Ca^{2+} -Ionen in der Lösung führten zu einer deutlichen Verringerung der Ätztiefe an der Glasoberfläche (Abb. 3.13). Mit steigender Alkalität der Lösung lagerte sich mehr Calcium an der Glasoberfläche ab, woraus OKA et al. auf eine Beschleunigung der Reaktion zwischen Calcium und Silicium schlossen, die zu einer unlöslichen Ca-Si-Schicht an der Oberfläche führt. Die Behandlung des Glases mit reiner CaCl_2 -Lösung führte zu minimalen Ca-Ablagerungen.

BAUER [81] berichtet über den Einfluss von Ca-Ionen auf die alkalische Beständigkeit von zirkonhaltigen Silikatglasfasern. Sie wurden in reiner NaOH-, KOH- und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung, sowie in einer aus allen drei Hydroxiden kombinierten Lösung mit pH-Werten von 12,5-12,85 bei 80 °C gelagert. Im Anschluss an die jeweilige Lagerung wurden Änderungen der Oberflächenstruktur und Elementzusammensetzung sowie die Filamentfestigkeit untersucht. Die Na^+ - und K^+ -Ionen in der Lösung führten zu einer Auflösung des Glasnetzwerkes. In Lösungen mit Ca^{2+} -Ionen dagegen bildeten sich unlösliche Reaktionsprodukte an der Glasfaseroberfläche, die eine Diffusionsbarriere darstellen.

3.5.5 Korrosion von AR-Glas

Kommerzielle AR-Glasfasern zeichnen sich durch einen ZrO_2 -Anteil von 16-20 M.-% aus. Wie DIMBLEY und TURNER [82] bereits 1926 feststellen, führen schon kleine ZrO_2 -Mengen von 2 M.-% zu einer nachweisbaren Verbesserung der Säure- und Alkalibeständigkeit der Gläser. Eine Erklärung für die herausragende chemische Beständigkeit gibt PAUL [73] durch thermodynamische Stabilitätsbetrachtungen von ZrO_2 in wässrigen Lösungen (Abb. 3.15). Obwohl die Hydratation von ZrO_2 aus energetischer Sicht bevorzugt abläuft, gehen Zr^{4+} - und ZrO^{2+} -Ionen sowie HZrO_3^- -Ionen erst bei pH-Werten < 0 bzw. > 17 in Lösung. Aus diesem Grund sind hydratisierte ZrO_2 -haltige Glasoberflächen in allen gebräuchlichen wässrigen Lösungen stabil.

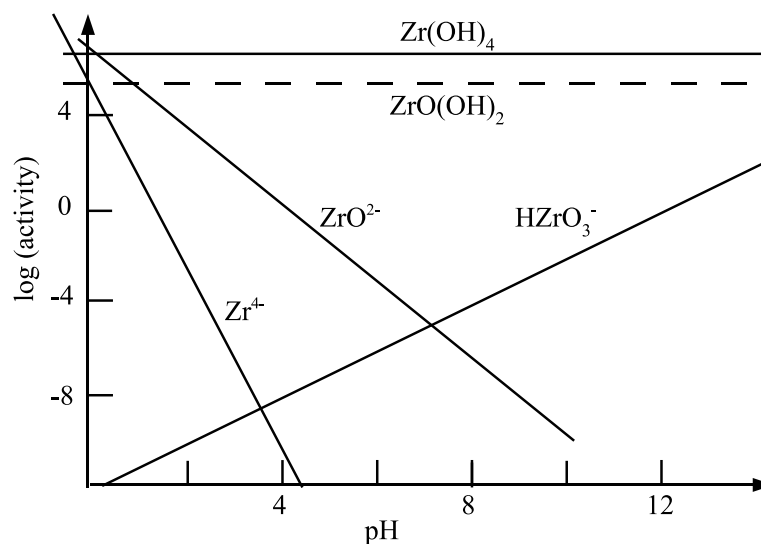


Abb. 3.15: Stabilität von ZrO_2 in wässrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten (25 °C) [73]

Unter realen Bedingungen zeigt AR-Glas keine vollständige Resistenz gegen alkalischen Angriff, sondern weist im Vergleich zu anderen Glassorten ein höheres Niveau der Beständigkeit auf. Nach TIESLER [74] ist nicht zu erwarten, dass sich Glasfaseroberflächen gegenüber wässrigen Medien prinzipiell anders verhalten als Glasoberflächen kompakter Gläser. Die eintretenden Effekte sind an Fasern jedoch wesentlich stärker ausgeprägt, da sie bei gleicher Masse eine deutlich größere Oberfläche aufweisen. Die Literaturübersicht

im nachfolgenden Abschnitt gibt Aufschluss über die Veränderungen der chemischen Zusammensetzungen und der Festigkeit an kompaktem AR-Glas bzw. AR-Glasfasern sowie verstärkten Betonverbunden.

LARNER et al. [83] untersuchten die Abtragsrate von Ionen an Zr-Si-Glasfasern (8,5 mol-% Zr) nach der Lagerung in Portlandzementlösungen bei erhöhten Temperaturen. Die Fasern zeigten an der Oberfläche eine Zunahme des Zr/Si-Verhältnisses auf 0,26 im Vergleich zum Bulkmaterial mit 0,11. Die Ausbildung einer CSH-Schicht an der Faseroberfläche beeinflusste durch die Diffusionsbehinderung die Dauerhaftigkeit der Fasern positiv. Die zu Vergleichszwecken untersuchten Kalk-Natron- und Borsilikatgläser zeigten nach kürzeren Einlagerungsdauern Reaktionsprodukte als Zeichen von Glaskorrosion.

MAKISHIMA et al. [84] führten Untersuchungen an Glasgries der Zusammensetzung (in mol-%) 77,1 SiO₂, 11,6 Na₂O, 2,2 Li₂O, 0,6 AlO₂, 8,5 ZrO₂ durch, der in NaOH-Lösung verschiedener Konzentrationen bei einer Temperatur von 95 °C gelagert und anschließend mittels Masseverlust und SEM-Untersuchungen charakterisiert wurde. MAKISHIMA et al. stellten eine abnehmende Auflösungsrate mit der Zeit, aufgrund der Ausbildung einer unlöslichen, Zr-haltigen, bis zu 3 µm dicken Reaktionsschicht an der Glasoberfläche fest. Einige Schichten waren fest mit dem Glasuntergrund verbunden und wirkten als Diffusionsbarriere, andere Schichten zeigten nur noch eine lose Verbindung zur Oberfläche, so dass sie den Alkaliangriff nicht verringerten.

SIMHAN [85] führte Dauerhaftigkeitsuntersuchungen in Wasser und in *Lawrence Solution* (Gemisch aus KOH, NaOH und Ca(OH)₂, pH=12,9) an Gläsern mit 9 bzw. 17 M.-% ZrO₂ durch. Das Glas mit dem höheren Zr-Anteil zeigte in beiden Lösungen einen geringeren Verlust an Na und Si, sowie eine höhere Zugfestigkeit. Der Auslaugungsprozess folgte auch nach langen Einlagerungszeiten einem Wurzel-Zeit-Gesetz, woraus SIMHAN auf einen diffusionskontrollierten Vorgang schließt. Die Ausbildung einer hydratisierten ZrO₂-Schicht wird als Ursache für den verbesserten Schutz der Glasoberfläche gesehen.

WILDE et al. [86] untersuchten Glassysteme aus Na₂O-ZrO₂-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ und MgO-Al₂O₃-SiO₂ auf ihre Eignung zur Herstellung von zementbeständigen Glasfasern. Die aus diesen Gläsern hergestellten Probekörper wurden geschliffen und ein Jahr bei einer Temperatur von 25 °C in einem alkalischen Medium aus kalkgesättigter Ca(OH)₂-Lösung, die zusätzlich 8 g/l NaOH sowie 42 g/l KOH enthielt, gelagert. Mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektrometrie wurden die Oberflächen der Präparate anschließend bis zu einer Tiefe von 2 – 5 µm auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Das zirkonhaltige Glas zeigte weder eine visuelle noch eine chemische Veränderung im Vergleich zum unbehandelten Glas. Die Glaszusammensetzung CaO-Al₂O₃-SiO₂ wies einen dünnen, milchigen Belag an der Oberfläche sowie einen Angriff des Glases unter Herauslösung von Silikationen auf. Aluminium und Magnesium gingen in geringerem Maße ebenfalls in Lösung. Auf dem Glassystem MgO-Al₂O₃-SiO₂ hatte sich eine strukturierte Schicht ausgebildet, die vermutlich aus Kalziumaluminathydraten oder -hydroxiden sowie Kalzit besteht. Unterhalb dieser Schicht zeigt das Glas eine glatte Oberfläche sowie die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial. WILDE et al. gehen davon aus, dass

sich das Glas zunächst im basischen Medium löst und dann eine Reaktion der gelösten Glasbestandteile mit dem Medium erfolgt, wobei sich die genannten Reaktionsprodukte auf der Glasoberfläche abscheiden.

Sehr detaillierte Untersuchungen hinsichtlich der chemischen Veränderungen führte PRILLER [87] an AR-Glas (CemFIL) durch. Als Korrosionsmedien wurden Wasser, KOH-Lösung (pH=12), gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (pH \approx 12,5) und filtrierte Zementlösung (pH \approx 12,6) verwendet. Die Temperaturen betragen dabei 40, 60 und 80 °C bei Einlagerungszeiten von bis zu 240 h. Die Veränderung der Oberflächentopographie wurde an einer Serie von AR-Glasfasern mittels AFM verfolgt, die bei 60 °C in Zementlösung korrodiert wurden. Nach einstündiger Lagerung zeigten sich Reaktionsprodukte an der Glasfaseroberfläche, die als „Hügel“ mit 10 nm Höhe aufgewachsen waren. Mit zunehmender Lagerungszeit wachsen die „Hügel“ zusammen, so dass nach 24 Stunden die Glasoberfläche vollständig bedeckt ist.

Die Analyse der Eluate von AR-Glasfasern in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und KOH zeigte, dass die absoluten Konzentrationen der Alkalien in den Korrosionslösungen etwa um den Faktor 50 kleiner sind als für Lösungen von Glaswolle.

Mittels Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) wurde die Elementverteilung ermittelt und Tiefenprofile der Filamentoberflächen erstellt. Das unkorrodierte AR-Glas weist in den ersten 10 nm eine Anreicherung von Na und K, aber nur einen geringen Gehalt an Zr auf. Im Bereich von 10-50 nm steigt die Zr-Konzentration auf das Niveau des Glasvolumens an; Ca und K sind angereichert. Ab 50 nm werden für alle Elemente die Volumenkonzentrationen erreicht.

Die Korrosion in Zementlösung hat einen ähnlichen Einfluss auf die Tiefenprofile wie die Korrosion in KOH, läuft jedoch langsamer ab. Natrium wird in den ersten 10 nm ausgelaugt, weicht in tieferen Bereichen aber nicht von der ursprünglichen Anreicherung ab. Die Natriumauslaugung geht mit einer Erhöhung des SiO_2 -Gehaltes einher. Eine geringfügige Erhöhung der ZrO_2 -Konzentration im Bereich von 10 nm - 40 nm konnte erst bei einer Temperatur von 80 °C nach 240 h Stunden Lagerung nachgewiesen werden. Dabei bildet sich eine, auch von anderen Autoren [83, 84] beschriebene zirkoniumreiche Schicht, die in den Untersuchungen von PRILLER arm an Natrium, aber reich an Kalium ist.

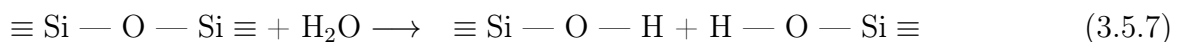
HEMPEL et al. [88, 89] lagerten AR-Glasfilamente des Typs NEG (18 % Zr) sowie CemFIL (15 % Zr) mit und ohne Schlichte (Entfernung durch Pyrolyse) in nachgestellter Porenlösung (pH=13) bei einer Temperatur von 80 °C bis zu einem Jahr ein. NEG wies nach 7 d unregelmäßige Strukturen an der Oberfläche auf. Nach 56 d hatten sich auf zahlreichen Filamenten einzelne Löcher sowie auch größere ineinander übergehende Vertiefungen gebildet, aber auch Filamente ohne Schädigung konnten noch gefunden werden. Die fortschreitende Glaszersetzung führte nach 180 d zu einer Umwandlung der Oberfläche zu einer Alkali-Silikat-Gelschicht, die mit Calcit-Kristallen und CSH-Phasen durchsetzt war. An Filamenten des Typs CemFIL konnten erst nach 56 d erste Schädigungen in Form von kreisrunden Löchern bzw. einzelnen größeren Vertiefungen festgestellt werden. Im fortgeschrittenen Stadium im Zeitraum von 90 bis 180 d hatten Anzahl und Größe der Löcher

stark zugenommen und sich eine CSH-Kruste gebildet. Die Löcher waren mit Alkali-Silika-Gel gefüllt, dessen Zusammensetzung mittels EDX auf Si (26 %), Ca (28 %) und Zr (39 %) bestimmt wurde. Der Zr-Gehalt war damit im Gel höher als im umgebenden Glaskörper. Im Vergleich zu den NEG-Filamenten wies CemFIL, welches einen niedrigeren Zr-Gehalt aufweist, auch nach 360 d noch größere, ungeschädigte Bereiche auf. HEMPEL et al. führten zusätzlich Zeitrafferuntersuchungen an glasfaserverstärktem Beton durch, wobei auch bei längeren Einlagerungszeiten keine sichtbare Glaskorrosion an den Fasern festgestellt werden konnte.

3.5.6 Spannungsrissskorrosion

Die theoretische Festigkeit von Glas ist sehr hoch, wogegen die real gemessenen Festigkeiten wesentlich geringer sind. Ein Grund dafür ist das Vorhandensein von Oberflächendefekten (siehe dazu Abschnitt 3.1.3). Ein anderer Grund für den Festigkeitsverlust ist die Spannungsrissskorrosion bei Wechselwirkung mit Wasser. Oberflächenrisse wachsen oder entstehen beim Vorhandensein von Wasser oder Feuchtigkeit unter subkritischer Belastung, d. h. einer Belastung, die unter einer für das Versagen notwendigen Größe liegt. In den Risspitzen herrschen besonders hohe Spannungen, so dass dort die chemischen Prozesse begünstigt werden. Da die Reaktionsprodukte nicht die Festigkeit des unveränderten Glases aufweisen, wachsen die kleinen Risse solange bis das GRIFFITHSche Bruchkriterium erfüllt ist [90].

Die für die Abnahme der Festigkeit verantwortliche chemische Reaktion basiert auf dem Aufbrechen der Sauerstoffbrücken durch Wassermoleküle und der Bildung von Silanolgruppen (Gleichung 3.5.7). Werden alle vier Si-O-Brücken um das Siliziumatom durch die Wassermoleküle zerstört, entsteht Kieselsäure [91]. MICHALSKE und FREIMAN beschreiben in [92] einen dreistufigen Mechanismus für die chemische Sorption der Wassermoleküle.



WIEDERHORN [90] nutzte gekerbte Glasproben (Prüfkörper Mode I, Kalk-Natron-Glas), um die Rissausbreitungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Umgebungsfeuchten sowie unterschiedlichen Belastungen zu beobachten. Aus den Ergebnissen leiteten sich drei Rissfortschrittsmechanismen ab, die stark von der Umgebungsfeuchte und dem Spannungszustand abhängig sind:

– Bereich I:

Die Rissausbreitungsgeschwindigkeit in Bereich I wird durch das Ausmaß der Reaktion des Wassers mit dem Glas an der Risspitze nach Gleichung 3.5.7 bestimmt. Demnach steigt die Rissausbreitungsgeschwindigkeit mit der Umgebungsfeuchte. Die Rissausbreitungsgeschwindigkeit ist außerdem exponentiell abhängig von der Spannung an der Risspitze.

– Bereich II:

In Bereich II ist das Risswachstum vom diffusionskontrollierten Transport der Wassermoleküle zur Risspitze abhängig. Mit zunehmender Feuchte steigt die Rissausbreitungsgeschwindigkeit an und ist weitgehend unabhängig von der Spannung.

– Bereich III:

Bei einer Belastungssteigerung nahe der GRIFFITHSchen Bruchspannung ist die Rissausbreitungsgeschwindigkeit lediglich von der angelegten Spannung abhängig. Die Geschwindigkeit ist deutlich höher im Vergleich zu Bereich I. Die Umgebungsfeuchte und damit die Menge der Wassermoleküle an der Risspitze besitzt keinen Einfluss.

CHARLES und HILLIG [93] nehmen an, dass unter dem Einfluss der erhöhten Spannung an der Bruchspitze eine beschleunigte Reaktion eintritt. In ähnlicher Weise wie Wasser wirken auch andere Flüssigkeiten wie Ammoniak [5]. Schon bei geringer Feuchte kann ein deutliches Risswachstum entstehen, wenn eine ausreichende mechanische Belastung an der Spitze herrscht.

GEHRKE et al. [94] untersuchten die Auswirkung der Glaszusammensetzung und der dadurch veränderten Korrosionsprozesse auf die Rissausbreitung in Wasser, sowie in sauren und alkalischen Lösungen. Dabei wurde die Ausbildung einer ausgelaugten Schicht an der Risspitze aufgrund der Interdiffusion zwischen Alkaliionen des Glases und dem wasserhaltigen Medium festgestellt. Nicht nur die Dicke der Schicht, sondern hauptsächlich die speziellen mechanischen Eigenschaften aufgrund der Glaszusammensetzung sind dabei von großer Bedeutung und können zur Verringerung der Rissausbreitung führen.

Der Risswiderstand und die Zähigkeit der Oberflächenschicht ist höher als die des Bulkmaterials. In dieser Region werden Alkaliionen durch Protonen und molekulares Wasser ersetzt, welches in das Siliziumnetzwerk eindringt. Hauptsächlich wird die Rissausbreitung durch die Art des vorherrschenden Kations des jeweiligen Glases bestimmt. Die Zähigkeit nimmt mit abnehmendem Radius und mit zunehmender Feldstärke des Kations zu. Andere Autoren [81, 95, 96] führen den Anstieg der Festigkeiten unmittelbar nach Beginn der korrosiven Beanspruchung auf die Ausrundung der Risspitze aufgrund der Netzwerkauflösung zurück.

Die Rissausbreitungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Materialzusammensetzung, der Temperatur und dem pH-Wert des Wassers [94, 97]. Die Spannungsrisskorrosion wird mit zunehmendem Alkaligehalt des Glases begünstigt, da die Sauerstoff-Alkali-Bindungen weniger stabil sind als Silizium-Sauerstoff-Verbindungen. Zr-haltige Gläser weisen durch die stabilen Zr-O-Bindungen eine geringere Empfindlichkeit gegen Spannungsrisskorrosion auf. Die in den Arbeiten von PRILLER [87] dargestellten Tiefenprofile von Glasfilamenten zeigen eine unterschiedliche Elementverteilung im Randbereich. Mit steigendem Zr-Gehalt kann von niedrigeren Werten für die Rissausbreitungsgeschwindigkeit ausgegangen werden [98].

Um Spannungsrisskorrosion zu reduzieren oder zu vermeiden, muss die Glasoberfläche geschützt werden. Dies kann durch die Glasfaserschichte sowie Beschichtungen ermöglicht werden, wie in den Abschnitten 3.2 und 3.3.4 ausführlich dargestellt ist. RITTER [99]

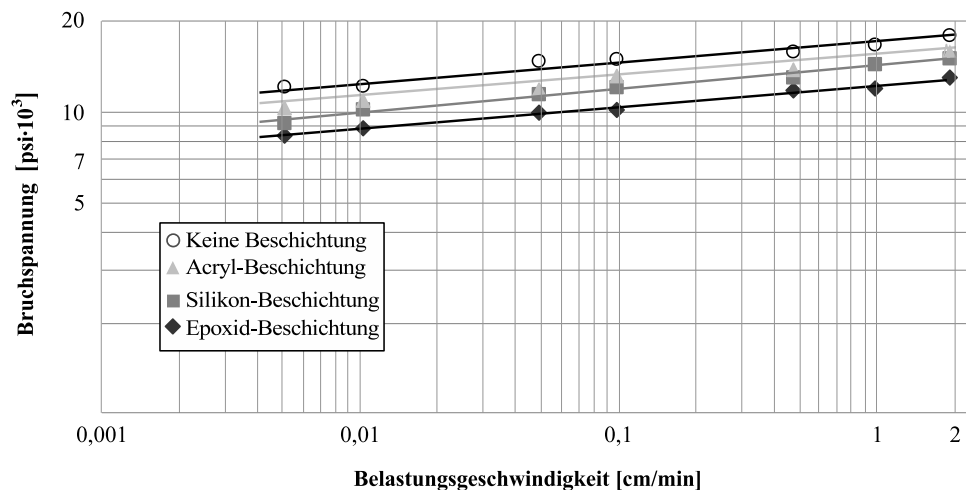


Abb. 3.16: Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit auf abgeätztes Kalk-Natron-Glas mit verschiedenen Beschichtungen bei Raumtemperatur nach [99]

brachte Acrylat-, Epoxid- und Silikonbeschichtungen auf Kalk-Natron-Gläser auf und führte Vierpunkt-Biegeprüfungen bei steigenden Belastungen durch (vgl. Abb. 3.16). Für alle Beschichtungen konnte eine Verringerung der Spannungsrissskorrosion durch das Ausbilden einer Diffusionsbarriere nachgewiesen werden. In [91] gibt TOMOZAWA einen Überblick über weitere Möglichkeiten zur Modifikation von Glasoberflächen, die zur Verringerung der Spannungsrissskorrosion führen. Neben polymeren Beschichtungen werden kohlenstoffhaltige und SiO₂-haltige Beschichtungen genannt.

3.6 AR-Glas im Betonverbund

3.6.1 Korrosion von AR-Glas im Betonverbund

STUCKE und MAJUMDAR [100] stellten bei Untersuchungen an AR-glasfaserverstärkten Portlandzementverbunden mittels Energiedispersiver Röntgenanalyse (EDXA) fest, dass nach 5-jähriger Lagerung in Wasser bei 20 °C keine Veränderung des SiO₂/ZrO₂-Verhältnisses an der Glasfaseroberfläche eintrat. Die Analyse der Betonschicht in direkter Fasernähe zeigte eine Anreicherung von ZrO₂ bis zu einer Entfernung von 1 μm von der Grenzschicht.

YILMAZ et al. [101, 102] lagerten Betonproben (Portlandzement), die mit AR-Glasfasern des Typs CemFIL-1 verstärkt wurden, über einen Zeitraum bis zu einem Jahr bei Temperaturen von 20 °C und 55 °C. Die Filamente zeigten nach Lagerung bei 55 °C Umhüllungen, die eine Dicke von 2 – 3 μm aufwiesen. Die Hülle weist halbkristalline Produkte der Glaskorrosion auf, wobei Zr- und Ca-Gehalte höher, und Si- sowie Na-Gehalte niedriger sind als im Glaskörper. Auch in der angrenzenden Matrix konnte Zr nachgewiesen werden. YILAMZ et al. weisen ausdrücklich darauf hin, dass nicht nur ein, sondern mehrere Mechanismen für die Degradation des glasfaserverstärkten Betons verantwortlich zu machen sind:

- Auflösung der Glasfaser und Materialtransport von der Faser in die Zementmatrix, was zu lokalen Verdichtungen führt
- Angriff des Glases durch OH⁻-Ionen und Auslaugung von Ionen
- schalenartige Ablagerung von Hydratationsprodukten an der Glasfaseroberfläche
- Ausbildung von Ca(OH)₂-Kristallen an der Glasfaseroberfläche, die eine Kerbwirkung besitzen und zum Faserbruch führen können
- Transport von Zirkon aus der passivierenden Schicht in die Umgebung
- Hohlräume in direkter Fasernähe begünstigen die Korrosion

SCHORN et al. [67, 103, 104] führten zahlreiche ESEM-Untersuchungen an Oberflächen von AR-Gläsern des Typs NEG und CemFIL durch, die verstärkten Betonmatrixen verschiedener Zusammensetzung entnommen wurden. Die Lagerung der Betonproben wurde bei 40 °C in einer Nebelkammer (99 % r.L.) bis zu 2 Jahren durchgeführt. Die Glasfaseroberflächen waren mit Hydratationsprodukten überzogen, darunter zeigte sie eine glatte, unbeschädigte Filamentoberfläche.

BUTLER et al. [105] untersuchten ebenfalls CemFIL-Filamente, die in verschiedene Matrixen eingebettet wurden. Diese unterschieden sich in ihrer Bindemittelzusammensetzung und damit in der Alkalität, der Hydratationskinetik und der Granulometrie. Nach 360 d Lagerung in einer Nebelkammer (99 % r.L.) bei 40 °C konnte selbst an AR-Glasfilamenten, die einer hochalkalischen Matrix entnommen wurden, keine Schädigung festgestellt werden, die als Ergebnis einer Glaskorrosion einzuordnen war. BUTLER et al. schließen eine Glaskorrosion an einzelnen Stellen der Filamente nicht gänzlich aus, konnten aber im Laufe der umfangreichen Untersuchungen nur in sehr seltenen Fällen lokale Schädigungen des Glaskörpers feststellen, die auf Unstetigkeiten des Schlichteauftrages oder der ZrO₂-Verteilung zurückgeführt wurden.

3.6.2 Zeitabhängige Veränderungen der Glas/Beton-Grenzschicht

In Verbundwerkstoffen spielt der Aufbau der Faser-Matrix-Grenzschicht eine bedeutende Rolle für die Leistungsfähigkeit. Beton unterliegt entsprechend der Umgebungsbedingungen auch nach der Zeit von 28 d noch Umwandlungsprozessen, die sich weniger auf die mechanischen Eigenschaften des Betons, sondern vielmehr auf die Kontaktzone zwischen Glasfaser und Beton auswirken. Die Festigkeit des Verbundwerkstoffes ist vom Spannungstransfer der Matrix auf die Glasfasern, sowie vom Transfer zwischen den Glasfasern abhängig. Die Arbeiten zu diesem Thema zeigen, dass die Verschiebbarkeit der einzelnen Glasfilamente durch Grenzschichtveränderungen stark eingeschränkt werden kann. Im Folgenden werden die Ergebnisse einiger Autoren beschrieben. Für einen ausführlichen Literaturüberblick sei auf BUTLER verwiesen, der in [7] über dreißig Quellen zur Thematik zusammenfasst.

MAJUMDAR et al. [106] untersuchten die mechanischen Eigenschaften von kurzfaserverstärktem Beton über einen Zeitraum von 5 Jahren bei verschiedenen Umgebungsbedingungen. Erstrisslast, Festigkeit und Duktilität nahmen bei höheren Umgebungsfeuchten

und Temperaturen ab, was auf die Verdichtung des Gefüges in der Grenzschicht und das zunehmende Wachstum von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristallen zurückgeführt wurde.

BENTUR et al. [107] nutzten Multifilamentgarne aus drei verschiedenen AR-GLäsern zur Verstärkung von Betonproben und führten daran Vierpunkt-Biegeprüfungen nach der Lagerung in Wasser bei 20°C und 50°C durch. In Abhängigkeit vom AR-Glas wurden signifikante Unterschiede bei der Reduzierung der mechanischen Eigenschaften des Verbundes festgestellt. Durch REM-Untersuchungen konnte mit zunehmender Degradation das Wachstum von Hydratationsprodukten zwischen den Filamenten und eine damit einhergehende Verdichtung der Grenzschicht beobachtet werden. BENTUR et al. kommen zu dem Schluss, dass im ersten Jahr der Alterung in Wasser bei 20°C hauptsächlich die Hydratationsprodukte die mechanischen Eigenschaften des Verbundes beeinflussen. Die Veränderungen des Glases spielen bis zu diesem Zeitpunkt noch keine Rolle.

SCHORN et al. [67, 103] untersuchten den Einfluss einer alkalireichen CEM I- sowie einer alkaliarmen CEM III+Puzzolan-Matrix auf die Dauerhaftigkeit von Betonproben, die mit Multifilamentgarne aus AR-Glas verstärkt wurden. Die Proben erfuhren eine Alterung bei 40°C und 99 % r.L. bis zu 360 d. Sowohl die aufnehmbare Kraft nach dem Riss als auch die Duktilität der CEM I-Proben verringerten sich deutlich. Als Ursachen hierfür wurden das gleichbleibend hohe Niveau der Alkalität der Porenlösung und das veränderte Gefüge insbesondere im Matrix-Faser-Interface gesehen. ESEM-Aufnahmen der Filamentoberflächen zeigten spröde, schalenartige Hüllen. CEM III-Proben wiesen auch nach 360 d ein nahezu unverändertes Leistungsvermögen auf. Das Aufwachsen schalenartiger Umhüllungen konnte nicht beobachtet werden, so dass SCHORN et al. die Matrixzusammensetzung als entscheidenden Faktor der Dauerhaftigkeit des Verbundes benannten.

Andere Autoren [98, 108–110] fanden in ihren Arbeiten keinen Zusammenhang zwischen der Veränderung der Grenzschicht und der Dauerhaftigkeit des glasfaserverstärkten Betons. Sie begründen die Degradation des Verbundes mit Spannungsrisskorrosion an den Glasfasern, die zu den maßgeblichen Schädigungen führt (siehe Abschnitt 3.5.6, 3.7.2 und 3.7.3).

BUTLER [7] nennt zwei wesentliche Wirkmechanismen bei der Alterung der glasfaserverstärkten Betone:

- Die Matrixverdichtung am ursprünglich porösen Interface kann die Deformation und Verschiebung einzelner Filamente bei Belastung behindern und zu kerbendem Querdruck auf die Filamente führen.
- Das Einwachsen und Auskristallisieren von Hydratationsprodukten in Filamentzwischenräumen kann zu einem intensiveren Kontakt von äußeren und inneren Filamenten im Multifilamentgarn führen. Relativverschiebungen der Filamente bei Belastung sind dann nur eingeschränkt möglich oder werden gänzlich verhindert.

3.6.3 Kristallisationsdruck durch Hydratationsprodukte

YILMAZ et al. [101, 102] fanden in REM-Untersuchungen einen Zusammenhang zwischen dem Kristallwachstum von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und der Abnahme des Leistungsvermögens von AR-glasfaserverstärkten Betonverbunden. Die Nukleierung fand bevorzugt an den Glasfasern statt, wobei die Kristalle zufällig über die Oberfläche verteilt sind und diese nicht vollständig bedecken. Das Wachstum anderer Phasen mit weniger schädigendem Einfluss findet ebenfalls parallel dazu statt. Das Wachstum der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle kann unterbrochen und damit ein Kerbangriff verhindert werden, wenn die Glasfaseroberfläche genug Zeit hatte, um eine passivierende Oberflächenschicht auszubilden. Findet die Nukleierung des Kristalls vorher statt, kann dies zum Versagen des Filaments führen.

Die Autoren gehen davon aus, dass ein dünner Flüssigkeitsfilm zwischen Glasfaser und Kristall einen hohen kapillaren Druck erzeugt und gleichzeitig als Transportmedium wirkt. Dadurch wird Ca an den wachsenden Kristall herangeführt und der Kapillardruck steigt, was zu einem Herabsetzen der Oberflächenenergie des Glases führt und dessen Löslichkeit erhöht. YILMAZ et al. sehen in der Entwicklung von Glasfaserschichten eine geeignete Möglichkeit, um entweder die Oberflächenspannung zu verändern oder die frühzeitige Entwicklung einer passivierenden Schicht zu fördern. Auch SCHERER [111] nennt die Formulierung von Schichten als eine effektive Methode, um Schädigungen durch Kristallwachstum an der Glasfaser zu verhindern.

Die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nimmt mit der Temperatur stark ab. Bei hohen Temperaturen kommt es daher zu einem verstärkten Kristallwachstum in der Lösung [70].

3.7 Dauerhaftigkeitsmodelle

3.7.1 Dauerhaftigkeitsmodell von Litherland

Das empirische Modell von LITHERLAND et al. [112] wurde 1981 entwickelt und dient der Lebensdauervorhersage von AR-glasfaserverstärktem Kurzfaserbeton mit einer Portlandzementmatrix. Die Basis für das Modell bilden Strand-In-Cement-Tests (SIC-Test). Dabei handelt es sich um einen Test, der häufig zur Bestimmung der Dauerhaftigkeit von glasfaserverstärktem Beton eingesetzt wird. Ein Roving wird in einen Betonkörper eingebracht und die überstehenden Enden des Rovings werden gegen Wassereintritt sowie gegen mechanische Schädigung abgedichtet (meist durch Harz oder Silikon). So soll gewährleistet werden, dass der Roving innerhalb des Betons versagt. Die beschleunigte Alterung der SIC-Proben wird in Wasser bei erhöhten Temperaturen durchgeführt und nach festgelegten Zeitintervallen die Zugfestigkeit bestimmt. Die ARRHENIUS-Gleichung (Gl. 3.7.1) bildet die Grundlage für die Auswertung der so ermittelten Festigkeitswerte. Darin ist k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, A der Häufigkeitsfaktor, R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur und E_A die Aktivierungsenergie, die anhand der

Messergebnisse bestimmt wird. Die Zeit, die für das Absinken der Festigkeit auf einen festgelegten Wert notwendig ist, wird gegen die reziproke Temperatur logarithmisch aufgetragen. Daraus ergibt sich eine Schar paralleler Geraden, deren Anstieg ein Maß für die Aktivierungsenergie E_A einer chemischen Reaktion ist, die LITHERLAND für das Absinken der Festigkeit des glasfaserverstärkten Betons verantwortlich macht. Die chemische Reaktion läuft mit Erhöhung der Temperatur T schneller ab. Eine genaue Beschreibung der zugrunde liegenden Mechanismen aus chemischer Sicht wird von LITHERLAND nicht gegeben.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (3.7.1)$$

3.7.2 Static-Fatigue-Modell von Purnell

Die Ursache für den Festigkeitsverlust von AR-Glas in zementösen Bindemitteln wird von PURNELL et al. [113] auf statische Ermüdung (engl.: static fatigue) durch Spannungsrisskorrosion zurückgeführt (Abschnitt 3.5.6). Auf der Basis bruchmechanischer Ansätze für Glas stellt nach PURNELL das unterkritische Wachstum von submikroskopischen Fehlstellen den Grund für die Verminderung der Festigkeit dar.

Es wird angenommen, dass im hochalkalischen Beton keine Grenze für ein subkritisches Wachstum der Fehlstellen existiert, unter welcher das unterkritische Risswachstum zum Stillstand kommt. Bereits geringfügige Spannungen im Glas, die beispielsweise durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Verbundmaterialien oder Kristallwachstum hervorgerufen werden, führen zum Fehlstellenwachstum.

Die Zunahme der Fehlstellentiefe a mit der Einwirkungsdauer t ist abhängig von den Reaktionsgeschwindigkeitsfaktoren k_c (für die OH^- -Konzentration) und k_T (für den Temperatureinfluss), der OH^- -Konzentration der Porenlösung sowie der Ausgangsfehlstellentiefe a_0 (Gl. 3.7.2). Weiterhin enthält die Gleichung die Aktivierungsenergie E_A , die universelle Gaskonstante R und die absolute Temperatur T .

$$a = k_c \cdot k_T \cdot C e^{\left(\frac{-\Delta E_A}{RT}\right)} t + a_0 \quad (3.7.2)$$

Die Filamentfestigkeit σ_f lässt sich aus dem bruchmechanischen Ansatz in Gl. 3.7.3 mit dem Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} ableiten.

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{1,12\sqrt{\pi a}} \quad (3.7.3)$$

Durch die Faktoren für die Orientierung und Länge der Fasern η_0 und η_l sowie dem Faser volumenanteil V_f im kurzfaserverstärkten Beton wird die Festigkeit des Verbundwerkstoffs σ_c berechnet (Gl. 3.7.4).

$$\sigma_c = \eta_0 \eta_l V_f \sigma_f \quad (3.7.4)$$

Durch Einsetzen von Gl. 3.7.2 in Gl. 3.7.3 und anschließend in Gl. 3.7.4 erhält man Gl. 3.7.5 für die Festigkeit des Verbundes in Abhängigkeit der Zeit.

$$\sigma_c = \frac{\eta_0 \eta_l V_f K_{Ic}}{1,12 \sqrt{\pi \left(k_c \cdot k_T \cdot C e^{\left(\frac{-\Delta E_A}{RT} \right) t} + a_0 \right)}} \quad (3.7.5)$$

Die normierte Festigkeit S wird aus der Verbundfestigkeit σ_c zur Zeit t dividiert durch die Ausgangsfestigkeit $\sigma_{c,t=0}$ zum Zeitpunkt $t=0$ berechnet (Gl. 3.7.6). Durch das Zusammenfassen der Faktoren für die Einflüsse von Temperatur, OH-Konzentration, Ausgangsfehlstellentiefe usw. zu einem Faktor k (Gl. 3.7.7 und 3.7.8), vereinfacht sich die Form zu Gl. 3.7.9.

$$S = \frac{\sigma_c}{\sigma_{c,t=0}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{k_c \cdot k_T \cdot C e^{\left(\frac{-\Delta E_A}{RT} \right) t}}{a_0}}} \quad (3.7.6)$$

$$k_0 = \frac{k_c k_t C}{a_0} \quad (3.7.7)$$

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-\Delta E_A}{RT} \right)} \quad (3.7.8)$$

$$S = \frac{1}{\sqrt{1 + kt}} \quad (3.7.9)$$

Der Faktor k wird von PURNELL et al. empirisch durch Zug- und Biegeversuche nach unterschiedlichen Bewitterungen ermittelt und daraus die Aktivierungsenergie E_A und der Faktor k_0 (Gl. 3.7.8) nach der ARRHENIUS-Gleichung abgeleitet.

Das Modell von PURNELL gibt das unterkritische Risswachstum als Ursache für den Festigkeitsverlust der Betonverbunde an, geht jedoch nicht ausführlicher auf weitere im Beton ablaufende Prozesse ein. Durch die starke Vereinfachung werden andere Gründe für den Festigkeitsverlust ausgeklammert, so dass beispielsweise Veränderungen der Grenzschicht nicht erfasst werden.

3.7.3 Dauerhaftigkeitsmodell von Orlowsky

Die Idee von PURNELL (Abschnitt 3.7.2) wurde im Modell von ORLOWSKY [98, 108] aufgegriffen und weiterentwickelt. Die anfängliche Glaskorrosion geht auf Spannungsris-skorrosion zurück. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht über den gesamten Zeitraum des alkalischen Angriffs konstant bleibt, sondern mit der Zeit verlangsamt wird.

Die Ursachen für die Veränderung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit werden einerseits in der höheren Zirkondioxidkonzentration in tieferen Schichten des AR-Glases gesehen, wodurch die Diffusion anderer Ionen ins Glasinnere verlangsamt wird (Ausbildung einer „inneren“ Schicht). Andererseits wird eine diffusionsbehindernde („äußere“)

Schicht, die durch die Rekondensation von Silanolgruppen und die Anlagerung von Calciumhydroxid entsteht, als Grund für die reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit genannt. Die Fehlstellentiefe a ergibt sich aus der Summe der Ausgangsfehlstellentiefe a_0 und der Zunahme der Fehlstellentiefe X (Gl. 3.7.10).

$$a = a_0 + X \quad (3.7.10)$$

mit

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{X}{k_2}} \quad (3.7.11)$$

Die Wachstumsrate der Fehlstellen $\frac{dX}{dt}$ ist abhängig von einem Koeffizienten für den durch Lösungsvorgänge bedingten reaktionskontrollierten Anteil k_1 sowie einem Koeffizienten für den diffusionskontrollierten Anteil der Reaktion k_2 (Gl. 3.7.11).

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist auch die Zunahme der Fehlstellentiefe $X = 0$. Mit dem Fortschreiten der Zeit verliert der reaktionskontrollierte Term an Einfluss und die chemischen Reaktionen laufen diffusionskontrolliert und verzögert ab. Gl. 3.7.11 kann wie folgt geschrieben werden:

$$\left(\frac{1}{k_1} + \frac{X}{k_2} \right) dX = dt \quad (3.7.12)$$

Integration von Gl. 3.7.12 in den Grenzen von $t = 0$ und t bzw. $X = 0$ und X liefert

$$\left(\frac{X}{k_1} + \frac{X^2}{2k_2} \right) - t = 0 \quad (3.7.13)$$

Die Parameter a_0 , k_1 und k_2 werden anhand von Versuchsergebnissen ermittelt. Der in Gl. 3.7.13 ermittelte Wert für X wird in Gl. 3.7.10 zur Berechnung der Fehlstellentiefe a eingesetzt. Die Ausgangsfehlstellentiefe wurde mit $a_0 = 15 \text{ nm}$ bestimmt. ORLOWSKY definiert in Gl. 3.7.14 einen Grad des Festigkeitsverlustes $\Delta f_{l,t}$ zur Beschreibung der Festigkeitsabnahme.

$$\Delta f_{l,t} = 1 - \sqrt{\frac{a_0}{a}} \quad (3.7.14)$$

Zur Betrachtung der AR-Glaskorrosion wurden Zugversuche an Filamenten durchgeführt, die zuvor einer Beanspruchung in verschiedenen, alkalischen Lösungen ausgesetzt waren. ORLOWSKY stellte dabei einen von der Schlichte unabhängigen Festigkeitsverlust fest. Auf den Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Korrosionslösung sowie verschiedener Glaszusammensetzungen wird nicht näher eingegangen. Im Vergleich zu den Festigkeitsverlusten der Filamente in alkalischer Lösung ist die Festigkeitsabnahme von bewehrten Betonproben um ca. 15 % geringer, was auf einen reduzierten Kontakt der eingebetteten Filamente mit der Porenlösung zurückgeführt wird. Im Beton befindet sich die Porenlösung nur im Porenraum entlang des Filamentes in direktem Kontakt mit der Glasoberfläche. Die Bewitterung von verstärkten Verbunden zeigte, dass die AR-Glaskorrosion eines untersuchten Betons bei einer konstanten Umgebungsfeuchte von 80 % r. L. einsetzte. Wie auch im Modell von PURNELL werden die Einflüsse der Grenzschicht zwischen Faser und Betonmatrix vernachlässigt. Durch die experimentelle Bestimmung der Modellparameter gelingt dennoch eine gute Beschreibung des Festigkeitsverlaufs mit der Zeit.

4 Material und Methoden

4.1 Material

4.1.1 AR-Glasfasern

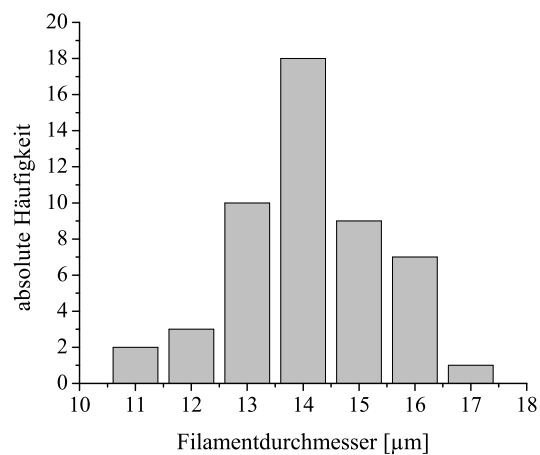
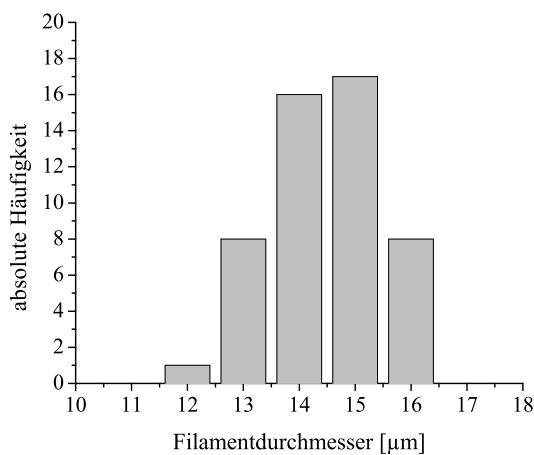
Für diese Arbeit wurden AR-Glasfasern am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden (IPF) mit einer Pilotspinnanlage unter industrienahen Bedingungen gefertigt [12]. Mit Hilfe dieser Anlage ist es möglich, Glasfasern im ungeschichteten Zustand, d. h. ohne Oberflächenmodifikation, herzustellen, was für die Untersuchung von grundlegenden Prozessen zur Korrosion besonders vorteilhaft ist. Muss eine bereits aufgebrauchte Schlichte entfernt werden (Pyrolyse, Extraktion), so geht dies zum einen mit Einbußen der Faserfestigkeit einher, zum anderen ist die völlig rückstandslose Entfernung der chemisch angebondenen Schichten kaum möglich. Für die Speisung der AR-Glasfaser-Spinnanlage wird das AR-Glas in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von ≈ 20 mm eingesetzt. Die verwendeten AR-Glaskugeln wurden von der Firma HUATEK FIBERGLASS CO. LTD. (China) hergestellt. Das Glas wird in der 204 Düsen enthaltenden Schmelzwanne bei 1350°C geschmolzen. So werden Modellglasfäden gefertigt, die 204 Filamente enthalten. Des Weiteren wurden in dieser Arbeit die im SFB 528 verwendeten, kommerziellen AR-Glasfasern des Herstellers VETROTEX genutzt. Nach den Herstellern werden die AR-Glasfasern als IPF ARG und VET ARG bezeichnet. Die AR-Gläser unterscheiden sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung (Tab. 4.1), wobei IPF ARG einen niedrigeren ZrO_2 -Gehalt aufweist und zusätzlich TiO_2 und K_2O enthält. Die charakteristischen Eigenschaften der Filamente und Rovings sind Tab. 4.2 dargestellt. Für die umfangreichen Zugversuche an Filamenten wurde im Vorfeld ein Vergleich der Filamentdurchmesser durchgeführt, um grobe Abweichungen auszuschließen. Die dabei bestimmten Häufigkeitsverteilungen der Filamentdurchmesser zeigen Abb. 4.1 sowie Abb. 4.2.

Tab. 4.1: Mittlere Konzentration der Oxidgehalte der verwendeten AR-Gläser, EDX-Analyse (Angabe in M.-%)

	IPF ARG	VET ARG
SiO_2	65,2	70,6
ZrO_2	13,1	15,0
NaO	10,8	9,9
CaO	3,4	4,6
TiO_2	5,5	–
K_2O	2,1	–

Tab. 4.2: Eigenschaften der untersuchten AR-Glasfilamente und Rovings

Filament			
	Feinheit [dtex]	Durchmesser [μm]	Dichte [g/cm ³]
IPF ARG	4,18	13,98	2,78 ^a
VET ARG	3,96	13,58	2,74 ^b
Roving			
	Feinheit [tex]	Anzahl Filamente [-]	Aufmachung [-]
IPF ARG	640	2040	assembliert
VET ARG	640	1600	Direktroving

^a Quelle: ABDKADER [27]^b Quelle: Zentrum für Glas- und Umweltanalytik GmbH, Ilmenau-Unterpörlitz**Abb. 4.1:** Häufigkeitsverteilung der Filamentdurchmesser für IPF ARG (50 Messungen)**Abb. 4.2:** Häufigkeitsverteilung der Filamentdurchmesser für VET ARG (50 Messungen)

4.1.2 Schlichte und Polymerbeschichtung

Auf die AR-Glasfasern wird während des Spinnprozesses eine Schlichte aufgebracht (siehe Abschnitt 3.1.1 und 3.2). Für die am IPF gesponnenen AR-Glasfasern wurde die Schlichtezusammensetzung gemäß Tab. 4.3 variiert und mit einer entsprechenden Nummer gekennzeichnet. Alle Schichten basieren auf der Verwendung eines höher molekularen Epoxidharzfilmbildners, eines Silanhaftvermittlers sowie kationischen und nichtionischen Tensiden. Wird IPF ARG ohne beistehende Nummer verwendet, handelt es sich um ungeschlichtetes Material. Die kommerziell erhältliche Faser VET ARG ist mit einer Schlichte ausgerüstet, die vom Hersteller als 5325 bezeichnet wird. Nähere Angaben über die chemische Zusammensetzung werden von Faserherstellern generell nicht bekanntgegeben. Wenn nicht anders vermerkt, handelt es sich bei VET ARG in dieser Arbeit grundsätzlich um die geschlichtete Glasfaser.

Das Beschichten der Rovings durch Tauchen im Foulard (Abb. 4.3 und 4.4) schließt sich

Tab. 4.3: Schlichtebestandteile und Schlichtegehalt des untersuchten Fasermaterials

Bezeichnung	Schlichtebestandteile		Schlichtegehalt [M.-%]
	Filmbildner	Silan	
IPF ARG	–	–	–
IPF ARG 1	Epoxidharzdispersion	PTMO ¹	1,06
IPF ARG 2	Epoxidharzdispersion	PTMO+ γ -APS ^b	0,81
IPF ARG 7	Epoxidharzdispersion	PTMO+SiO ₂ -Partikel	1,08
IPF ARG 9	Epoxidharzdispersion	γ -APS	0,94
VET ARG	n.b.	n.b.	1,05

¹ N-Propyltrimethoxysilan² 3-Aminopropyltrimethoxysilan

n.b.= nicht bekannt

dem Spinnen und ggf. dem Assemblieren als nachfolgender Prozessschritt an. Der Roving wird dabei mit einer Geschwindigkeit von 2,5 m/s durch die jeweilige wässrige Polymerdispersion (Abschnitt 3.3.1) geführt, die den in Tab. 4.4 angegebenen Feststoffgehalt aufweist. Danach wird der Roving mit einem definiertem Druck abgequetscht. Auf diese Weise ist der Gehalt an Polymerdispersion einstellbar. Der Roving wird anschließend durch eine Trockenstrecke von ca. 1 m Länge, bestehend aus einer Infrarot-Vortrocknung und anschließender Konvektionstrocknung, geführt und aufgespult. Danach werden die Rovings zusätzlich im Trockenschrank über 3 h nachgetrocknet, um eine vollständige Verfilmung der Polymerbeschichtung zu gewährleisten. Nach dem Beschichten weisen die Rovings einen Polymeranteil von $8,5 \pm 0,5$ M.-% auf.

**Abb. 4.3:** Beschichtungsanlage des IPF; Foulard mit Trocknungsstrecke**Abb. 4.4:** Beschichtungsanlage des IPF; Aufwicklung des beschichteten Rovings

Die in dieser Arbeit verwendeten Polymerdispersionen wurden basierend auf Vorversuchen aufgrund ihrer Alkalibeständigkeit, ihres Einflusses auf die Verbundeigenschaften zum Beton und/oder ihrer guten Verarbeitbarkeit ausgewählt. Derartige Dispersionen basierend

auf Styrol-Butadien werden auch zur Herstellung von Polymerbeton verwendet (Abschnitt 3.3.3), da sie die Hydratationsvorgänge im Beton wenig beeinflussen und in alkalischer Umgebung ausreichend resistent sind.

Auch Epoxidharzbeschichtungen werden aufgrund ihrer Alkaliresistenz in Verbindung mit Beton häufig eingesetzt (Abschnitt 3.3.4).

Die Beschichtungen basieren auf kommerziell erhältlichen Rohstoffen, da sie in großen Mengen für kleintechnische sowie anwendungstechnische Versuche im Rahmen des SFB 528 zur Verfügung stehen müssen. In Tab. 4.4 sind die Eigenschaften der Polymerdispersionen sowie der daraus entstehenden Filme beschrieben. Aus den zugehörigen Abb. 4.5 bis 4.7 geht hervor, dass die ausgegossenen Filme sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Eine Untersuchung an den Filmen hinsichtlich mechanischer Eigenschaften und chemischer Beständigkeit gestaltet sich schwierig, da sie sich mitunter nicht vom verwendeten Substrat ablösen und auch nur schwer mit einer einheitlichen Dicke herstellen lassen. Aus diesem Grund wurden die Beschichtungen stets in Verbindung mit der AR-Glasfaser als Trägermaterial untersucht, da so reelle Bedingungen bezüglich der Dicke des Beschichtungsfilms sowie der chemischen Anbindung an die Glasfaseroberfläche gewährleistet werden. Des Weiteren findet eine Wechselwirkung zwischen Schlichte und Beschichtung statt, die nur durch das Aufbringen auf die Glasfaser erfasst werden kann.

Tab. 4.4: *Eigenschaften der verwendeten Polymerdispersionen und daraus hergestellter Filme*

Dispersion		Film			
Hauptbestandteil	FSG ¹	Partikelgröße	T_g ²	Beschreibung	
	[%]	[nm]	[°C]		
P1 carboxyliertes, selbstvernetzendes Styrol-Butadien	50	170	8	geschlossen, flexibel (Abb. 4.5)	
P2 carboxyliertes, thermoplastisches Styrol-Butadien	50	130	23	geschlossen; aber rissig und spröde (Abb. 4.6)	
P3 Epoxidharz	55	300-800	35	nicht geschlossen, hart (Abb. 4.7)	

¹ FSG=Feststoffgehalt lt. Hersteller

² bestimmt durch DSC-Untersuchung

4.1.3 Feinbeton

Für die Zugprüfungen an Betonproben mit unterkritischem Faservolumengehalt wurde eine Feinbetonmatrix eingesetzt, die vom Institut für Baustoffe der TU Dresden entwickelt wurde. Der Feinbeton setzt sich nach der in Tab. 4.5 angegebenen Rezeptur zusammen.

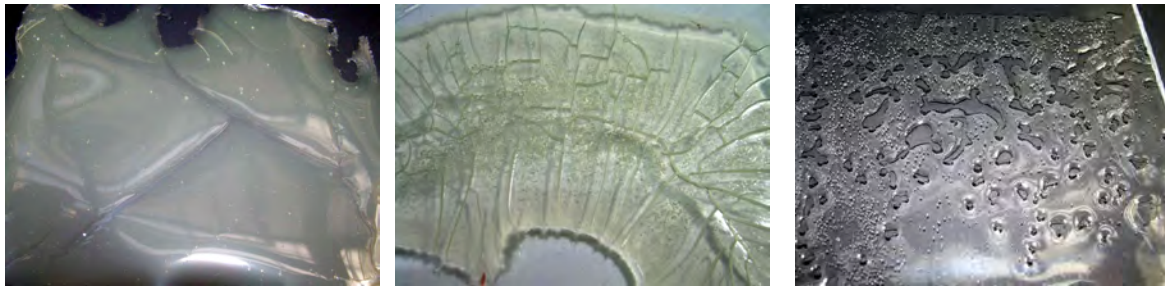


Abb. 4.5: Polymerfilm der Beschichtung P1 **Abb. 4.6:** Polymerfilm der Beschichtung P2 **Abb. 4.7:** Polymerfilm der Beschichtung P3

Charakteristisch ist ein hoher Bindemittelgehalt sowie ein Größtkorn der Gesteinskörnung von 1 mm. Der Wasserzementwert beträgt $w/z = 0,3$ (Abschnitt 3.4.1). Der verwendete Portlandzement wurde ebenfalls für die Herstellung der in Abschnitt 4.2.1.3 beschriebenen Zementlösung zur beschleunigten Alterung der AR-Glasfasern verwendet. In [7] befinden sich weitere Angaben zu den Ausgangsstoffen. Das Anmischen des Betons erfolgt nach einem festgelegten Mischregime, das die Abfolge des Einmischens der Bestandteile sowie die Mischzeit und Scherrate vorgibt. Dem Feinbeton wird dabei eine variable Menge Fließmittel zugegeben, bis die gewünschte Konsistenz mit einem Mörtelausbreitmaß von 180 – 200 mm (Bestimmung gemäß DIN EN 1015-3 [114]) erreicht ist.

Tab. 4.5: Zusammensetzung des verwendeten Feinbetons

Bestandteil	Anteil
	[kg/m ³]
CEM I 32,5 R	622
Steinkohlenflugasche	280
Mikrosilika-Suspension	62
Sand 0/1 mm	933
H ₂ O	280

4.2 Methoden

4.2.1 Beschleunigte Alterung von AR-Glas in alkalischen Lösungen

4.2.1.1 Allgemeines

Die chemische Beständigkeit von Glas kann nicht explizit bestimmt oder gemessen werden. Aus diesem Grund werden Gläser relativ zueinander verglichen, nachdem sie einer beschleunigten Alterung unter gleichen oder zumindest ähnlichen experimentellen Bedingungen unterzogen wurden. Das Ausmaß der Korrosion ist von zahlreichen Faktoren wie Temperatur, Alterungszeit, Glaszusammensetzung (Abschnitt 3.5.5), aber auch der chemischen Zusammensetzung der Korrosionslösung abhängig (Abschnitt 3.5.4). Für die

Tab. 4.6: Literaturüberblick über Alterungsbedingungen

Quelle	Medium	pH-Wert	Faserart	Temperatur [°C]	Zeit	Charakterisierung
[115]	wässr. Lösung: 1,0 g/l NaOH 4,0 g/l KOH 0,5 g/l Ca(OH) ₂ ;	—	—	60	24 h	Zugfestigkeit von Glasfasergewebe
[116]	5 % NaOH	—	—	22	28 d	Zugfestigkeit von Glasfasergewebe
[66]	NaOH-Lösung	10/13	AR-Glas	20, 80	1, 3, 7, 28 d	Schlichtengehalt
[33]	0,1/1,0/2,0 mol/l NaOH	—	E-Glas, Basalt	100	1, 15, 30, 180 min	Rovingzugfestigkeit, Masseverlust
[117]	gesättigte Lösung: Ca(OH) ₂ , Al(OH) ₃ ; 0,1 mol/l NaOH; Tonerde-/Portlandzementextrakt	13,3/8,1 13,5 12,3/13,4	E-Glas, ECR-Glas, AR-Glas	20, 70	10 h; 4, 42 d	Rovingzugfestigkeit
[118]	10% NaOH	—	E-Glas, ECR-Glas	66, 82	7, 14, 21, 35, 70 d	Masseverlust, Filamentzugfestigkeit
[119]	Portlandzementextrakt	13,4	A-Glas, E-Glas, AR-Glas, Basalt	27	1, 7, 30, 140, 260 d	Filamentzugfestigkeit

beschleunigte Alterung der Glasfasern in wässrigen, alkalischen Medien werden in der Literatur verschiedene Bedingungen bezüglich Temperatur und Dauer angegeben (Tab. 4.6). Es werden hauptsächlich NaOH-Lösung, gesättigte Ca(OH)₂-Lösung, Zementlösung und 3-ionische Lösungen (enthalten sowohl NaOH, KOH als auch Ca(OH)₂), eingesetzt. NaOH-Lösung wird in der Industrie zur Beurteilung der chemischen Beständigkeit von mineralischen Fasern in alkalischen Lösungen besonders häufig verwendet und dient deshalb auch in dieser Arbeit als Korrosionslösung. Der Literaturüberblick in Tabelle 4.6 gibt Aufschluss darüber, dass sehr unterschiedliche Prüfbedingungen bezüglich Lagerungszeiten

und Temperaturen, sowie Wege der Charakterisierung der Beständigkeit genutzt werden. In dieser Arbeit werden daher verschiedene Lagerungstemperaturen und -zeiten verwendet, die den in der Literatur angegebenen Bereich weitestgehend abdecken. Das Ziel ist es, Anhaltspunkte für geeignete Alterungsbedingungen abzuleiten, um die Alkaliresistenz unterschiedlich geschichteter Glasfasern beurteilen zu können. Dazu sind Alterungsbedingungen notwendig, die bereits eine Degradation der Schlichte, aber noch keine Glaskorrosion hervorrufen und damit eine möglichst getrennte Betrachtung der Mechanismen von Schlichteabbau und Glaskorrosion gestatten.

Der Einfluss von Korrosionslösungen mit chemisch unterschiedlicher Zusammensetzung auf den Korrosionsprozess des Glases soll durch den Einsatz der Alterungsmedien NaOH-Lösung und Portlandzementlösung aufgezeigt werden. Im ersten Teil der Untersuchungen werden dazu die durch die Korrosionslösungen erzeugten, typischen Korrosionsmerkmale an AR-Glasfasern ohne Schlichte sowie an weiteren mineralischen Fasern erfasst. Die Schädigung der AR-Glasfilamente wird optisch durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sowie durch die Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Filamente beschrieben. Ungeschichtete AR-Glasfilamente dienen dabei als Referenz, um bei verschiedenen Temperaturen reine Glaskorrosion zu erzeugen und den Einfluss von Schlichte auf den Korrosionsverlauf und Festigkeitsabfall vorerst auszuschließen. Aus den so gewonnenen Erkenntnissen über den Korrosionsprozess in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit werden die Alterungsbedingungen für geschichtete Filamente abgeleitet. Im zweiten Teil der Untersuchungen werden geschichtete AR-Glasfilamente den Alterungsmedien ausgesetzt und der Einfluss der Schlichte auf die chemische Beständigkeit anhand der Filamentfestigkeit beurteilt.

Der Einfluss zusätzlicher Polymerbeschichtungen auf den Korrosionsprozess wurde nicht an Filamenten, sondern am Roving untersucht. Eine Vereinzlung der Filamente ist durch die „verklebende“ Wirkung der Beschichtung nicht nur schwierig (Filamentbrüche), sondern führt dazu, dass die Beschichtung an einem Filament haftet und sich vom Nachbarfilament ablöst. Die Herstellung von Proben mit einem definierten Beschichtungsauftrag ist daher nur mit Rovings möglich. Die Rovings wurden im geschichteten Zustand ohne und mit Polymerbeschichtung in NaOH-Lösung und Zementlösung gelagert. Anschließend durchgeführte Rovingzugversuche erlauben Aussagen über den Einfluss der jeweiligen Beschichtung auf die mechanischen Eigenschaften während der Alterung.

4.2.1.2 Herstellung der Proben

Für die Alterungsversuche an ungeschichteten und geschichteten Filamenten wurden Abschnitte von Multifilamentgarnen locker aufgerollt und in luftdicht verschließbare Behälter aus chemisch beständigem Kunststoff (Polypropylen=PP) eingelegt. Um die Filamente für die weitere Probenpräparation zu fixieren, wurden die Garnabschnitte locker mit AR-Glasfäden umwunden. So wurde verhindert, dass sich durch die Spülvorgänge die Filamente aus den Garnabschnitten lösen und im Becher verteilen.

Für die Alterungsversuche der Rovings wurden Garnabschnitten mit einer Länge von 1500 mm eingelagert. Diese Länge ist für die Durchführung des Rovingzugversuches erforderlich. Jeweils drei Rovings wurden in einem PP-Behälter so eingelegt, dass die Rovingsenden am oberen Rand des Bechers mit Klebestreifen befestigt werden konnten. Dadurch wurden die Enden nicht vom Korrosionsmedium umspült, sondern nur der für die Garnprüfung bedeutsame Abschnitt in der Probenmitte. Klemmbrüche wurden auf diese Weise verhindert. Die Lagerung der Rovings in luftdicht verschließbaren Behältern verhindert die Konzentrationserhöhung durch Verdunstung und gewährleistet die Bewältigung der großen Probenmenge, was besonders zur platzsparenden Lagerung in den Trockenschränken bei unterschiedlichen Temperaturen wichtig wurde.

Nach dem Erreichen der Lagerungszeit wurden die Proben der Korrosionslösung entnommen, mehrmals mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Bis zur Prüfung wurden die Proben für die Filamentzugversuche im Exsikator über Silicagel aufbewahrt. Die Rovings für die Zugprüfung wurden auf Unterlagen aus starker Pappe befestigt und bei 23 °C sowie 50 % r. L. bis zur Prüfung gelagert.

4.2.1.3 Herstellung und Zusammensetzung der Korrosionslösungen

Zur Herstellung der 5 %-NaOH-Lösung wurden 50 g konzentriertes NaOH (NaOH-Plättchen) in 1 l destilliertem Wasser aufgelöst. Da bei diesem Vorgang Lösungswärme entsteht, wurde die Korrosionslösung erst nach dem Abkühlen zu den Proben gegeben. Der pH-Wert konnte mit den vorhandenen pH-Elektroden nicht bestimmt werden, da deren Messbereich überschritten wurde. Die Berechnung des pH-Wertes liefert $pH = 14,1$ bei einer molaren Masse von NaOH mit $M = 40 \text{ g/mol}$.

Mit der abfiltrierten Zementaufschlämmung werden hinsichtlich der Ionen annähernd die Bedingungen, die in der Porenlösung einer Betonmatrix vorliegen, nachgestellt. Zur Herstellung der hier verwendeten Zementaufschlämmung wird Portlandzement verwendet. Dazu werden 1000 g CEM I 32,5 R-HS in 5 l Leitungswasser eingerührt. Im Abstand von einigen Stunden wurde der luftdicht verschlossene Ansatz aufgerührt und nach 72 h abfiltriert. Die klare Lösung wurde in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Der pH-Wert des im Folgenden als Zementlösung bezeichneten Filtrats wurde mit $pH = 12,8 - 12,9$ bestimmt. Für die pH-Messungen wurde ein pH-Meter (ORION) sowie eine pH-Elektrode (THERMO SCIENTIFIC) verwendet.

Die chemische Zusammensetzung des Filtrats wurde am Institut für Baustoffe der TU Dresden photometrisch an der Lösung bzw. mittels EDX am eingedampften Filtratfeststoff bestimmt und ist in Tab. 4.7 zusammengefasst.

Tab. 4.7: Chemische Zusammensetzung der Zementlösung

Element/Ion	Konzentration	
	Lösung [mg/l]	Feststoff [M.-%]
K^+	1430	—
Ca^{2+}	1080	—
SO_4^{2-}	1320	—
Cl^-	30	—
Mg^{2+}	30	—
Al^{3+}	1,5	—
Na bzw. Na^+	≈ 73	≈ 1,8

4.2.2 Bestimmung des Schlichtegehaltes

Der Schlichtegehalt der Glasfasern (Anteil organischer Bestandteile) wurde in Anlehnung an DIN ISO 1887 [120] gravimetrisch bestimmt. Dabei wurden von den Spinnkuchen (IPF ARG) bzw. vom Direktroving (VET ARG) jeweils mehrere Meter Garn entnommen, die eine Masse von mindestens 1 g aufwiesen. Zur Bestimmung des Schlichtegehaltes wurden 5 Proben pro Aufmachungseinheit entnommen. Die Proben werden bei einer Temperatur von 105 °C eine Stunde vorgetrocknet und anschließend im Muffelofen bei 600 °C über 1 h erhitzt. Mit einer Präzisionswaage wurde das Gewicht vor und nach der Pyrolyse mit einer Genauigkeit von 0,0001 g ermittelt. Der Glühverlust G wird in M.-% angegeben und berechnet sich nach der Gleichung $G = (m_1 - m_2)/(m_1 - m_0) \cdot 100$, worin m_0 die Masse des Probenbehälters, m_1 die Masse des Probenbehälters plus getrockneter Probe und m_2 die Masse des Probenbehälters plus getrockneter und abgebrannter Proben sind.

Der Schlichtegehalt der AR-Glasfasern wurde sowohl im Ausgangszustand als auch nach der Alterung in NaOH-Lösung und Zementlösung bestimmt. Die während der Lagerung in Zementlösung an den Fasern aufgewachsenen Kristalle wurden durch die Pyrolyse nicht zerstört, so dass das Messergebnis dadurch nicht beeinträchtigt wurde.

4.2.3 Zugversuch am Filament

4.2.3.1 Allgemeines

Der Zugversuch an einem einzelnen Filament ermöglicht die Untersuchung der Materialeigenschaften unter Ausschluss von Effekten, die zwischen benachbarten Filamenten auftreten können (Abschnitt 4.2.5.1). Die Prüfung des Filamentes unter einaxialer, momentenfreier Zugspannung ist ein sensibles Verfahren, mit dem Veränderungen des Materials erfasst werden, die bei der Zugprüfung am Multifilamentgarn durch zusätzliche Einflüsse überdeckt werden können. Dies ist besonders zur Detektion von korrosionsbedingten Veränderungen durch die beschleunigte Alterung (Abschnitt 4.2.1) von Bedeutung. Im Hinblick auf den Aufwand bei der Probenpräparation stellt der Zugversuch am Filament

ein geeignetes Verfahren dar, um die notwendige Anzahl von Versuchen bei verschiedenen Alterungsbedingungen zu bewältigen.

4.2.3.2 Probenherstellung, Versuchsaufbau und -durchführung

Das zu prüfende Filament wird aus dem Multifilamentgarn herauspräpariert und anschließend in die Transferarm-Klemme des FAVIGRAPH (TEXTTECHNO) eingespannt. Dabei wird ein Vorspanngewicht von 1 cN/tex in Abhängigkeit von der Filamentfeinheit verwendet. Der FAVIGRAPH besitzt einen integrierten Messkopf zur Bestimmung der Feinheit gemäß der vibroskopischen Methode nach ASTM D 1577; BISFA 1985/1989, KAP. F. Dabei wird das Filament mit einer sinusförmigen Schallwelle zum Schwingen angeregt und die Resonanzfrequenz detektiert [121]. Die Filamentfeinheit Tt wird aus der Prüfstrecklänge L , der Vorspannkraft F_V und der Resonanzfrequenz f nach Gl. 4.2.1 berechnet.



Abb. 4.8: FAVIGRAPH (TEXTTECHNO); Zugprüfgerät für Filamente

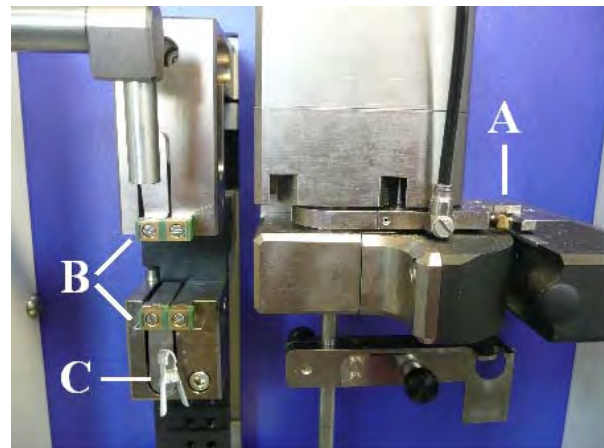


Abb. 4.9: Prüfvorrichtung; A: Einspannvorrichtung zur Feinheitsmessung mit Transferarm; B: Einspannklemmen der Zugvorrichtung; C: Vorspanngewicht an einem eingespannten Filament

$$Tt = \frac{F_V}{f^2 \cdot L^2} \quad (4.2.1)$$

Die Zugprüfung wird gemäß DIN EN ISO 5079 [122] durchgeführt. Dazu wird die Faser automatisch über den Transferarm in die Zugprüfstrecke transportiert, dort eingespannt und mit konstanter Traversengeschwindigkeit verformt. Als Klemmbelag kommt Vulkollan zum Einsatz. Zur Messung wurden jeweils 50 Faserprüfkörper verwendet, wobei für jedes Filament die Höchstzugkraft und die Bruchdehnung bestimmt wird. Der Elastizitätsmodul wird jeweils im Bereich zwischen 0 – 0,5 % sowie 0,5 – 1,0 % Dehnung bestimmt. Für alle Zugversuche wurde die Einspannlänge von 20 mm und die Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min konstant gehalten.

4.2.4 Auswertung mittels Weibull-Verteilungsfunktion

4.2.4.1 Allgemeines

Bei der Ermittlung der Bruchspannungen σ der Glasfilamente zeigt sich, dass die Messwerte eine hohe Streuung aufwiesen. Diese Streuung ist auf das Vorhandensein von Defekten (Mikrorissen) zurückzuführen, die sich hauptsächlich an der Glasfaseroberfläche befinden (Abschnitt 3.1.3). Die Größe dieser Defekte wird für E-Glasfasern von ZINCK ET AL. [25] mit 50 bis 500 nm angegeben. Nicht jede Probe enthält einen Riss der gleichen maximalen Risslänge, sondern die Risslängen bzw. Defektgrößen sind auf die Probenmenge statistisch verteilt. Mit Hilfe von statistischen Verfahren lassen sich jedoch aus den Messwerten Wahrscheinlichkeiten für das Eintreten eines Bruchs ableiten.

Im Jahr 1939 fand WEIBULL (1887-1979), dass das Versagen spröder Materialien durch eine universelle Gleichung beschrieben werden kann. Die Verteilungsfunktion wurde ausschließlich auf empirischer Grundlage entwickelt [123].

Die WEIBULL-Verteilung ist die bei Lebensdauer- und Zuverlässigkeitsuntersuchungen besonders häufig verwendete Verteilung. Die dreiparametrische WEIBULL-Verteilung besitzt als Parameter die charakteristische Bruchspannung σ_0 , die Steilheit (WEIBULL-Modul) m sowie eine Grenzbruchspannung σ_u [25], unter der die Bruchwahrscheinlichkeit P mit

$$P(\sigma) = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m} \quad (4.2.2)$$

Null ist [123].

Die zweiparametrische WEIBULL-Verteilung ist ein Sonderfall der dreiparametrischen Verteilung mit $\sigma_u = 0$ unter Verwendung von

$$P(\sigma) = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \quad (4.2.3)$$

Gemäß DIN EN 843-5 [124] ist die Anwendung der zweiparametrischen Verteilung für die statistische Auswertung der mechanischen Eigenschaften keramischer Werkstoffe geeignet und wird in der Literatur weitestgehend so verwendet [25, 125]. In dieser Arbeit ist unter dem Begriff WEIBULL-Verteilung stets die zweiparametrische Verteilung zu verstehen.

4.2.4.2 Grafische Ermittlung der Weibull-Parameter

Die WEIBULL-Verteilung ist durch die Parameter m und σ_0 gekennzeichnet (Abb. 4.10). Der Formparameter m (auch WEIBULL-Modul oder Steilheit) ist ein Maß für die Streuung der Festigkeitswerte. Je größer m ist, desto enger liegen die gemessenen Festigkeitswerte beieinander. Würden alle Proben bei exakt der gleichen Spannung versagen, dann wäre m unendlich groß. Der WEIBULL-Modul m hängt nur von der Rissverteilung und nicht von der Materialstruktur ab [126]. Der Skalenparameter σ_0 ist die Spannung, bei der 63,2% der untersuchten Proben versagen. In der s-förmigen Verteilungsfunktion befindet sich σ_0

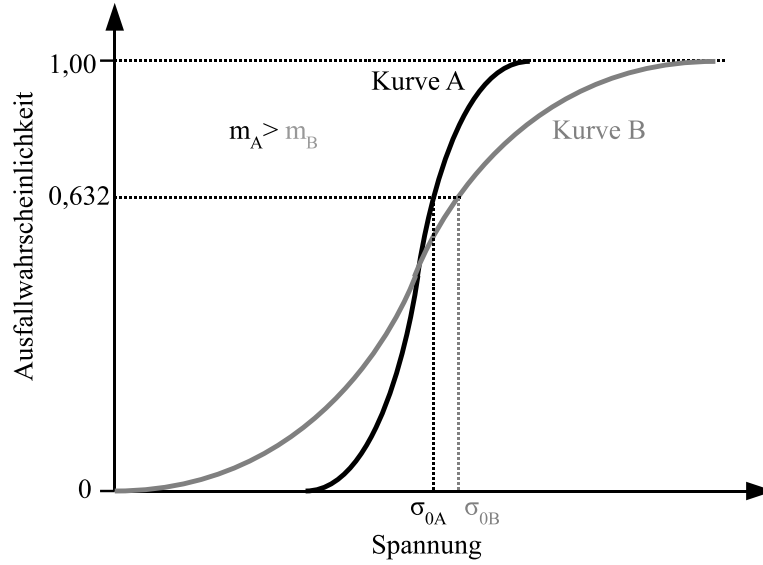


Abb. 4.10: WEIBULL-Verteilungsfunktionen mit $m_A > m_B$ und $\sigma_{0B} > \sigma_{0A}$

näherungsweise im Wendepunkt. Die Darstellung des Graphen der Verteilungsfunktion $P(\sigma)$ als Gerade im $x - y$ -Koordinatensystem wird als WEIBULL-Diagramm bezeichnet. Dabei kann der s-förmige Funktionsverlauf durch Logarithmierung als Gerade dargestellt werden. Die Parameter für die Geradengleichung $y = ax + c$ ergeben sich aufgrund folgender Beziehungen [123]:

$$1 - P(\sigma) = e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \tag{4.2.4}$$

$$\frac{1}{1 - P(\sigma)} = e^{\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \tag{4.2.5}$$

$$\ln\left(\frac{1}{1 - P(\sigma)}\right) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \tag{4.2.6}$$

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1 - P(\sigma)}\right)\right] = m \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) \tag{4.2.7}$$

$$\ln[-\ln(1 - P(\sigma))] = m(\ln \sigma - \ln \sigma_0) \tag{4.2.8}$$

$$\ln[-\ln(1 - P(\sigma))] = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \tag{4.2.9}$$

Daraus ergeben sich die folgenden Kennwerte:

- Steigung der Geraden: $a = m$
- y-Achsenabschnitt: $c = -m \ln \sigma_0$
- Abszissenskalierung $x = \ln \sigma$
- Ordinatenkalierung $y = \ln(-\ln(1 - P(\sigma)))$.

Die Auswertung der Bruchspannungen basiert auf der Verteilung von Ranggrößen. Für die Auswertung der Bruchspannungen sind zunächst nur die einzelnen Bruchspannungen als Abszissenwerte vorhanden. Für die Eintragung ins WEIBULL-Diagramm sind die entsprechenden Ausfallwahrscheinlichkeiten P erforderlich. Werden die Bruchspannungswerte einer Messreihe von der Stichprobenanzahl n nach ihrer Größe aufsteigend sortiert,

so werden diese geordneten Größen als Ranggrößen bezeichnet, wobei der jeweilige Index der Rangzahl entspricht [123]:

$$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_{n-1}, \sigma_n \quad . \quad (4.2.10)$$

Zur Berechnung der Bruchwahrscheinlichkeit P_i werden verschiedene Schätzer verwendet. ASLOUN et al. [127] berichtet, dass die Berechnung nach der Gleichung

$$P_i(\sigma) = \frac{i - 0,5}{N} \quad (4.2.11)$$

zu den geringsten Abweichungen der Werte für m für einen Stichprobenumfang $n \leq 50$ führt. Auch in DIN EN 843-5 wird diese Gleichung zur Berechnung der Bruchwahrscheinlichkeit vorgegeben.

Nach dem Eintragen der Bruchspannungen und den zugehörigen Wahrscheinlichkeiten in das WEIBULL-Diagramm lassen sich mit einer geeigneten Ausgleichsgeraden die WEIBULL-Parameter schätzen. Der Formparameter m entspricht dem Anstieg der Geraden. Die charakteristische Bruchspannung σ_0 wird durch den Schnittpunkt der Gerade bei $y = 0$ bzw. $P = 0,6321$ auf der Abszissenachse abgelesen [124]. Der Graph der Verteilungsfunktion verläuft umso steiler, je größer der Formparameter m ist und wird mit zunehmender Bruchspannung σ_0 parallel nach rechts verschoben.

4.2.4.3 Analytische Ermittlung der Parameter m und σ_0

Die lineare Regressionsanalyse sowie die Maximum-Likelihood-Methode stellen die am häufigsten verwendeten Verfahren zur Identifikation der WEIBULL-Parameter dar [123].

Basis der linearen Regressionsanalyse (LRA) sind n Messwerte $i = 1, 2, \dots, n$ für die Zielgröße y in Abhängigkeit von einer Einflussgröße x . Gemäß der Gleichung

$$\hat{y}_i = c + ax_i \quad (4.2.12)$$

lässt sich für a und c für jeden Wert der Einflussgröße x_i ein Schätzwert \hat{y} der Zielgröße berechnen. Dabei werden a und c derart bestimmt, dass die Summe der quadrierten Abweichungen (S.d.q.A.) zwischen den Schätzwerten \hat{y} und den Messwerten y_i über alle n Messwerte so klein wie möglich ist [123]:

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2 = \sum_{i=1}^N [y_i - (c + ax_i)]^2 \stackrel{!}{=} \min \quad . \quad (4.2.13)$$

In Abb. 4.11 ist eine mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ermittelte Schätzgerade dargestellt. Die Gerade wird so durch die Datenpunkte gelegt, dass die Summe der Quadrate $(y_i - \hat{y}_i)^2$, also die Abstände der Messwerte von der Geraden in y -Richtung, minimiert wird.

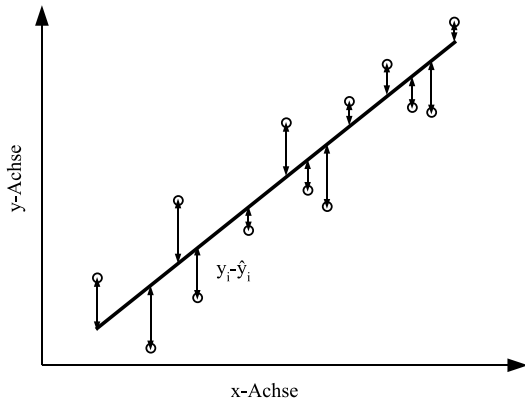


Abb. 4.11: Ermittlung der Regressionsgerade mittels der Summe der quadratischen Abweichungen (aus [123])

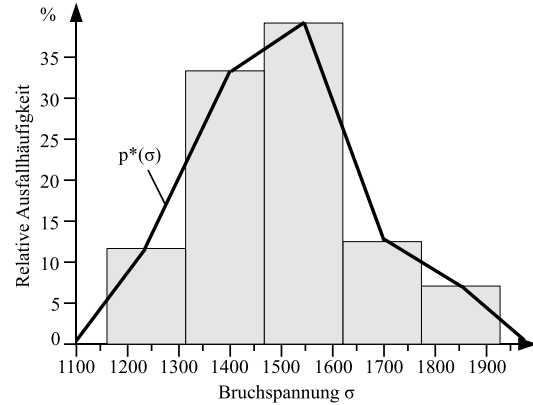


Abb. 4.12: Empirische Dichtefunktion der relativen Ausfallhäufigkeiten (nach [123])

Die Maximum-Likelihood-Methode (ML-Methode) basiert auf dem Sachverhalt, dass bei einem großen Stichprobenumfang n der Übergang vom Histogramm der Versagenswahrscheinlichkeiten zur Dichtefunktion $p(\sigma)$ und somit von den Häufigkeiten zu den Wahrscheinlichkeiten erfolgt (Abb. 4.12) [123]. Es lässt sich die Anzahl der Ausfälle für jedes Intervall angeben. Gemäß dem Produktgesetz der Wahrscheinlichkeiten ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit L , dass die in Abb. 4.12 dargestellte Stichprobe vorhanden sein wird, als Produkt der Wahrscheinlichkeiten für die Einzelintervalle:

$$L = p(\sigma_1) \cdot p(\sigma_2) \cdot \dots \cdot p(\sigma_N) \tag{4.2.14}$$

Das Ziel dieser Methode ist es, eine Funktion p zu finden, mit der die Likelihoodfunktion L maximiert wird. Diese wird maximal, wenn die Funktion p in Bereichen mit einer großen Anzahl von σ_i entsprechend hohe Werte der Dichtefunktion besitzt. Hingegen treten in Bereichen mit wenigen Bruchspannungen nur geringe Werte der Dichtefunktion auf. Mit dieser Eigenschaft kann die so bestimmte Funktion mit hoher Wahrscheinlichkeit die vorliegende Stichprobe beschreiben [123]. Die Likelihoodfunktion L entspricht nach DIN EN 843-5 [124]:

$$L = \prod_{i=1}^N \left(\frac{m}{\sigma_0} \right) \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0} \right)^{m-1} e^{-\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0} \right)^m} \tag{4.2.15}$$

Die Funktionsmaxima erhält man nach Differenzieren des log-Likelihood ($\ln(L)$) nach m und σ_0 und Gleichsetzen dieser Funktion mit Null, woraus sich die Schätzwerte \hat{m} und $\hat{\sigma}_0$ ergeben (Gl. 4.2.16 und 4.2.17).

$$\frac{\sum_{i=1}^N \sigma_i^{\hat{m}} \ln \sigma_i}{\sum_{i=1}^N \sigma_i^{\hat{m}}} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i - \frac{1}{\hat{m}} = 0 \tag{4.2.16}$$

$$\hat{\sigma}_0 = \left[\left(\sum_{i=1}^N \sigma_i^{\hat{m}} \right) \frac{1}{N} \right]^{\frac{1}{\hat{m}}} \tag{4.2.17}$$

Der durch diese Methode erhaltene Schätzwert \hat{m} besitzt eine systematische Abweichung, die eine Überbewertung des wahren WEIBULL-Moduls m ergibt. Nach DIN EN 843-5 muss daher nach Gleichung 4.2.18 aus dem nicht erwartungstreuen Wert \hat{m} mittels eines Berichtungsfaktors b der berichtigte Wert \hat{m}_{cor} bestimmt werden. Der Berichtungsfaktor b ist in DIN EN 843-5 tabelliert ($b = 0,973$ für $n = 50$).

$$\hat{m}_{cor} = \hat{m} \cdot b \quad (4.2.18)$$

Der Vergleich der Maximum-Likelihood-Methode und der Methode der kleinsten Quadrate zeigt, dass letztere zu fehlerhaften Abschätzungen des Formparameters m führen kann, wenn die kleinste gemessene Bruchspannung sehr gering ist (Abb. 4.13). Das logarithmische Auftragen der Daten führt zu einer größeren Aufweitung des Bereiches kleiner Bruchspannungen im Vergleich zu großen Bruchspannungen [128]. Bei der Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate besitzt ein einzelner geringer Wert der Bruchspannung einen sehr starken Einfluss auf den Anstieg der Regressionsgerade bzw. auf den Schätzwert des Formparameters m . Das ist auf die quadratische Bewertung der Daten zurückzuführen. Aus diesem Grund erlaubt die DIN EN 843-5 die Anwendung der Regressionsanalyse als „Sichtbarkeitsprüfung“, schreibt aber die Maximum-Likelihood-Methode zur Bestimmung der WEIBULL-Parameter vor. In der Praxis wird allerdings die Regressionsanalyse aufgrund der einfacheren Handhabung wesentlich häufiger zur Parameterbestimmung angewandt.

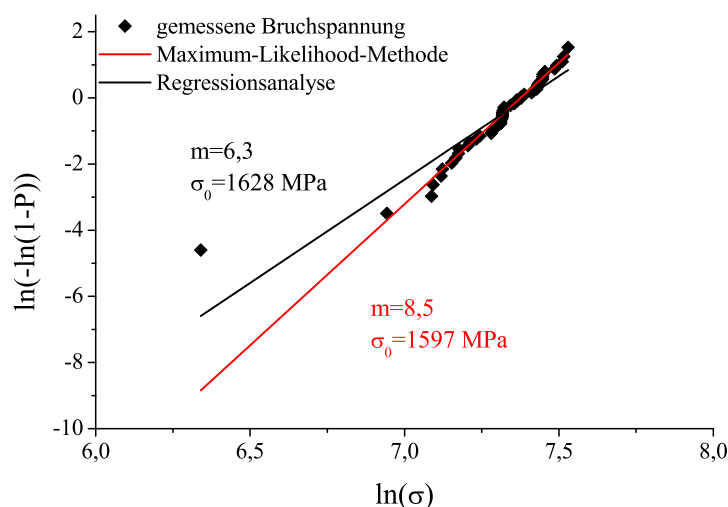


Abb. 4.13: Ausgleichsgeraden ermittelt mit der Maximum-Likelihood-Methode und der linearen Regressionsanalyse (Beispiel: ungeschichtetes IPF ARG in 5%-NaOH-Lösung, 40 °C, 15 d)

4.2.4.4 Vertrauensbereich

Da die Bruchwahrscheinlichkeiten der Ranggrößen über einen bestimmten Bereich streuen können, stellt die WEIBULL-Gerade nur eine Möglichkeit dar, eine Abschätzung über die Grundgesamtheit zu geben. Die Gerade im WEIBULL-Diagramm entspricht nur der Stichprobe. Je mehr Proben geprüft oder ausgewertet werden, desto mehr streuen die

Datenpunkte um die Gerade. Der Vertrauensbereich gibt eine statistische Abschätzung über den Bereich der Grundgesamtheit. In der Regel wird dieser mit einer Aussagewahrscheinlichkeit von $P_A = 90\%$ angegeben [123, 124]. Daraus folgen die 95 %- und 5 %-Vertrauensgrenzen als obere bzw. untere Vertrauensgrenzen. Die ermittelte WEIBULL-Gerade kann innerhalb des 90 %-Vertrauensbereichs jede beliebige Lage einnehmen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich die WEIBULL-Gerade außerhalb des 90 %-Bereiches befindet, liegt bei 10 %. Gemäß DIN EN 843-5 werden die oberen und unteren Werte des

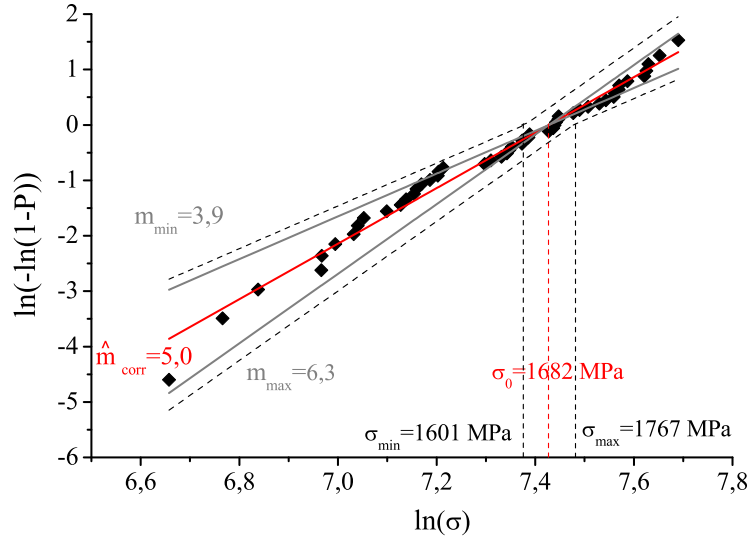


Abb. 4.14: WEIBULL-Verteilung mit Angabe des 90%-Vertrauensbereiches sowie der Extremwerte für den Formparameter m und der charakteristischen Bruchspannung σ_0 (Beispiel: ungeschlichtetes IPF ARG in 5%-NaOH-Lösung, 60°C, 2 d)

Vertrauensbereiches von $\hat{\sigma}_0$, σ_{\max} und σ_{\min} , nach den Gleichungen 4.2.19 und 4.2.20 für σ_{\max} und σ_{\min}

$$\sigma_{\max} = \hat{\sigma}_0 \cdot e^{-\frac{t_{\max}}{\hat{m}}} \quad (4.2.19)$$

$$\sigma_{\min} = \hat{\sigma}_0 \cdot e^{-\frac{t_{\min}}{\hat{m}}} \quad (4.2.20)$$

ermittelt. Für \hat{m} wird dabei der Wert vor der Berichtigung verwendet. Die Werte der Faktoren t_{\min} und t_{\max} sind aus Tabellen in DIN EN 843-5 zu entnehmen. Die obere und untere Grenze des Vertrauensbereiches für den Parameter \hat{m} , m_{\max} und m_{\min} werden nach den Gleichungen 4.2.21 und 4.2.22 berechnet

$$m_{\max} = \frac{\hat{m}}{\ell_{\max}} \quad (4.2.21)$$

$$m_{\min} = \frac{\hat{m}}{\ell_{\min}}, \quad (4.2.22)$$

wobei der Wert der Faktoren ℓ_{\max} und ℓ_{\min} ebenfalls aus Tabellen der DIN EN 843-5 entnommen werden kann. In [129] werden Näherungsgleichungen für die Berechnung der Vertrauensbereiche angegeben, sollten die Tabellen nicht vorliegen.

4.2.4.5 Auswertung vermengter Weibull-Verteilungen

Bereits 1967 wurde von SCHMITZ und METCALFE [130] gezeigt, dass Glasfasern Defekte verschiedener Größenordnungen aufweisen. In diesem Fall ist die einmodale, zweiparametrische WEIBULL-Verteilungsfunktion nicht geeignet, so dass bimodale oder multimodale Verteilungen auf Glas- [25, 125], Carbon- [131] sowie Kevlarfasern [132] angewendet werden. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch die gesamte Bruchspannungsverteilung in einzelne Bereiche aufgeteilt und erst im Anschluss die monomodale WEIBULL-Verteilungsfunktion angewandt (Beispiel siehe Abschnitt 5.2). Werden die Bruchspannungen von n Glasfilamenten, welche unterschiedlichen Versagensmechanismen unterliegen, miteinander vermengt, also zu einer Grundgesamtheit zusammengefasst, so entsprechen die unterschiedlichen Versagensmechanismen verschiedenen Formparametern m_n sowie möglicherweise verschiedenen charakteristischen Bruchspannungen σ_n . In den durchgeführten Untersuchungen lagen meist zwei miteinander vermengte Verteilungen vor. Die Trennung in Verteilung I und II erlaubt die Anwendung der monomodalen WEIBULL-Verteilungsfunktion. Das ist besonders dann von Vorteil, wenn Verteilung II nur aus wenigen Datenpunkten besteht, da die bimodale Verteilungsfunktion in diesem Fall instabil wird. Um zu klären, ob eine vermengte Verteilung vorliegt, werden abschnittsweise Ausgleichsgeraden bestimmt. Dazu wird beispielsweise in einem ersten Abschnitt eine „Gerade 1“ aus drei von zwanzig Datenpunkten gebildet, die „Gerade 2“ entsprechend aus den verbleibenden 17 Datenpunkten. Anschließend wird die „Gerade 1“ aus vier von zwanzig Datenpunkten und die „Gerade 2“ aus 16 Datenpunkten gebildet usw. Für jeden Abschnitt wird das Bestimmtheitsmaß R^2 ermittelt. Die Einteilung mit den höchsten Werten für das Bestimmtheitsmaß für beide Ausgleichsgeraden ist die Trennstelle [123]. Anschließend ist zu prüfen, ob die ermittelten Ausgleichsgeraden die Bruchspannungen genauer repräsentieren als eine Gesamtgerade über alle Bruchspannungen. Dazu werden die Steigungen der Ausgleichsgeraden mit dem Vertrauensbereich der Steigung der Gesamtgeraden verglichen. Liegt die geringere Steigung der abschnittsweise ermittelten Ausgleichsgerade unterhalb des unteren bzw. die größere Steigung oberhalb des oberen Vertrauensbereiches, so ist dies ein Hinweis auf eine vermengte Verteilung. Ist die Steigung der Gesamtgerade kleiner als die der Abschnittsgerade, aber die Differenz sehr gering, ist zusätzlich die jeweilige charakteristische Bruchspannung σ_0 zu bestimmen. Auch in diesem Fall gilt die Hypothese für das Vorliegen einer vermengten Verteilung, wenn die charakteristischen Bruchspannungen der abschnittsweise ermittelten Ausgleichsgeraden außerhalb des Vertrauensbereiches der Gesamtgerade liegen [123].

4.2.5 Zugversuch am Multifilamentgarn

4.2.5.1 Allgemeines

Durch den Zugversuch am Multifilamentgarn werden auch die zwischen den Filamenten auftretenden Effekte erfasst, die beim Zugversuch an einem Filament nicht feststellbar

sind. Im Roving findet während des Zugversuches eine Spannungsübertragung von einem Filament auf die benachbarten Filamente statt. Wird das Multifilamentgarn am oberen und unteren Ende für die Prüfung geklemmt, so besitzen nicht alle Filamente exakt die gleiche Einspannlänge. Durch die nicht streng parallele Lage der Filamente im Garn kommt es zu geringen Längenunterschieden, die dazu führen, dass einige Filamente nach dem Klemmen gestreckt vorliegen, andere Filamente dagegen nicht. Die gestreckten Filamente werden zuerst bis zum Versagen beansprucht. Anschließend wird die aufgebrachte Zugspannung auf die verbleibenden Filamente verteilt. So versagen nacheinander in Bruchteilen von Sekunden die einzelnen Filamente.

Das Ausmaß der Spannungsübertragung bzw. der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Filamenten ist in starkem Maße von der Oberflächenbehandlung des Rovings, d. h. von der Art der aufgebrachten Schlichte oder Beschichtung, abhängig. Wird durch die Oberflächenbehandlung der Kontakt zwischen den Filamenten verbessert (Fadenschluss der Filamente durch Verbundbildung), so gestalten sich im Belastungsfall die Bedingungen für die Spannungsübertragung günstiger, d. h. ähnlich einem Verbundwerkstoff. Die Zugfestigkeit aller Filamente wird dann am besten ausgenutzt, wenn alle Filamente möglichst gleichzeitig versagen. Daraus resultieren höhere Rovingzugfestigkeiten bei sonst gleichen Rovingeigenschaften (konstanter Filamentdurchmesser, Feinheit, Glastyp etc.).

4.2.5.2 Probenherstellung, Versuchsaufbau und -durchführung

Für die Multifilamentgarne im Ausgangszustand ist keine spezielle Probenpräparation notwendig. Bei der Auswahl des zu prüfenden Materials sind Teil 1 und 2 der DIN 53803 [133, 134] zu beachten. Die Rovings können direkt von der Spule gewickelt und in die Prüfmaschine eingespannt werden. Mit Rovings für Alterungsuntersuchungen in den Korrosionslösungen wurde, wie in Abschnitt 4.2.1.2 beschrieben, verfahren. Der Versuchsstand ist in Abb. 4.15 und 4.16 dargestellt und wurde am Institut für Textil- und Bekleidungstechnik der TU Dresden aufgebaut. Von ABDKADER [27] wurden Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Klemmmöglichkeiten zur gleichmäßigen Lasteinleitung in Anlehnung an ISO 3341 [135] durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass durch den Einsatz von Seilprobenhaltern mit Kraftabbaurollen das Verrutschen bei der Klemmung sowie Klemmbrüche minimiert werden. Für die Messung der Dehnung des Filamentgarnes während des Zugversuches werden optische Längenänderungsaufnehmer verwendet. An der Probe werden dazu Messmarken befestigt. Zwei Sensorköpfe suchen zu Beginn der Prüfung diese Reflexmarken zur Ermittlung der Ausgangslänge. Während der Prüfung werden die Sensorköpfe den Reflexmarken nachgeführt. Die Wegdifferenz der beiden Sensorköpfe entspricht der Änderung der Messlänge während der Prüfung. Der maximale Nachlauffehler bei einer Tastkopfgeschwindigkeit von 50 mm/min wird von der Herstellerfirma ZWICK mit 0,01 mm angegeben.

Die freie Einspannlänge der Rovings beträgt 500 mm bei einer Vorspannkraft von 1 cN/tex sowie einer Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min. Der Elastizitätsmodul wird im Dehnungsbereich von 0,25 – 0,5 % als Sekantenmodul bestimmt. Die Zugprüfungen wurden

unter Normklima bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ und $65 \pm 2\%$ r.L. Der Bestimmung der Materialkennwerte im Ausgangszustand werden 20 bzw. nach der Alterung 9 Messungen durchgeführt.

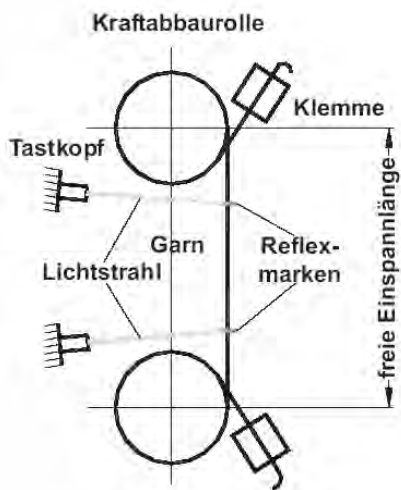


Abb. 4.15: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus [27]

Abb. 4.16: Foto des Versuchsaufbaus [27]

4.2.6 Zugversuch an Betonverbunden mit unterkritischem Faservolumengehalt

4.2.6.1 Allgemeines

Zur Untersuchung des Verbundverhaltes von Fasern in einer Matrix werden im Allgemeinen Auszugsversuche genutzt. Multifilamentgarne bestehen aus zahlreichen, einzelnen Filamenten, die gegeneinander verschiebbar sind und über Reibungskräfte wechselwirken können. In zementgebundenen Matrices verhindert die große Anzahl von Filamenten im Roving die gleichmäßige Einbettung aller vorhandenen Filamente. Beim einseitigen Auszugversuch wird ein Ende des Multifilamentgarnes mit definierter Länge in die Matrix eingebracht und das andere Ende mit möglichst geringer freier Länge an der Lasteinleitung befestigt. Unter der freien Länge wird hier der Abstand zwischen der Matrix und der Lasteinleitung verstanden, in dem die Filamente nicht eingebunden sind. Besitzen die einzelnen Filamente im Roving zu große und unterschiedliche freie Längen, kann eine realitätsnahe Wiedergabe der Situation im Verbund nicht (bzw. nur bei spezieller Probenpräparation [136]) gewährleistet werden. Bei beidseitigen Auszugversuchen wird das Multifilamentgarn über die gesamte Länge eingebettet und in die Matrix des Probekörpers eine Sollbruchstelle eingebracht. Das Problem der möglichst geringen freien Länge wird dadurch in einfacher Weise gelöst (Abb. 4.17). Der Betonquerschnitt sowie der Bewehrungsgehalt werden so ausgelegt, dass zusätzlich zu dem Riss in der Sollbruchstelle keine weiteren Matrixrisse auftreten. Bei verformungsgesteuerten Zugversuchen wird nach dem

Matrixversagen in der Sollbruchstelle die Prüfkraft F und die zugehörige Rissöffnung w gemessen. Als Auszugsverschiebung des Garnes wird die halbe Rissöffnung angenommen.

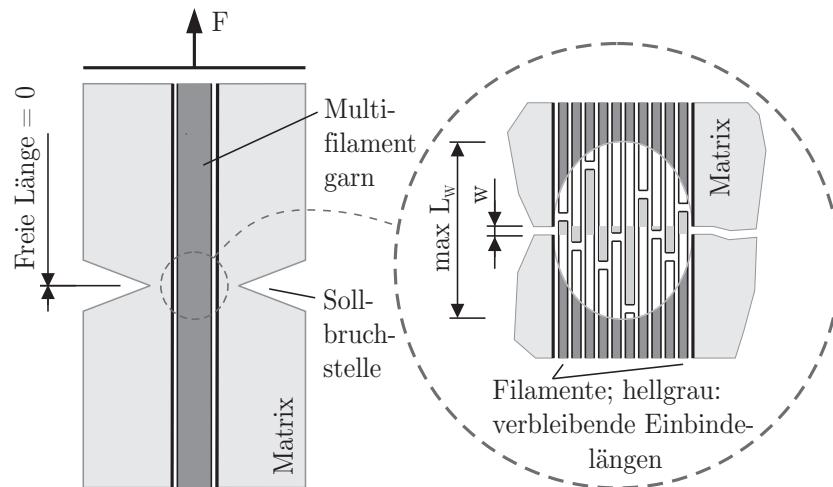


Abb. 4.17: Beidseitiger Auszugversuch an einem Multifilamentgarn; Detail: verbleibende Einbindelängen der Filamente nach Garnversagen bei Rissweite w (aus [7])

Filamente mit intensivem Verbund zur Matrix reißen während der Rissaufweitung und werden nach dem Versagen mit der jeweils verbleibenden Einbindelänge ausgezogen. Das Filamentversagen tritt beidseitig des Risses auf. Aus diesem Grund bilden beidseitige Auszugversuche die Vorgänge im Verbund im Vergleich zu einseitigen Auszugversuchen realistischer ab. Der Ort des Filamentversagens befindet sich innerhalb der Verformungslänge, welche von der Einbindung durch die Matrix abhängt. Äußere Filamente des Rovings sind fast vollständig von Matrix umhüllt und weisen daher sehr geringe Verformungslängen auf. Filamente, die sich in der Mitte des Rovings befinden, besitzen kaum Matrixkontakt und damit sehr hohe Verformungslängen. Im Extremfall besteht zwischen Filament und Matrix keinerlei Verbindung und damit auch keine Spannungsübertragung. Nach dem Filamentversagen wird ein Teil des Filaments aus der Matrix einer Probekörperhälfte ausgezogen. Der andere Teil verbleibt nicht sichtbar in der zweiten Probekörperhälfte. Rückschlüsse auf die tatsächlich vorliegende Verformungslänge sind daher nicht ohne weiteres möglich.

Der in der vorliegenden Arbeit genutzte einaxiale Zugversuch an taillierten Proben wurde am Institut für Baustoffe der TU Dresden entwickelt. Im Folgenden werden die wichtigsten Informationen zur Probengeometrie, -herstellung und das Prüfverfahren zusammengestellt. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus, der Probenherstellung und der Versuchsdurchführung befindet sich in [7].

4.2.6.2 Aufbau und Herstellung der Probekörper

Der doppelt symmetrische Probekörper hat eine Länge von 200 mm bei einer Breite von 50 mm und gliedert sich in drei Funktionsbereiche mit unterschiedlicher Dicke (Abb. 4.18). Die Lasteinleitungsbereiche an den Enden der Probe sind jeweils 50 mm lang und 10 mm

dick. Der Messbereich in der Probenmitte weist eine Länge von 50 mm mit einer Dicke von 5 mm auf. In der Mitte des Messbereiches wird die Probendicke durch eine einseitig angeordnete Kerbe von 1 mm Tiefe auf 4 mm reduziert.

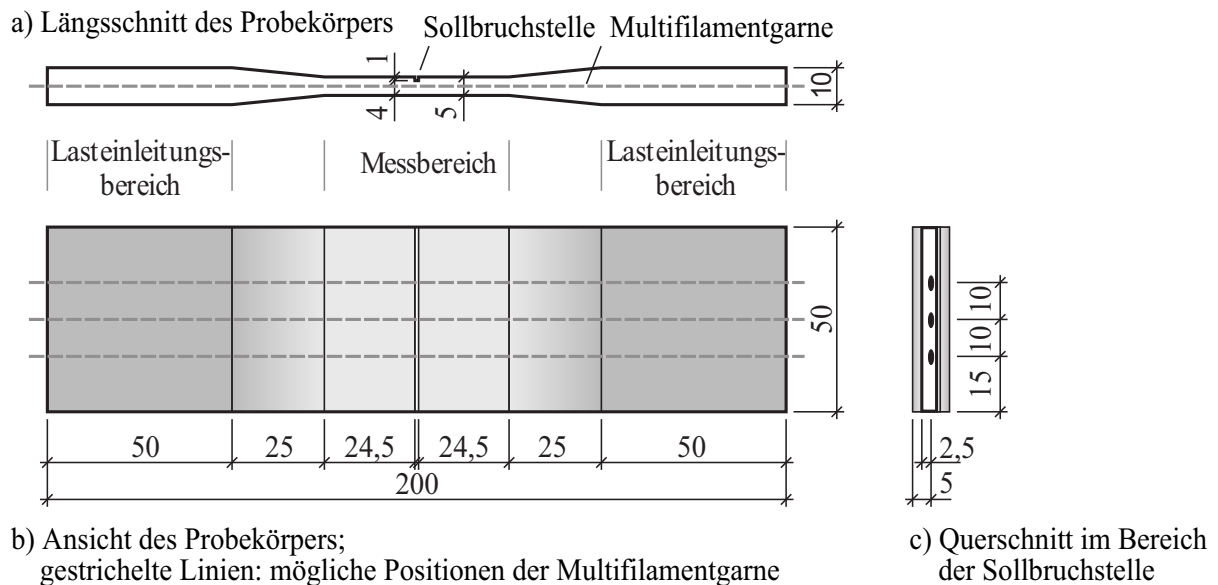


Abb. 4.18: Ansicht, Längs- und Querschnitt des Probekörpers für die beidseitigen Auszugversuche mit Angabe der Positionen der eingebetteten Multifilamentgarne (nach [7])

Zwischen dem Messbereich und den Lasteinleitungsbereichen liegen die Übergangsbereiche, in denen die Probendicke linear von 5 mm auf 10 mm zunimmt. Sie dienen der Homogenisierung des Spannungszustandes sowie dem Abbau von Störungen im Messbereich der Probe. Der relativ große verbleibende Betonquerschnitt von etwa 200 mm^2 im Bereich der Sollbruchstelle ist notwendig, um den Proben eine ausreichende Robustheit für die Handhabung zu verleihen.

Die Probe wird mit drei parallel und symmetrisch zur Längsachse angeordneten Multifilamentgarnen bewehrt. Die Anzahl der Bewehrungsgarne wurde in Abhängigkeit von der Feinheit und Festigkeit des Garns sowie den zu erwartenden Verbundeigenschaften nach zwei Kriterien festgelegt:

- es soll nur eine einmalige Rissbildung in der Matrix an der Sollbruchstelle der Probe stattfinden, d.h. im gesamten Messbereich soll die für eine weitere Rissbildung erforderliche Betonzugspannung nicht mehr erreicht werden
- die maximalen Faserauszugskräfte sollen nicht viel kleiner als die Betonbruchkraft sein, um bei der genutzten, steifen Prüfmaschinenkonfiguration noch zuverlässige Messwerte zu erhalten

Zur Herstellung der Proben wird eine allseitig geschlossene, teilbare Kunststoffform benutzt. Der Feinbeton wird zunächst bis auf halbe Höhe der Probe eingebracht und abgezogen. Danach wird ein Spannrahmen mit den darauf fixierten Garnen eingelegt und lagegesichert. Anschließend wird die Form mit Matrixmaterial leicht überfüllt und der Deckel aufgedrückt, so dass der überschüssige, fließfähige Feinbeton durch die verbliebe-

nen Öffnungen entweicht. Mit dieser Produktionstechnik werden gleichartige Bedingungen bei der Herstellung und eine identische Prüfkörpergeometrie sichergestellt.

Die Proben werden einen Tag nach der Herstellung ausgeformt, wobei die eingebetteten Multifilamentgarne vom Spannrahmen getrennt werden. Anschließend werden die Proben bis zum Alter von 7 d bei 20 °C in Wasser aufbewahrt. Nach der Wasserlagerung werden die Proben in Abhängigkeit von den jeweiligen Alterungsbedingungen gelagert. Einen Tag vor dem Prüftermin werden die Proben aus der Lagerungsumgebung entnommen und bei 20 °C und 65 % r.L. konditioniert. Zur Vorbereitung auf die Prüfung werden auf die Oberflächen der Lasteinleitungsbereiche der Proben halbseitig geschlitzte Stahlbleche von 1 mm Dicke aufgeklebt (Abb. D.7). Dazu wird ein hochviskoses Epoxidharz verwendet.

4.2.6.3 Durchführung der Prüfung

Zur Zugprüfung werden die Probekörper mit den Stahlblechen zwischen den hydraulischen Spannbacken der Prüfmaschine (Servohydraulische Prüfmaschine Instron 8501) zentrisch und weitgehend zwängungsfrei eingespannt (Abb. D.7). Die Prüfung erfolgt verformungsgesteuert, der Regelparameter ist der Kolbenweg der Prüfmaschine. Die Rissbreite wird in unmittelbarer Umgebung des Risses mittels vier hochauflösender Extensiomter erfasst.

Da im Verlauf der Prüfung die Probe ihre Steifigkeit ändert, wurde die Maschinensteuerung mit der Messwerterfassung gekoppelt. Solange die Feinbetonmatrix ungerissen ist, beträgt die Verformungsgeschwindigkeit am Kolben $v_K = 0,05$ mm/min. Nach Überschreiten der Zugfestigkeit des ungerissenen Verbundquerschnittes bei Kraft F_U (Abb. 4.19) und erfolgter Rissbildung in der Sollbruchstelle wird die Prüfgeschwindigkeit auf $v_K = 1$ mm/min erhöht und bleibt bis zur mittleren Rissweite von $w_m = 2,5$ mm konstant. Bei dieser Rissweite haben im Allgemeinen alle am rissüberbrückenden Lastabtrag teilnehmenden Filamente versagt. Nur Filamente, die keinen oder nur einen sehr geringen Reibungsverbund aufweisen, liegen ungerissen vor. Anschließend werden mit hoher Verformungsgeschwindigkeit $v_K = 300$ mm/min die Filamente vollständig bis zur Rissweite $w \approx 100$ mm ausgezogen. Während der Messung werden die Werte der Prüfkraft F , des Maschinenkolbenweges w_K und der Rissbreiten der Extensiomter w_A aufgezeichnet.

4.2.6.4 Auswertung der Messergebnisse

Die aufgezeichnete Kraft-Deformations-Kurve einer beidseitigen Auszugprüfung weist einen typischen Verlauf auf, der sich in drei Bereiche unterteilen lässt (Abb. 4.19).

Bereich I:

Die ungerissene Zugprobe wird mit wachsendem Kolbenweg zunehmend bis zum Erreichen der Prüfkraft F_U und damit der Zugfestigkeit der Matrix an der Sollbruchstelle belastet.

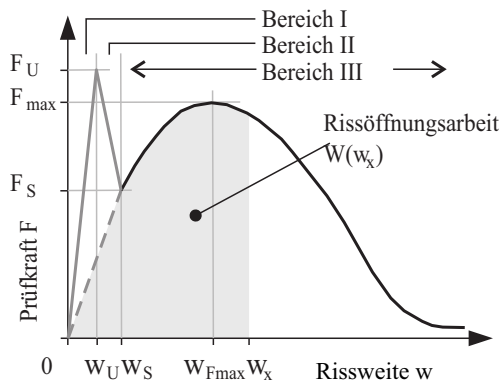


Abb. 4.19: Schematische Darstellung einer Auszugskurve vom Typ A; verzerrte Darstellung (aus [7])

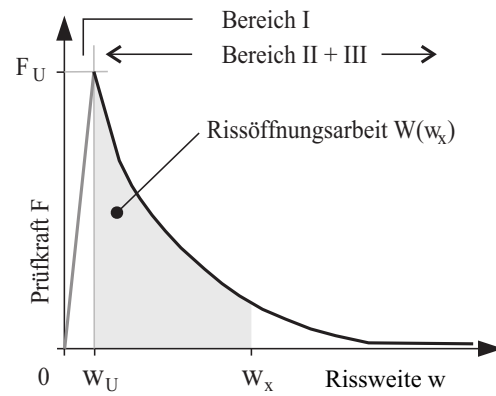


Abb. 4.20: Schematische Darstellung einer Auszugskurve vom Typ B; verzerrte Darstellung (aus [7])

Der lineare Anstieg der Kraft-Kolbenweg-Kurve wird bestimmt von der hohen Dehnsteifigkeit des Materialverbundes aus ungerissener Matrix und aktivierten Filamenten, wobei der Einfluss der Fasern nahezu vernachlässigt werden kann. Ein Riss findet in diesem Bereich noch nicht statt.

Bereich II:

Im Moment des Versagens der Matrix an der Sollbruchstelle kann aufgrund des unterkritischen Bewehrungsgehaltes die zu diesem Zeitpunkt anliegende Prüfkraft nicht von den Filamenten über den Riss übertragen werden. Innerhalb von Sekundenbruchteilen entspannen sich sowohl die Prüfmaschine als auch die Probe und Lasteinleitungseinrichtung. Dabei wird derjenige Anteil elastischer Deformation zurückgestellt, der dem Rücksprung der Prüfkraft F_U auf F_S entspricht. Die zurückgestellten elastischen Verformungen bedingen unmittelbar die sich einstellende Rissbreite w an der Zugprobe. Bei vollständiger elastischer Rückverformung der Prüfmaschine entspricht die Rissweite an der Probe dem zurückgelegten Kolbenweg. Mit dem Beginn der Rissentstehung und der nachfolgenden schnellen Rissaufweitung werden zunehmend die Filamente des Multifilamentgarnes für den rissüberbrückenden Lastabtrag aktiviert. Bei Erreichen der Rissweite w_S stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand ein. Das Multifilamentgarn überträgt die Kraft F_S über den Riss und im Gegenzug wird die Entspannung und elastische Rückverformung von Prüfmaschine, Prüfkörper und Lasteinleitung auf dem Lastniveau von F_S gestoppt.

Bereich III:

Ausgehend vom Gleichgewichtszustand am Ende des Bereiches II findet ein deformationskontrollierter Auszug der Bewehrung statt. Entsprechend der Einbettung in der Matrix werden die Filamente mit zunehmender Dehnung verschieden stark beansprucht. Beim Erreichen ihrer Bruchdehnung versagen die Filamente und stehen für den Lastabtrag nicht mehr zur Verfügung. Aufgrund der unterschiedlichen Einbettung der Filamente (Abschnitt 4.2.6.1) sind mit zunehmender Rissweite sowohl steigende als auch fallende Kurvenverläufe möglich.

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung werden als Kraft-Rissweiten-Kurven dargestellt. In Abhängigkeit von den Verbundeigenschaften zwischen Filamenten und der Matrix können grundsätzlich zwei Typen von Kraft-Rissweiten-Kurven unterschieden werden (Abb. 4.19 und 4.20), die auch bei der Auswertung unterschiedlich behandelt werden.

Kurventyp A:

Die Bereiche I, II und III sind klar voneinander abgegrenzt. Wesentliche Merkmale dieses Kurventyps sind die maximale Faserauszugskraft F_{max} , die zugehörige Rissweite $w_{F_{max}}$, der positive Anstieg der Kurve zu Beginn des Bereiches III sowie der abfallende Verlauf nach Durchlaufen von F_{max} . Für die übersichtliche Darstellung werden in den folgenden Diagrammen die Bereiche I und II bei diesem Kurventyp nicht abgebildet, da deren Informationsgehalt für den Faserauszug von untergeordneter Bedeutung ist. Die betrachteten Auszugskurven beginnen mit der Prüfkraft F_S bei Rissweite w_S und enden bei einer Rissweite von $w = 2,0$ mm. Die Berechnung der Rissöffnungsarbeit W beginnt bei der Rissweite $w = 0$. In den nicht dargestellten Bereichen I und II wird dazu abweichend vom gemessenen Kurvenverlauf ein linearer Anstieg der Prüfkraft von $F(w = 0)$ auf $F(w_S) = F_S$ angenommen. Dieser Verlauf stellt eine gute Näherung des realen Kurvenverlaufes für den Garnauszug bei geringen Deformationen dar, der sich ohne Überlagerung durch Matrix- und Rücksprungeffekte einstellen würde [7, 136, 137]. Aus Gründen der Einheitlichkeit der Darstellung wurde auf die bei BUTLER verwendete Einheit Newtonmeter ($1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ J}$) zurückgegriffen [7].

Kurventyp B:

Die Bereiche II und III können anhand des Kurvenverlaufes nicht eindeutig voneinander abgegrenzt werden. Eine Unterscheidung zwischen Bereich I und Bereich II+III ist dagegen möglich (Abb. 4.20). Der Verlauf der Kraft-Rissweiten-Kurven ist im Bereich II+III durch einen stetig fallenden Verlauf gekennzeichnet, der am Ende des Bereiches I bei F_U beginnt. Im Bereich II+III existiert kein lokales Kraftminimum F_S , anhand dessen die Bereiche II und III unterschieden werden könnten. Die grafische Darstellung der Kurve findet nur für den Bereich II+III statt. Die maximale Faserauszugskraft F_{max} und damit $w_{F_{max}}$ kann nicht bestimmt werden, da ein Teil der Filamente im Zuge der Rissaufweitung durch den Rücksprungeffekt schon bei geringsten Rissweiten versagt. Besonders häufig tritt dieses Materialverhalten bei starker Alterung der Proben auf. Mit zunehmender Rissöffnung im Bereich II+III versagen auch die verbliebenen Filamente bei relativ geringen Rissweiten. Die ausgezogenen, verbleibenden Einbindelängen sind klein im Vergleich zu Proben, die nach Kurventyp A versagen. Die Rissöffnungsarbeit W kann im allgemeinen bestimmt werden. Bei der Berechnung wird nur der Flächeninhalt unter der Kurve im Bereich II+III betrachtet, die Integration beginnt bei F_U und w_U . Mit dieser Art der Berechnung wird die durch die Bewehrungsgarne geleistete Arbeit überschätzt, da zusätzlich die rissüberbrückende Mitwirkung der Matrix bei geringen Rissbreiten erfasst wird. Um dieser Überschätzung entgegen zu wirken, werden die Arbeitsanteile zwischen $w = 0$ und $w = w_U$ vernachlässigt.

4.2.7 Beschleunigte Alterung von Betonverbunden

4.2.7.1 Allgemeines

Wie bei der beschleunigten Alterung von Glasfasern (Abschnitt 4.2.1) finden sich auch für die Alterung von glasfaserverstärkten Betonverbunden zahlreiche Angaben hinsichtlich Lagerungsdauer und Temperatur in der Literatur (Tab. 4.8). Die Temperaturbereiche erstrecken sich von 20 °C bis 80 °C, so dass auch für die Versuchsreihen in dieser Arbeit dieser Temperaturbereich gewählt wurde. Von verschiedenen Autoren (z. B. [113], [98]) wird von Glasfaserkorrosion als wesentlichem Grund für das Absinken des Leistungsvermögens gealterter glasfaserverstärkter Betonverbunde ausgegangen.

Ziel der beschleunigten Alterung der Betonproben ist die Überprüfung, ob die durch alkalische Lösungen hervorgerufene Glaskorrosion (Abschnitt 5.1) auch an Glasfasern in gealterten Betonproben auftritt. Die Versuche dienen außerdem der Beurteilung der Beständigkeit verschiedener Polymerbeschichtungen. Dabei soll geklärt werden, ob und in welchem Ausmaß Beschichtungen in der Lage sind, das Leistungsvermögen von glasfaserverstärktem Beton auch unter extremen Bedingungen aufrecht zu erhalten. Des Weiteren soll anhand der Untersuchungen eine Aussage über sinnvolle Alterungsbedingungen für zukünftige Versuche getroffen werden, um dem Zerstören der aufwendig herzustellenden Proben durch „Überalterung“ vorzubeugen.

4.2.7.2 Behandlung der Proben bei beschleunigter Alterung

Nach der Probenherstellung und deren Erhärtung in den geschlossenen Formen (Abschnitt 4.2.6.2) werden die Betonproben am ersten Tag ausgeformt und bis zum 7. Tag bei 20 °C wassergelagert. Anschließend wurden die Betonproben bei folgenden Alterungsbedingungen gelagert:

- Klimakammer bei 20 °C und 65 % r.L. bis zum Prüftermin (Standardlagerung)
- Klimakammer bei 20 °C Wasserlagerung
- Nebelkammer bei 40 °C und 99 % r.L.
- Trockenschrank bei 40 °C Wasserlagerung
- Trockenschrank bei 60 °C Wasserlagerung
- Trockenschrank bei 80 °C Wasserlagerung

Für die Realisierung der verschiedenen Temperaturen wurden eine Klimakammer und eine Nebelkammer des Instituts für Baustoffe der TU Dresden sowie verschiedene Trockenschränke des IPF genutzt. Die Betonverbunde wurden 3 d vor dem jeweiligen Prüftermin entnommen und für die Prüfung bei 20 °C und 65 % r.L. konditioniert.

Tab. 4.8: Überblick über die Alterungsbedingungen von Betonverbunden aus der Literatur

Quelle	Faser	Beton- matrix [°C]	Temperatur	Umgebungs- feuchte	Zeit	Charakte- risierung
[112]	CemFIL	Portland- zement	20–80	Wasser	1 bis > 1000 d	SIC-Test, Biegezug- prüfung am Betonverbund
[138]	CemFIL	Portland- zement/ + 5 M.-% Polymer/ + Sulfo- aluminat/ + Meta- kaolin	38, 50, 70, 80	Wasser	temperatur- abhängig (bis 750 d bei 50 °C)	Zugversuch am Betonverbund
[98]	CemFIL	Portland- zement	23, 30, 40, 50, 80	50, 80, 95, 99 % r.L., Wasser	bis 550 d	SIC-Test, Zugversuch am Betonverbund
[139]	CemFIL I, CemFIL II	Portland- zement	20, 50	40 % r.L., Wasser	28-720 d, 28-90 d	Roving Pull-Out
[107]	CemFIL I, CemFIL II, N-Varg (Japan)	Portland- zement	50	Wasser	720 d	Biegezug- prüfung

4.2.8 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie wird in dieser Arbeit zur Untersuchung von Veränderungen an Filamentoberflächen genutzt (Rasterelektronenmikroskop ULTRA der Firma CARL ZEISS NTS GmbH). Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wird die Probenoberfläche mit einem Primärelektronenstrahl abgetastet. Im Wechselwirkungsvolumen (Anregungsbirne) werden dadurch, abhängig von Beschleunigungsspannung und Material, Sekundärprodukte gebildet, die für die bildliche Darstellung sowie für die Analyse genutzt werden können.

Für die Untersuchungen wurden zur Bilderzeugung Sekundärelektronen (SE) genutzt, die mittels SE2-Detektor (Everhart-Thornley-Detektor) detektiert werden. SE entstehen durch inelastische Streuung der Primärelektronen am Atomkern oder an den Elektronen der Atomhülle des Probenmaterials. Als SE2 werden die Elektronen bezeichnet, die nach Mehrfachstreuung entstehen und die Probe in einem großen Abstand vom auftretenden Primärelektronenstrom verlassen [140]. Durch die räumliche Anordnung des SE2-Detektors seitlich zur Probe werden sehr gute topografische Informationen erhalten, da die zum Detektor geneigten Flächen heller bzw. die abgeneigten Flächen dunkler erscheinen. Der SE2-Detektor lässt Beschleunigungsspannungen über den gesamten Hochspannungsbereich bis 30 kV zu, jedoch erwies sich die Niederspannungsapplikation in einem Bereich von 2-4 kV bei einem Arbeitsabstand von 7-9 mm für die Untersuchung von Glasfasern als günstig. Dadurch wurden Aufladungen und Überstrahlungen (Durchleuchten der Filamentränder) verhindert. Die Eindringtiefe des Strahls ist dabei gering, so dass oberflächensensitive Abbildungen erzeugt werden.

Um Aufladungen an der Probenoberfläche zu verhindern, wurden diese im Sputter Coater mit einer 5 nm dicken Platinschicht überzogen. Bei sorgfältiger Probenpräparation ist diese dünne Schicht zum Abführen von Ladungsträgern ausreichend und ermöglicht gleichzeitig die Abbildung feiner Strukturen, die andernfalls durch zu dicke Sputterschichten verfälscht wiedergegeben werden.

Für die Gefügeuntersuchungen der Faser-Matrix-Verbundzone konnte durch den Einsatz eines ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) gänzlich auf das Aufbringen zusätzlicher Schichten verzichtet werden. Im Unterschied zum REM befinden sich die Proben im ESEM nicht im Hochvakuum, sondern in einer mit Gas befüllten Probenkammer, worüber der Ladungsausgleich stattfindet. Die Untersuchungen wurden am Institut für Baustoffe der TU Dresden am ESEM XL30 des Herstellers Philips durchgeführt. Dieses Gerät ist mit einer EDX-Einheit RÖNTEC M3 (EDX, engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy) zur Energiedispersiven Röntgenspektroskopie ausgestattet. Dabei werden von der Probe emittierte Röntgenstrahlungsspektren zur Analyse der Materialzusammensetzung genutzt.

Gegenüber anderen Untersuchungsmöglichkeiten wie der traditionellen Lichtmikroskopie oder aber der hochauflösenden Atomkraftmikroskopie (AFM, engl.: atomic force microscopy) bietet das REM verschiedene Vorteile: eine hohe Schärfentiefe, einen relativ geringen präparativen Aufwand sowie eine leichte Interpretation der Bilder infolge des dreidimensionalen Eindrucks.

5 Ergebnisse

5.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

5.1.1 Allgemeines

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an verschiedenen AR-Glasfasern im Ausgangszustand sowie nach der Einlagerung in 5 %-NaOH-Lösung im Vergleich zu Zementlösung (nachgestellter Porenlösung) bei Temperaturen von 20, 40, 60 und 80 °C dargestellt. Wie in Abschnitt 4.2.1 diskutiert, stellen die Lösungen die am häufigsten verwendeten Alterungsmedien dar. Die Lagerungszeit verkürzt sich mit zunehmender Temperatur. Aus den umfangreichen REM-Untersuchungen wurden für die nachfolgenden Abschnitte die Bilder ausgewählt, die charakteristische Merkmale und Korrosionserscheinungen wiedergeben. Die Ergebnisse basieren auf der Auswertung von mehreren hundert REM-Aufnahmen.

5.1.2 AR-Glasfasern im Ausgangszustand

Im Ausgangszustand weisen die am IPF hergestellten AR-Glasfasern chemisch unterschiedliche Schichten mit einem Anteil von 0,81-1,06 M.-% auf (Abschnitt 4.1.2). Die Schichte ist auf der gesamten Filamentoberfläche verteilt; überschüssige Schichte sammelt sich jedoch in den Räumen zwischen den Filamenten an, wie aus Abb. A.2 bis A.5 (Anhang A) hervorgeht (ungeschichtetes IPF ARG zum Vergleich in Abb. A.1). Unterschiede in der Verteilung auf der Filamentoberfläche aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Schichte wurde an IPF ARG nicht festgestellt. Im Vergleich dazu besitzt VET ARG eine homogenere Schichte Verteilung (Abb. A.6). Das Ansammeln von überschüssiger Schichte wurde seltener beobachtet.

Die auf den VET ARG Roving aufgebrauchten Polymerbeschichtungen (8,5 M.-%, Abschnitt 4.1.2) umhüllen besonders die Filamente im Randbereich (Abb. A.7, A.9 und A.11), so dass diese in intensivem Kontakt miteinander stehen. Eine vollkommen geschlossene, äußere Rovingoberfläche entsteht allerdings nicht. Es sind zahlreiche Bereiche zwischen den beschichteten Filamenten vorhanden, die einen Zugang zum Rovinginneren gewährleisten. In den Abb. A.8, A.10 sowie A.12 sind beschichtete Filamente dargestellt, die aus den beschichteten Rovings herauspräpariert wurden. Dabei zeigte sich, dass

die Beschichtungen auf Styrol-Butadien-Basis (P1 und P2) sich besonders in den Filamentzwischenräumen anreichern und eine leichte Verschiebung der Filamente zueinander zulassen. Beim vollständigen Trennen der Filamente bleiben die Beschichtungen häufig an jeweils einem Filament haften. Die Beschichtung auf Epoxidharzbasis (P3) zeigt eine bessere Verteilung auf der gesamten Filamentoberfläche. Beim Trennen von Filamenten wird die Beschichtung nicht von einem Filament abgelöst, sondern haftet meist an beiden Filamenten, so dass die Umhüllung mit Beschichtung bestehen bleibt.

5.1.3 Korrosionsmerkmale in NaOH-Lösung

Bei allen untersuchten AR-Glasfasern, unabhängig davon, ob diese geschlichtet oder ungeschlichtet vorlagen, konnte die Ausbildung einer spröden, schalenartigen Schicht an der Glasfaseroberfläche beobachtet werden (Abb. 5.1). Die schalenartige Umhüllung bildet sich mit einer gleichmäßigen Dicke um die Faser herum aus (Abb. 5.2) und löst sich teilweise oder auch komplett ab. Ob es sich dabei um ein für NaOH-Lösung typisches Korrosionsphänomen handelt, wurde durch die Behandlung weiterer technischer Fasern der unterschiedlichsten chemischen Zusammensetzungen (E-Glas, S-Glas sowie Basalt; chem. Zusammensetzung siehe Tab. 3.1) geprüft. Auch in diesen Fällen konnte stets die Ausbildung einer Korrosionsschicht an den Filamenten nachgewiesen werden. Die Abb. 5.3, Abb. 5.4 und Abb. 5.5 zeigen die abplatzenden, spröden Korrosionsschichten für S-Glas, E-Glas und Basaltfaser. Je nach chemischer Zusammensetzung der Filamente bildeten sich Schichten mit unterschiedlichen Strukturen, deren Ablösen zu einer Verringerung des Filamentdurchmessers führt. 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 (siehe Abschnitt 3.5.3). 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 $pH > 14$ deutlich über dem pH-Wert der nachgestellten Porenlösung liegt, wurden die Lagerungsversuche in 0,1%-NaOH-Lösung ($pH = 12,2$) für ungeschlichtetes IPF ARG ebenso durchgeführt. Dadurch konnte geklärt werden, dass die schichtweise Korrosion des Glaskörpers auch in niedriger konzentrierten NaOH-Lösungen stattfindet (Abb. 5.6), dafür aber längere Lagerungszeiten und/oder höhere Temperaturen notwendig sind. Für die weiterführenden Untersuchungen wurde daher wieder auf 5%-NaOH-Lösung zurückgegriffen, da sich die charakteristischen Korrosionsphänomene nicht unterscheiden, sondern einen Reaktionsmechanismus vermuten lassen, dessen Reaktionsgeschwindigkeit temperatur- und konzentrationsabhängig ist.

Basierend auf diesen Vorversuchen wurden im Anschluss detaillierte Untersuchungen an ungeschlichtetem IPF ARG durchgeführt, da so der korrosionshemmende Einfluss der Schlichte entfällt und die Veränderung der Glasfaseroberfläche durch reine Glaskorrosion betrachtet werden kann. In gleichen Zeitabständen wurden bei Temperaturen von 20, 40, 60 und 80 °C ungeschlichtete IPF ARG Filamente aus der 5%-NaOH-Lösung entnommen und die Veränderungen an der Glasfaseroberfläche dokumentiert. Bereits nach 1 d

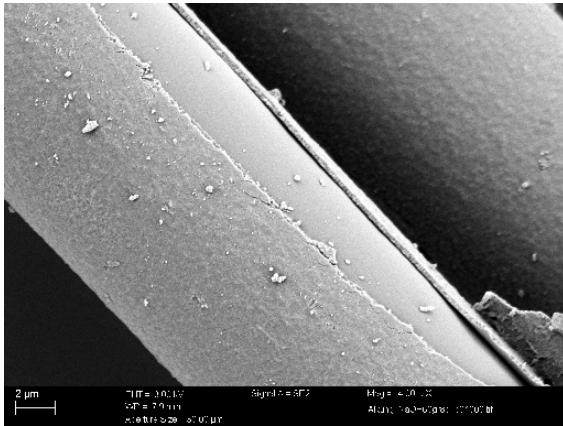


Abb. 5.1: ungeschlichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 60°C, 8 d

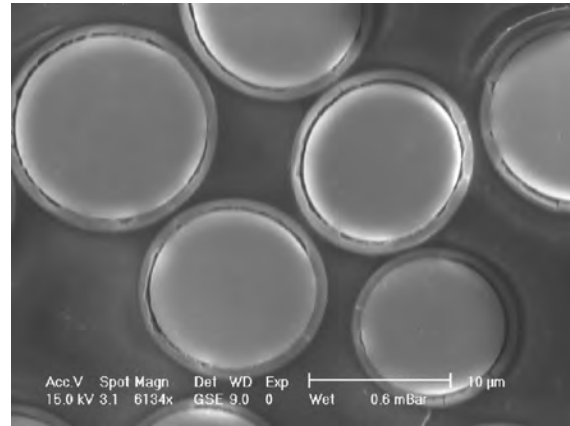


Abb. 5.2: VET ARG, Faserquerschnitt, 5%-NaOH-Lösung, 60°C, 28 d

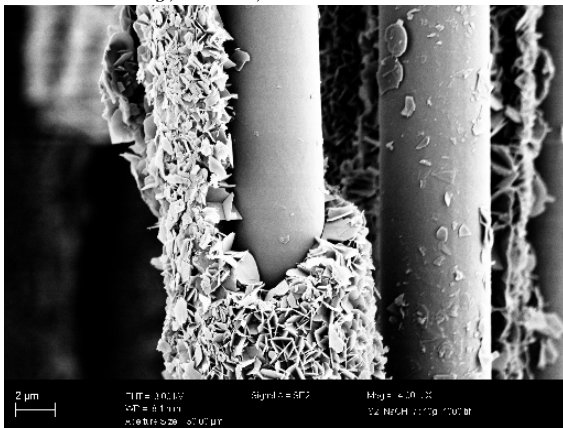


Abb. 5.3: S-Glas, 5%-NaOH-Lösung, 40°C, 7 d

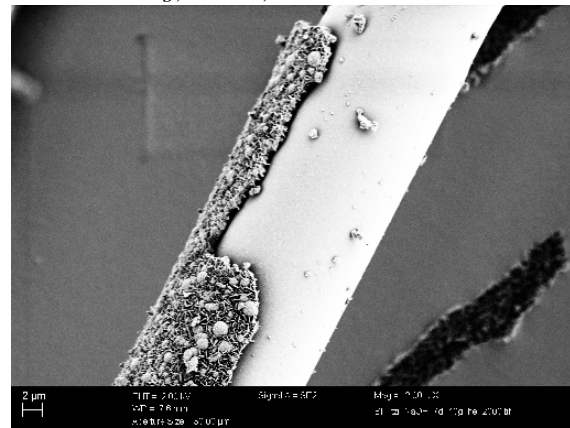


Abb. 5.4: Basalt, 5%-NaOH-Lösung, 40°C, 7 d

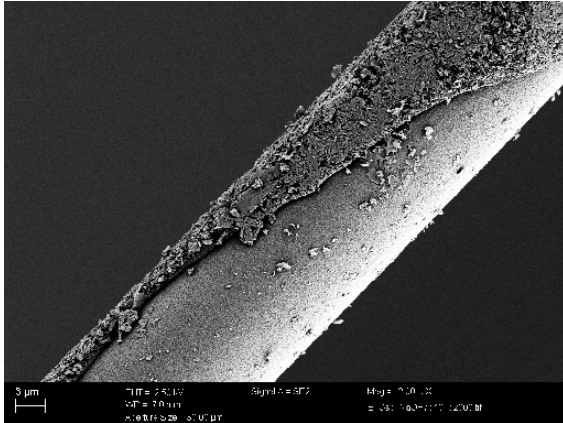


Abb. 5.5: E-Glas, 5%-NaOH-Lösung, 40°C, 7 d

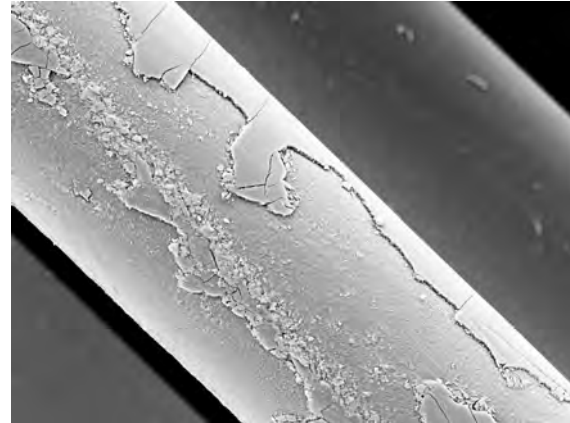


Abb. 5.6: ungeschlichtetes IPF ARG, 0,1%-NaOH-Lösung, 60°C, 33 d

Lagerung im Korrosionsmedium bei der niedrigsten Lagerungstemperatur von 20°C sind an der ungeschlichteten AR-Glasfaser erste Veränderungen der Oberfläche sichtbar (Abb. 5.7). An einigen Glasfasern bilden sich Strukturen, die mit dem Untergrund verbunden sind und aus dem Glaskörper „herauszutreten“ scheinen. Der größte Teil der Glasfasern weist aber noch keine Korrosionserscheinungen auf. Die Temperaturerhöhung auf 40°C

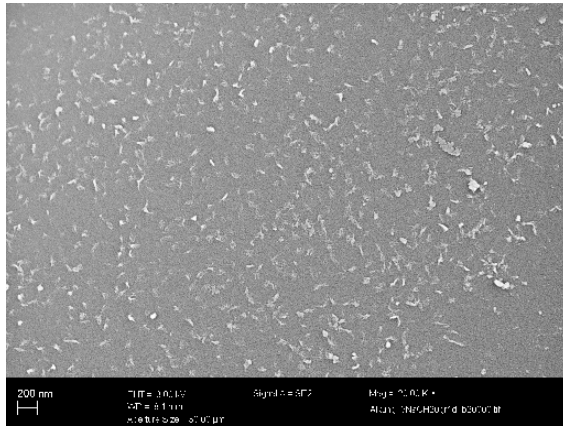


Abb. 5.7: ungeschlichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 20 °C, 1 d; 20.000fache Vergrößerung

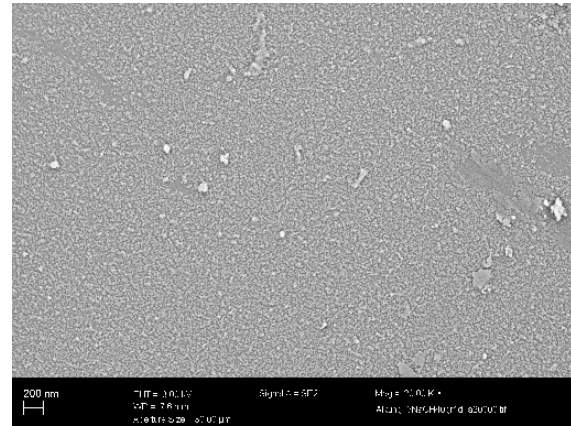


Abb. 5.8: ungeschlichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 40 °C, 1 d; 20.000fache Vergrößerung

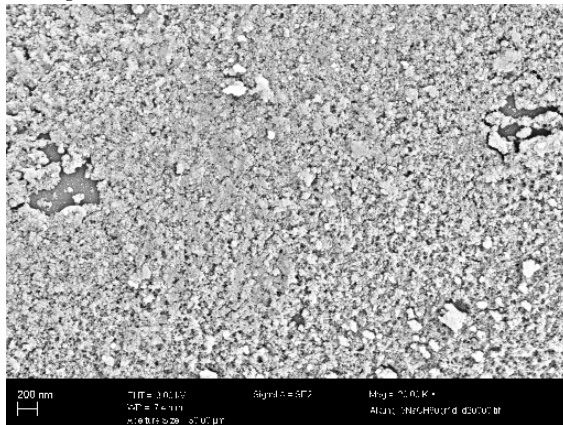


Abb. 5.9: ungeschlichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 60 °C, 1 d; 20.000fache Vergrößerung

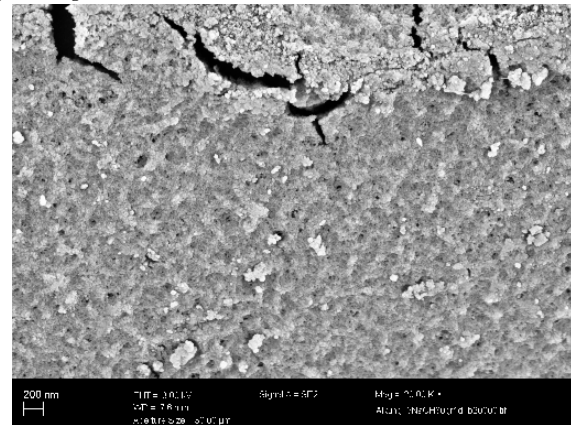


Abb. 5.10: ungeschlichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 80 °C, 1 d; 20.000fache Vergrößerung

führt nach 1 d zu etwas feineren und dichteren Strukturen an der Oberfläche (Abb. 5.8), die davon großflächig bedeckt ist. Ein Großteil der Fasern weist nun diese Korrosionserscheinungen auf, wobei die ausgebildeten Strukturen nur lose an den Glaskörper gebunden sind und sich leicht ablösen lassen. Nach 1 d Lagerung bei 60 °C ist die Glasfaseroberfläche vollständig mit einer porösen, losen Schicht bedeckt (Abb. 5.9), die an einigen Stellen aufreißt und sich ablöst. Eine weitere Temperatursteigerung auf 80 °C führt zu einer dicken, dichten Schicht an der Glasfaseroberfläche (Abb. 5.10), die tiefe Risse aufweist und sich vom Untergrund abhebt. Die Aufnahmen zeigen, dass sich mit steigender Temperatur über einen Zeitraum von einem Tag eine an Dicke zunehmende Korrosionsschicht an der Glasfaseroberfläche ausbildet. Weitere REM-Aufnahmen größerer Faserausschnitte befinden sich in Anhang A (Abb. A.13 bis A.16).

Die durch die Temperaturerhöhung hervorgerufenen Veränderungen der Faseroberfläche sind besonders ab 60 °C gravierend. Aus dieser Tatsache leitete sich die Frage ab, ob tatsächlich der gleiche Reaktionsmechanismus und damit eine beschleunigte Alterung nach

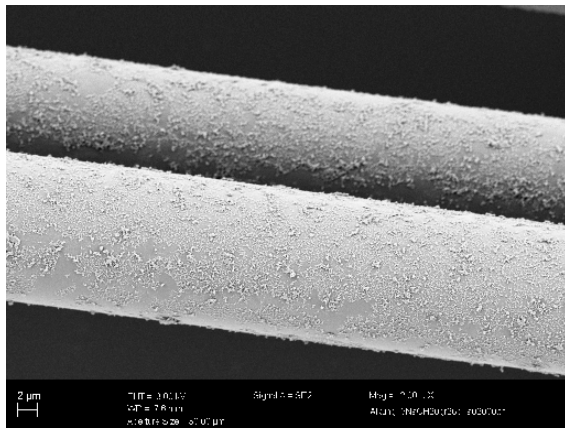


Abb. 5.11: ungeschlichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 20 °C, 26 d; 2.000fache Vergrößerung

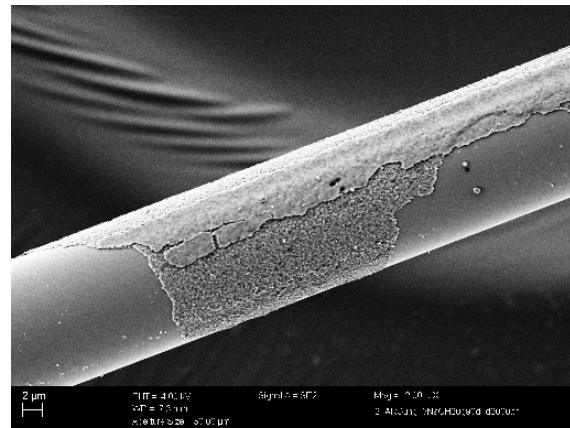


Abb. 5.12: ungeschlichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 20 °C, 90 d; 2.000fache Vergrößerung

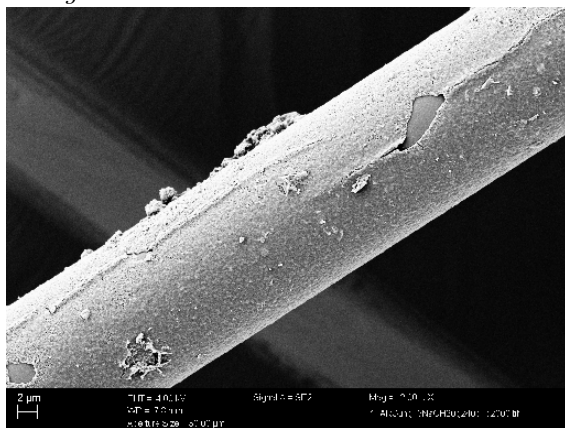


Abb. 5.13: ungeschlichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 20 °C, 240 d; 2.000fache Vergrößerung

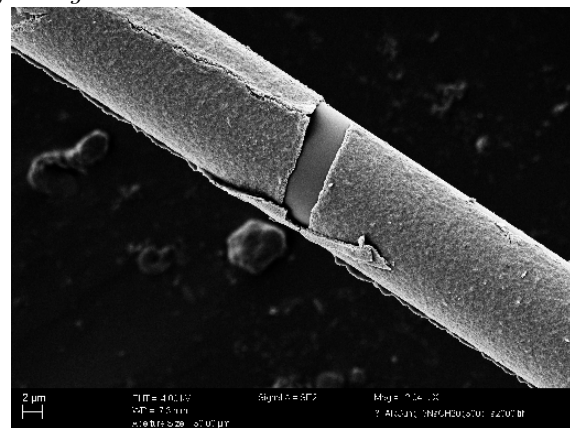


Abb. 5.14: ungeschlichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 20 °C, 300 d; 2.000fache Vergrößerung

ARRHENIUS (durch die Temperaturerhöhung wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion erhöht) vorliegt oder ob durch die hohen Temperaturen eine chemische Reaktion aktiviert wird, die bei niedrigeren Temperaturen nicht ablaufen würde. Liegt bei allen Temperaturen der gleiche Reaktionsmechanismus zugrunde, dann muss der Korrosionszustand, der bei 80 °C nach einem Tag Lagerung erreicht wird, auch bei 20 °C auftreten. Dabei sind nach der **Reaktions-Geschwindigkeits-Temperatur-Regel** (RGT-Regel: Temperaturerhöhungen um 10 K bewirken eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit) deutlich längere Zeiträume zu erwarten. Aus diesem Grund wurden die ungeschlichteten AR-Glasfasern bei einer Temperatur von 20 °C über einen Zeitraum von 300 d NaOH-Lösung gelagert. Der Korrosionsprozess läuft dabei deutlich langsamer als bei höheren Temperaturen ab und lässt die einzelnen Korrosionsstadien sichtbar werden. Abb. 5.11 zeigt, dass sich nach 26 d noch keine geschlossene Schicht von Korrosionsprodukten gebildet hat. Bei der Untersuchung wurden jedoch keine unversehrten Fasern mehr gefunden. Nach 90 d ist eine geschlossene Korrosionsschicht vorhanden (Abb. 5.12), die

sich teilweise ablöst. Der darunter befindliche Glaskörper ist unversehrt und weist keinerlei sichtbare Korrosionserscheinungen auf. Das Ablösen der Korrosionsschicht in diesem Stadium ist auf die mechanischen Einwirkungen während der Probenpräparation (Abspülen, Trocknen, Zuschneiden der Fasern) zurückzuführen. Die Dicke der Korrosionsschicht nimmt im Laufe der Zeit zu, so dass die Fasern nach 240 d (Abb. 5.13) und 300 d (Abb. 5.14) die am stärksten ausgebildeten Korrosionsschichten aufweisen. Diese löste sich erst dann selbstständig von der Glasfaser ab, wenn eine bestimmte Dicke erreicht wurde. Anhand der REM-Aufnahmen wird diese auf 300 – 400 nm geschätzt. Von SCHOLZE [141] und TOMOZAWA [91] sowie zahlreichen anderen Autoren wurde das Eindringen von Wassermolekülen aus wässrigen Lösungen in die Glasoberfläche nachgewiesen. In Verbindung mit der Netzwerkauflösung, die durch den alkalischen Angriff verursacht wird, führt dies zu einer Volumenzunahme der Korrosionsschicht und schließlich zum Abplatzen. Die so freigelegten Bereiche zeigten teilweise bereits neue Korrosionserscheinungen. Der Vergleich der Korrosionsphänomene hinsichtlich der Schichtdicke und deren Struktur nach 300 d bei 20 °C (Abb. 5.14) und 1 d bei 80 °C (Abb. 5.10) zeigt deutlich Übereinstimmungen. Es ist daraus zu schließen, dass die Glasfasern in kurzen Zeiträumen bei höheren Temperaturen die gleichen Korrosionsstadien durchlaufen, wie es bei niedrigen Temperaturen der Fall ist. Für die starken Veränderungen der Glasfaseroberfläche bei hohen Temperaturen ist kein anderer Reaktionsmechanismus verantwortlich. Es läuft der gleiche Mechanismus wie bei 20 °C ab, der durch die Temperatur beschleunigt wird.

5.1.4 Korrosionsmerkmale in Zementlösung

Im Vergleich zur Korrosion in NaOH-Lösung zeigt sich in abfiltrierter Zementlösung ($pH = 12, 8-12, 9$) ein völlig anderes Korrosionsbild. Es entsteht 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 wie auch an geschlichteten AR-Glasfasern. An ungeschlichtetem (Abb. 5.15) und geschlichtetem (Abb. 5.16) IPF ARG sind nach 15 d bei 80 °C deutlich über die ganze Glasfaseroberfläche verteilte Löcher zu sehen. Eine Anhäufung dieser Löcher tritt entlang einer Linie auf. Von diesem Phänomen berichtet auch BUTLER [7] in seinen Untersuchungen verschiedener AR-Glasfasern. Auf der Faseroberfläche haben sich Calcit-Kristalle angelagert. VET ARG (Abb. 5.17) zeigt bei 80 °C erst nach 120 d eine Lochbildung.

Um zu prüfen, ob dieses Korrosionsphänomen typisch für die Behandlung mit Zementlösung ist, wurden kommerzielle, technische Fasern verschiedener chemischer Zusammensetzung (verschiedene S-Gläser, Basalt; chem. Zusammensetzung siehe Tab. 3.1) ebenfalls mit Zementlösung behandelt. Das S-Glas des Typs A (Abb. 5.18) zeigt nach 7 d bei 40 °C bereits eine deutliche, über die gesamte Faseroberfläche verteilte Lochbildung. An der rechten Faser im Bild ist deutlich die Schlichte an der Oberfläche erkennbar. S-Glas des Typs B (Abb. 5.19) weist ein ähnliches Verhalten auf. Auch hier sind nach 7 d bei 40 °C zahlreiche Löcher an der Glasfaseroberfläche zu finden. Da sich in der Mitte der Faser ein großer Bereich ohne Korrosionserscheinungen befindet, wird dort auf eine noch intakte

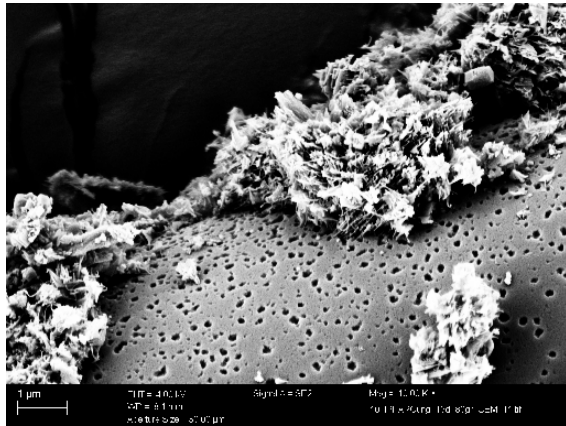


Abb. 5.15: ungeschichtetes IPF ARG, Zementlösung, 80°C, 15 d; 4.000fache Vergrößerung

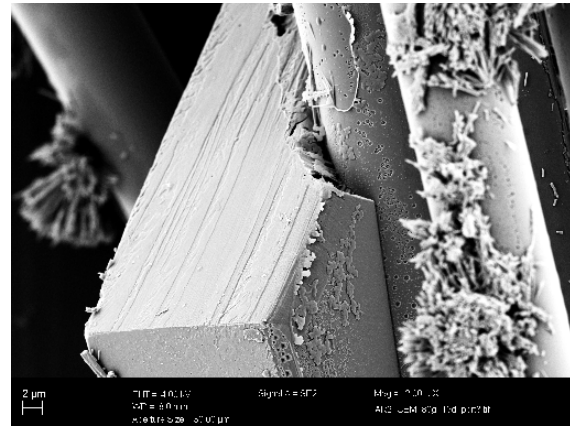


Abb. 5.16: IPF ARG 2, Zementlösung, 80°C, 15 d; 2.000fache Vergrößerung

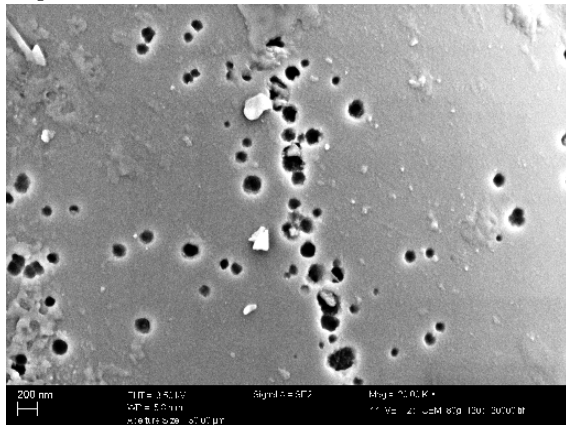


Abb. 5.17: VET ARG, Zementlösung, 80°C, 120 d; 20.000fache Vergrößerung

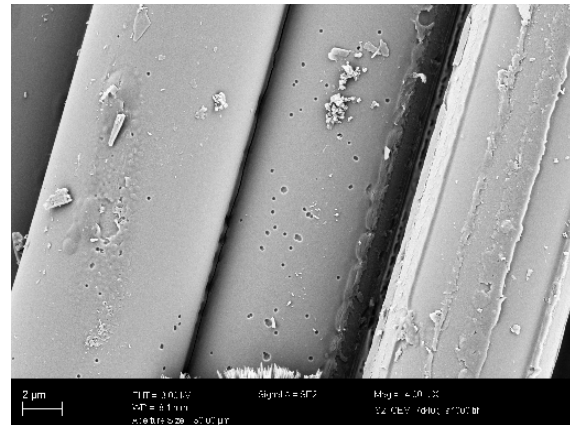


Abb. 5.18: S-Glas Typ A, Zementlösung, 40°C, 7 d; 4.000fache Vergrößerung

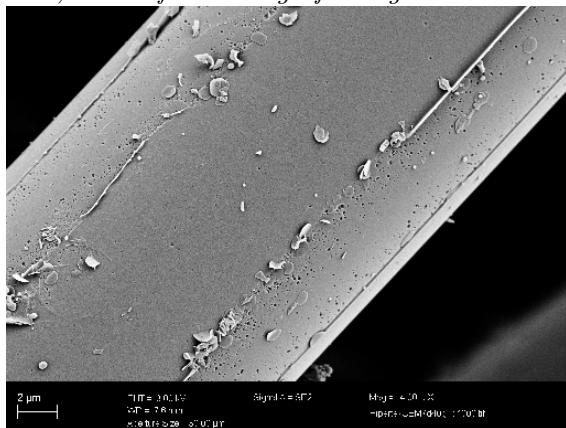


Abb. 5.19: S-Glas Typ B, Zementlösung, 40°C, 7 d; 4.000fache Vergrößerung

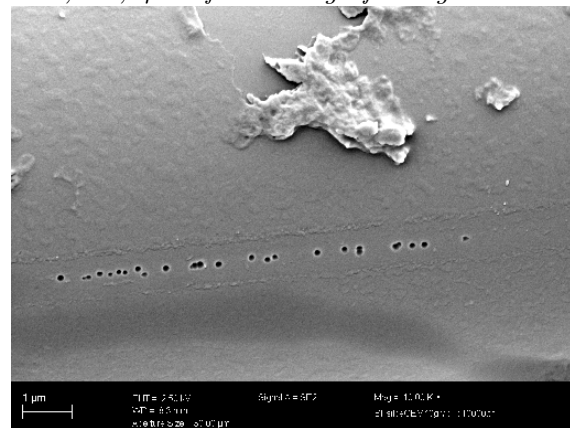


Abb. 5.20: Basalt, Zementlösung, 40°C, 7 d; 10.000fache Vergrößerung

Schlichte geschlossen, die an den Seiten der Faser bereits abgebaut wurde. An Basaltfasern (Abb. 5.20) wurde eine linienförmige Anordnung der Löcher ebenfalls gefunden, so dass die Lochbildung als typische Korrosionserscheinung für die Lagerung in Zementlösung bestätigt wurde. Von OKA et al. und BAUER (Abschnitt 3.5.4) sowie YILMAZ et

al. (Abschnitt 3.6.3) wurde nachgewiesen, dass sich in Ca-haltigen, alkalischen Lösungen eine schwer lösliche Ca-Si-Schicht an Glasoberflächen bildet. Diese verhindert die großflächige Korrosion der Filamentoberfläche wie es in NaOH-Lösung der Fall ist. Lediglich an einzelnen Stellen wird die Ca-Si-Schicht durchbrochen und es setzt die Auflösung des Glasnetzwerkes ein.

An ungeschichtetem IPF ARG wurden, basierend auf diesen Vorversuchen, weiterführende Untersuchungen bei steigenden Temperaturen von 20, 40, 60 auf 80 °C durchgeführt.

5.1.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Korrosionsschichten, die sich durch die Lagerung in NaOH-Lösung ausbilden, wurden mittels EDX-Analyse hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung im Vergleich zum Ausgangsmaterial untersucht (Tab. 5.1). Um die Zusammensetzung der Korrosionsschicht zu analysieren, wurde diese vorher von der Faser entfernt, um eine Verfälschung durch den Einfluss des verbleibenden Faserkerns zu vermeiden. Eine ablösbare Korrosionsschicht bildet sich in Abhängigkeit vom Fasertyp nach unterschiedlichen Alterungsbedingungen aus. Daher wurde IPF ARG nach 90 d und VET ARG nach 28 d Lagerung bei 60 °C in 5 %-NaOH-Lösung untersucht.

Im Ausgangszustand weist IPF ARG einen um 2 M.-% geringeren ZrO_2 -Anteil im Vergleich zu VET ARG auf. Zusätzlich besitzt IPF ARG 5,5 M.-% TiO_2 und 2,1 M.-% K_2O , wobei es sich um ein Zwischenoxid bzw. um einen Netzwerkwanter handelt ([19]; vgl. Abschnitt 3.1.2). Die Korrosionsschicht weist für IPF ARG sowie für VET ARG einen deutlichen Abfall des SiO_2 -Anteils auf. In alkalischer Umgebung findet die Korrosion von Glas hauptsächlich unter Netzwerkauflösung statt (Abschnitt 3.5.3), wodurch sich die Abnahme des SiO_2 -Gehaltes erklärt. Für beide Fasertypen steigt der ZrO_2 -Anteil in der Korrosionsschicht deutlich an. Auch von anderen Autoren [83, 87, 88] wurde über die Anreicherung von Zr im äußeren Bereich von AR-Glasfasern berichtet. Nach PAUL [73] sind hydratisierte ZrO_2 -haltige Glasoberflächen bei hohen pH-Werten stabiler als Glasoberflächen, die nur SiO_2 enthalten. Der Anteil an Na nimmt für beide Fasertypen ab, da es sich dabei um einen weniger fest in die Glasstruktur eingebundenen Netzwerkwanter handelt. Auch der in IPF ARG vorhandene Anteil an K wird aus der Korrosionsschicht gelöst. Der Anteil des Netzwerkwandlers CaO steigt dagegen in beiden Fällen an; der

Tab. 5.1: Ergebnisse der EDX-Messungen (Angabe in M.-%)

	IPF ARG			VET ARG		
	Ausg. - material	äußere Schicht	Faser- kern	Ausg.- material	äußere Schicht	Faser- kern
SiO_2	65,2	44,2	58,7	70,6	49,1	66,4
ZrO_2	13,1	36,2	15,4	15,0	35,0	17,7
NaO	10,8	8,3	13,3	9,9	4,9	9,9
CaO	3,4	8,5	4,1	4,6	11,0	6,0
TiO_2	5,5	2,7	6,3	–	–	–
K_2O	2,1	0,0	2,3	–	–	–

Gehalt des in IPF ARG vorhandenen TiO_2 nimmt ab.

Die äußere Schicht der Glasfasern wurde durch die NaOH-Behandlung stark verändert. Die Zusammensetzung des Fasernkerns unterscheidet sich dagegen nur leicht vom Ausgangsmaterial, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Glaskörper unter der Korrosionsschicht nur geringen korrosionsbedingten Veränderungen unterliegt. An ebenfalls untersuchten Basaltfasern wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet [142].

Für die Lagerung in Zementlösung wurden keine EDX-Untersuchungen durchgeführt, da Kristallaufwachsungen zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen.

5.1.6 Zusammenfassung

- die verwendeten Korrosionsmedien NaOH-Lösung und Zementlösung führen zu unterschiedlichen Korrosionsmechanismen:
 - NaOH-Lösung: Ausbildung einer korrodierten Schicht als charakteristisches Korrosionsmerkmal, aufgrund der Auflösung des Si-O-Si-Netzwerkes des Glases an der Faseroberfläche
 - Zementlösung: lokal begrenzte Korrosion führt zur Ausbildung von Löchern als charakteristisches Korrosionsmerkmal; die Ausbildung einer schwerlöslichen Ca-Si-Schicht verhindert die Netzwerkauflösung
- die unterschiedlichen Korrosionsmerkmale in NaOH-Lösung und Zementlösung sind auf die chemische Zusammensetzung der Korrosionslösungen und nicht auf die unterschiedlichen pH-Werte zurückzuführen
- die Korrosionsschicht bildet sich in NaOH-Lösung bei niedrigen und hohen pH-Werten sowie bei niedrigen und hohen Temperaturen; der darunter befindliche Glaskörper weist die gleiche chemische Zusammensetzung wie die Ausgangsfaser auf
- bereits nach 1 d Lagerung bei 20 °C in 5 %-NaOH-Lösung sind korrosionsbedingte Veränderungen an der Filamentoberfläche mittels REM nachweisbar
- die Korrosionsschicht kann durch mechanische Einwirkungen bei der Probenpräparation abgelöst werden; das selbstständige Ablösen der korrodierten Schicht wird jedoch auf die Volumenzunahme/Quellung aufgrund von Wassereinlagerungen zurückgeführt

5.2 Zugversuch am Filament

5.2.1 Beispiele zur Auswertung von Bruchspannungsverteilungen

Die ermittelten Bruchspannungen der Glasfilamente wurden mittels WEIBULL-Verteilungsfunktionen und den in Abschnitt 4.2.4.1 beschriebenen Methoden analysiert. Die Analyse der Bruchspannungsverteilungen dient dabei als indirektes Verfahren, um Veränderungen an den Filamentoberflächen zu detektieren, die mittels anderer Verfahren nicht nachweisbar sind.

ZINCK et al. [25] nutzten diese Methode beispielsweise, um die Wirkung von Schichten auf die mechanischen Eigenschaften von E-Glasfasern indirekt zu beobachten. Im Folgenden soll an zwei Beispielen die Vorgehensweise bei der Ergebnisauswertung beschrieben werden.

Beispiel 1: Beschreibung der Daten mit einer Ausgleichsgerade

Für die Abszissenskalierung werden die ermittelten Bruchspannungen nach $x = \ln \sigma$, sowie die zugehörigen Bruchwahrscheinlichkeiten für die Ordinatenkalierung nach $y = \ln(-\ln(1-P(\sigma)))$ umgewandelt. Für die Bestimmung der Bruchwahrscheinlichkeiten werden die Daten zuvor in der Reihenfolge zunehmender Bruchspannungen geordnet und mit Rangzahlen versehen. Anschließend wird den Bruchspannungen gemäß Gl. 4.2.11 die entsprechende Bruchwahrscheinlichkeit zugewiesen. Das Eintragen der Daten in das WEIBULL-Diagramm ergibt einen annähernd linearen Funktionsverlauf (5.21). Durch die lineare Regressionsanalyse (LRA) und die Maximum-Likelihood-Methode (ML-Methode) werden der Formparameter m und die charakteristische WEIBULL-Bruchspannung σ_0 ermittelt (Tab. 5.2). Die durch die unterschiedlichen Methoden bestimmten Kennwerte unterscheiden sich aus den in Abschnitt 4.2.4.3 genannten Gründen nur geringfügig. Die Intervallgrenzen des Vertrauensbereiches $\sigma_{min}/\sigma_{max}$ bzw. m_{min}/m_{max} werden daher auch nur für die ML-Methode gemäß DIN EN 843-5 angegeben.

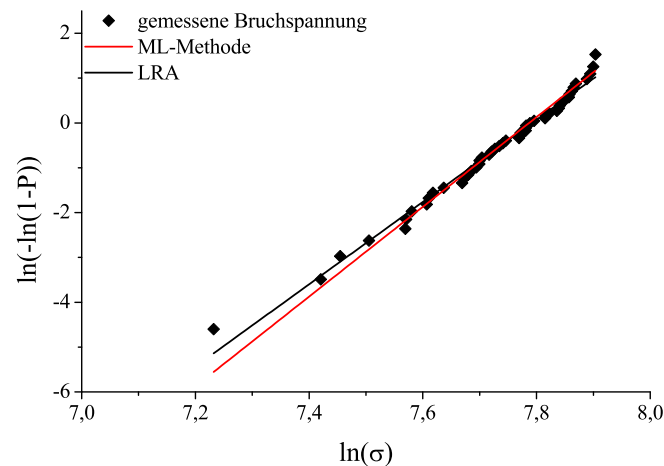


Abb. 5.21: Beispiel 1: Bruchspannungsverteilung im WEIBULL-Diagramm mit Ausgleichsgeraden nach der ML-Methode und der LRA (IPF ARG 1, Ausgangszustand)

Tab. 5.2: Beispiel 1: Kennwerte der Bruchspannungsverteilung

Methode	σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2
LRA	–	2422	–	–	9,18	–	0,98
ML-Methode	2355	2414	2474	7,71	10,01	12,55	0,98

Beispiel 2: Beschreibung der Daten mit mehreren Ausgleichsgeraden

In einigen Fällen lassen sich die ermittelten Bruchspannungen im WEIBULL-Diagramm

nicht mit einer einzigen Geraden beschreiben, wie in Abb. 5.22 dargestellt. Die für dieses Beispiel durch die LRA und die ML-Methode ermittelten Parameter m und σ_0 gibt Tab. 5.3 wieder. Wird, wie in diesem Fall, eine vermengte Verteilung vermutet, werden die ermittelten Daten nach der in Abschnitt 4.2.4.5 beschriebenen Vorgehensweise auf das Vorliegen vermengter Verteilungen geprüft. Es ergeben sich daraus für dieses Beispiel zwei Verteilungen mit der in Abb. 5.23 dargestellten Trennstelle. Für beide Verteilungen müssen die Ranggrößen neu bestimmt und damit die Bruchwahrscheinlichkeiten P neu festgelegt werden. In Abb. 5.24 sind die Bruchspannungsverteilungen I und II dargestellt, die zugehörigen Kennwerte befinden sich in Tab. 5.4. Die für die Verteilungen I ermittelten Parameter σ_{01} und m_1 liegen beide außerhalb des Vertrauensbereiches der für die Gesamtverteilung ermittelten Parameter σ_0 und m . Der Formparameter m_{02} der Verteilung II befindet sich innerhalb des Vertrauensbereiches, jedoch liegt die ermittelte charakteristische Bruchspannung σ_{02} deutlich unterhalb der unteren Vertrauensgrenze. Der Hypothese für das Vorliegen einer vermengten Verteilung kann damit zugestimmt werden, was durch die hohen Werte der Bestimmtheitsmaße R_1^2 und R_2^2 im Vergleich zu R^2 bestätigt wird.

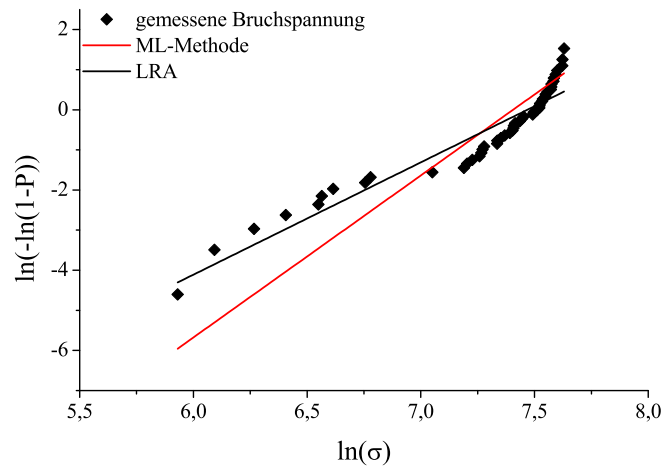


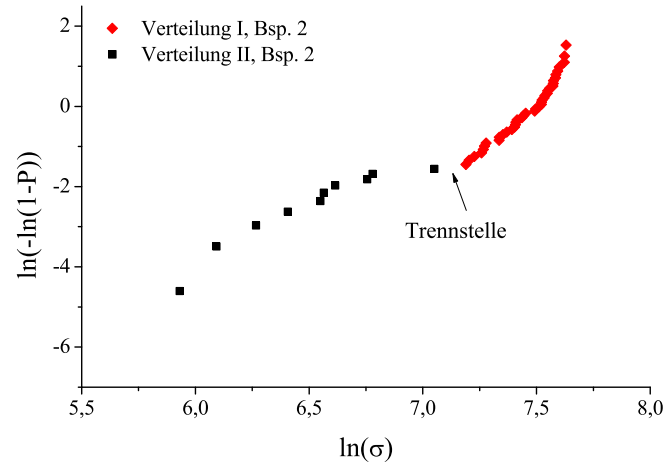
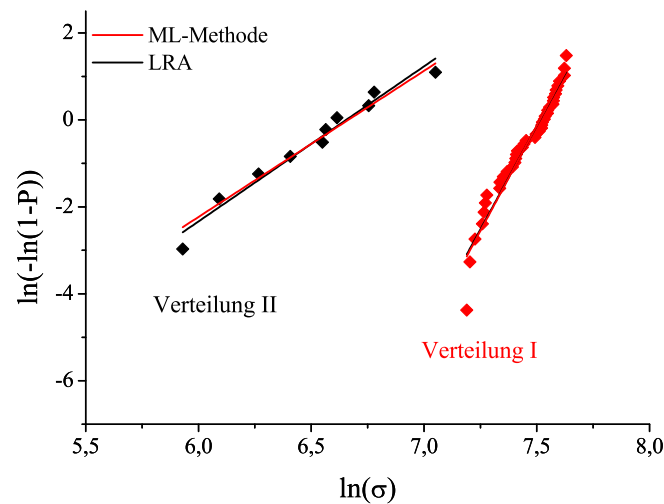
Abb. 5.22: Beispiel 2: vermengte Bruchspannungsverteilung im WEIBULL-Diagramm mit Ausgleichsgeraden nach der ML-Methode und der LRA (ungeschlichtetes IPF ARG, 5 %-NaOH, 40 °C, 2 d)

Tab. 5.3: Kennwerte der Bruchspannungsverteilung von Beispiel 2

Methode	σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2
LRA	–	1751	–	–	2,80	–	0,90
ML-Methode	1591	1691	1798	3,11	4,04	5,06	0,72

Tab. 5.4: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen I und II für Beispiel 2

Methode	Verteilung I				Verteilung II			
	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2
LRA	1835	9,52	0,95	40	777	3,57	0,97	10
ML-Methode	1835	9,69	0,95	40	778	3,36	0,97	10

**Abb. 5.23:** Beispiel 2: Trennstelle der Gesamtverteilung**Abb. 5.24:** Beispiel 2: Bruchspannungsverteilungen I und II

5.2.2 AR-Glasfilamente im Ausgangszustand

Die Bruchspannungen wurden für IPF ARG im ungeschichteten Zustand, sowie mit verschiedenen Schlichtevarianten bestimmt. Für VET ARG wurde die Bruchspannung nur im geschichteten Zustand ermittelt. Bereits das Entschichten von VET ARG durch Pyrolyse führt zu Filamentschädigungen, aus denen eine deutliche Abnahme der Bruchspannung

resultiert. Außerdem befinden sich auch nach der Pyrolyse noch Schlichtereste auf der Glasoberfläche (Bsp. in Abb. 5.45). Mit einem derart veränderten Glasfasermaterial lassen sich keine Rückschlüsse auf die wahren Bruchspannungen im ungeschlichteten Zustand ziehen. Die Kennwerte der WEIBULL-Verteilungen der untersuchten Filamente sind in Tab. 5.5 zusammengefasst.

Tab. 5.5: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen von IPF ARG ohne und mit Schichten sowie VET ARG im Ausgangszustand; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Material	Methode	σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2
IPF ARG	LRA	–	1871	–	–	5,75	–	0,95
	ML-Methode	1785	1851	1918	5,31	6,89	8,64	0,91
IPF ARG 1	LRA	–	2462	–	–	10,02	–	0,97
	ML-Methode	2402	2464	2527	7,45	9,67	12,11	0,97
IPF ARG 2	LRA	–	2767	–	–	8,70	–	0,99
	ML-Methode	2686	2758	2832	7,18	9,32	11,68	0,98
IPF ARG 7	LRA	–	2553	–	–	8,84	–	0,97
	ML-Methode	2480	2540	2601	7,97	10,35	12,97	0,95
IPF ARG 9	LRA	–	2475	–	–	9,72	–	0,99
	ML-Methode	2410	2469	2530	7,84	10,18	12,76	0,98
VET ARG	LRA	–	2634	–	–	11,53	–	0,96
	ML-Methode	2577	2640	2704	7,95	10,32	12,94	0,95

Die ins WEIBULL-Diagramm eingetragenen Bruchspannungen aller Filamente einer Stichprobe im Ausgangszustand lassen sich durch eine Ausgleichsgerade beschreiben. Die charakteristische Bruchspannung σ_0 sowie der Formparameter m von ungeschlichtetem IPF ARG liegen erwartungsgemäß deutlich unter den Kennwerten für die geschlichteten AR-Glasfasern. Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, führt das Aufbringen von Schichten zur Ausheilung eines Teils der an der Glasfaseroberfläche befindlichen Defekte. Die ungeschlichtete AR-Glasfaser weist daher eine höhere Anzahl von Oberflächendefekten auf, die das Filamentversagen begünstigen und die Bruchspannung herabsetzen. Die unterschiedliche Größe der Defekte und die damit inhomogene Filamentoberfläche lässt die Filamente über einen weiten Bereich von Bruchspannungen versagen, so dass der Formparameter m für ungeschlichtetes AR-Glas besonders niedrig ist. Der Kurvenverlauf im Diagramm für ungeschlichtetes IPF ARG (Abb. B.1, Anhang B) lässt das Vorliegen einer vermengten Verteilung vermuten. Dies konnte aber mit den in Abschnitt 4.2.4.1 vorgegebenen Kriterien nicht nachgewiesen werden.

Das Aufbringen von Schichten führt zu einer Steigerung der charakteristischen WEIBULL-Bruchspannung zwischen 30 % und 50 %. Die Formparameter aller untersuchten Filamente betragen $m \approx 10$. Der im Vergleich zur ungeschlichteten Faser höhere Wert der Steigung ist auf die Ausheilung großer Oberflächendefekte zurückzuführen, wodurch die Anzahl der zum Bruch führenden Defekte herabgesetzt wurde. Wirksam werden hauptsächlich kleinere Defekte (von ZINCK [25] und MÄDER [42] als kritische Defekte mit 100 nm angegeben),

die aus den in Abschnitt 3.2.3 genannten Gründen nicht durch die Schlichte ausheilbar sind. Die ermittelten Kennwerte geschlichteter Filamente zeigen, dass die homogenere Oberfläche zu einem Versagen in einem begrenzten Bruchspannungsbereich führt und damit zu einer geringeren Streuung.

5.2.3 Alterung in NaOH-Lösung

5.2.3.1 Ungeschlichtete AR-Glasfilamente in NaOH-Lösung

Um den Einfluss der reinen Glaskorrosion auf die Filamentbruchspannung zu untersuchen, wurde ungeschlichtetes IPF ARG verwendet. Die Filamente wurden bei 20, 40, 60 und 80 °C gelagert. Vorerst soll für diese Temperaturen die Bruchspannungsentwicklung in einem Zeitraum von bis zu 8 d betrachtet werden. Die Proben wurden möglichst tageweise der Korrosionslösung entnommen. Für die jeweiligen Lagerungsbedingungen wurden die Bruchspannungen ermittelt und anhand der WEIBULL-Verteilung die charakteristische Bruchspannung σ_0 und der Formparameter m bestimmt (siehe Abschnitt 4.2.4.1 und 5.2). Die Kennwerte für ungeschlichtetes IPF ARG im Ausgangszustand befinden sich in Tab. 5.5 (WEIBULL-Diagramm siehe Abb. B.1).

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. B.1 wieder. Die durch die LRA und ML-Methode bestimmten Kennwerte unterscheiden sich für die Verteilungen kaum. Für die nachfolgende Auswertung werden die durch die ML-Methode ermittelten Kennwerte herangezogen. Die Verteilung I zeichnet sich im Vergleich zu Verteilung II durch deutlich höhere Werte für die charakteristische Bruchspannung ($\sigma_{01} > \sigma_{02}$) und den Formparameter ($m_1 > m_2$) aus. Bis zu einem Zeitraum von 7 d ist keine signifikante Abnahme von σ_{01} feststellbar. Die Werte für σ_{02} 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 stellt die Probe 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 in Abschnitt 5.1.3 zeigen, dass bereits nach 1 d Lagerung in 5 %-NaOH eine Veränderung der Glasfaseroberfläche sichtbar ist (Abb. 5.7). Des Weiteren wurde festgestellt, dass nicht an allen Bereichen der Faser der gleiche Korrosionsfortschritt vorzufinden ist (Abb. A.13). Bereits die unbehandelte AR-Glasfaser weist im WEIBULL-Diagramm einen Bereich niedriger und höherer Bruchspannungen auf (Abb. B.1), wobei der größte Teil der Filamente bei den hohen Spannungen versagt. Wie bereits erwähnt, wurde aber für ungeschlichtetes ARG im Ausgangszustand nach den gegebenen Kriterien keine vermengte Verteilung nachgewiesen. Durch die NaOH-Behandlung tritt eine deut-

liche Trennung in zwei Bruchspannungsverteilungen ein. Es ist davon auszugehen, dass große Defekte an der Glasfaseroberfläche bevorzugt von OH^- -Ionen angegriffen werden (Abschnitt 3.5.3 und 3.5.6). Dadurch wird hauptsächlich die Bruchspannung der Filamente beeinflusst, die diese großen Defekte aufweisen, so dass sich σ_{02} verringert. Bei Filamenten mit kleinen Defekten ändert sich die Bruchspannung unter den gegebenen Alterungsbedingungen nicht, demzufolge bleiben σ_{01} und m_1 konstant. Die nach 8 d Lagerung ermittelten Bruchspannungen lassen sich durch nur eine Ausgleichsgerade beschreiben. Eine nach Abschnitt 4.2.4.5 festgelegte Trennstelle konnte nicht bestimmt werden. 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 REM-Aufnahmen (Abb. A.17) geht hervor, dass nach 8 d bereits große Bereiche der Glasfaseroberfläche vom Einsetzen der Korrosion betroffen sind. Die Bruchspannungsverteilungen aller bei einer Temperatur von 40 °C entnommenen Proben über einen Zeitraum von 8 d lassen sich ebenfalls in zwei Verteilungen auftrennen (Kennwerte siehe Tab. B.2). Die Werte für σ_{01} liegen unter den bei 20 °C bestimmten Werten und sinken im betrachteten Zeitraum von 1850 auf 1650 MPa etwas ab. Auch die Formparameter m_1 sind bei einer Temperatur von 40 °C kleiner als bei 20 °C. Sie befinden sich in einem Bereich von 7,1 – 12,4. Beide Kennwerte deuten auf ein Fortschreiten der Glaskorrosion und dem damit verbundenen Wachstum bzw. der Neubildung von Defekten hin. Für die Inhomogenität der Oberfläche ist auch die Ablösung der Korrosionsschicht aufgrund der mechanischen Einflüsse bei der Probenpräparation verantwortlich. Die REM-Untersuchungen zeigen, dass die bei 40 °C über 8 d erreichte Schichtdicke noch nicht zum selbstständigen Ablösen der Korrosionsschicht von der Faseroberfläche führt. Die für Verteilung II der jeweiligen Proben bestimmten Werte für σ_{02} werden von 1100 auf 670 MPa verringert und sind im Vergleich zu den Werten bei 20 °C kleiner. Die Formparameter steigen von $m_2 = 2,8$ nach 1 d auf $m_2 = 6,5$ nach 8 d Lagerung. Daraus lässt sich ableiten, dass ein Teil der Filamente mehrere, größere, über die gesamte Oberfläche verteilte Defekte aufweist, die einerseits zur Reduzierung der charakteristischen Bruchspannung und andererseits zum Ansteigen des Formparameters führen.

Bei einer Temperatur von 60 °C treten (mit Ausnahme der Probe nach 3 d Lagerung) keine vermengten Bruchspannungsverteilungen auf (Kennwerte siehe Tab. B.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 Veränderung der Oberfläche vollzogen hat (Abb. 5.9, Abb. A.15). Eine Aufteilung in Bruchspannungsverteilungen mit hohen (Verteilung I) und niedrigen (Verteilung II) Werten für σ_0 sowie für m aufgrund des unterschiedlichen Korrosionsfortschritts ist bei hohen Temperaturen kaum zu detektieren (hier nur bei 3 d Lagerung). Um dies zu erreichen müssten die Zeitintervalle für die Probenentnahme verkleinert werden.

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 festzustellen. Die Formparameter m bewegen sich zwischen Werten von 4,6 – 6,7. Die REM-Untersuchung der Proben ergab, 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 (Abb. A.18).

Die EDX-Untersuchungen (Abschnitt 5.1.5) 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 Bruchspannung während der Alterung ist. Der Formparameter nach 8 d Lagerung liegt mit $m = 6,7$ in der Größenordnung des Wertes für den Ausgangszustand und ist ein weiterer Hinweis darauf, dass sich unter der Korrosionsschicht eine unversehrte Oberfläche mit hauptsächlich kleinen Defekten befindet.

Es sei darauf hingewiesen, dass die lose an der Faser haftende Korrosionsschicht bei der Ermittlung des Filamentdurchmessers (Abschnitt 4.2.3) nicht durch die aufgebrachte Schwingung abgelöst wird. Das bedeutet, dass sich die Bruchspannung aus der ermittelten Bruchkraft bezogen auf den Faserquerschnitt mit Korrosionsschicht berechnet. Der Wert für die Bruchspannung wird demnach leicht unterschätzt. Wie Untersuchungen an korrodierten Basaltfasern zeigten, wird deren besonders spröde Schicht abgelöst und die Abnahme des Filamentdurchmessers ist über die gesamte Lagerungszeit nachzuvollziehen [142].

Die hohe Lagerungstemperatur von 80°C führt zu einer sehr starken Filamentschädigung (Abb. 5.10). Für die Auswertung der Bruchspannungsverteilungen wird deshalb nur ein Zeitraum von bis zu 3 d betrachtet (Kennwerte siehe Tab. B.4). Die Bruchspannungsverteilung nach 1 d in NaOH-Lösung ist eine vermengte WEIBULL-Verteilung und lässt sich in drei separate Verteilungen trennen. Aus den REM-Aufnahmen (Abb. A.16) geht hervor, dass die Glasfilamente während dieses Zeitraums bereits eine dicke Korrosionsschicht ausgebildet haben, die sich schon teilweise abgelöst hat. Der freigelegte Glaskörper zeigt bereits neue Korrosionserscheinungen. Aus den deutlichen Unterschieden für die charakteristische Bruchspannung sowie der Formparameter für die Verteilungen I bis III lässt sich ebenfalls ableiten, dass die Filamente sich nicht alle im gleichen Korrosionszustand befinden, sondern unterschiedliche Defektgrößen und -verteilungen aufweisen. Wie auch bei 60°C ist bei 80°C ein Ansteigen der Bruchspannungen hier bereits nach 2 und 3 d Lagerungsdauer festzustellen. Der Formparameter steigt innerhalb dieser Zeitspanne ebenfalls von $m = 7,6$ auf $m = 9,56$. Durch das Ablösen der Korrosionsschicht wird nicht nur die Bruchspannung erhöht, sondern auch der Formparameter, da die Filamente nun wieder eine homogenere Oberfläche aufweisen.

5.2.3.2 Korrosionsablauf in NaOH-Lösung

Die REM-Untersuchungen in Verbindung mit der Analyse der Bruchspannungsverteilungen nach der beschleunigten Alterung an ungeschliffenem AR-Glas (Abschnitt 5.1.3 und

5.2.3.1) ermöglichen eine Einteilung des Korrosionsprozesses in verschiedene Korrosionszustände. Der Korrosionsablauf ist in Abb. 5.25 schematisch dargestellt.

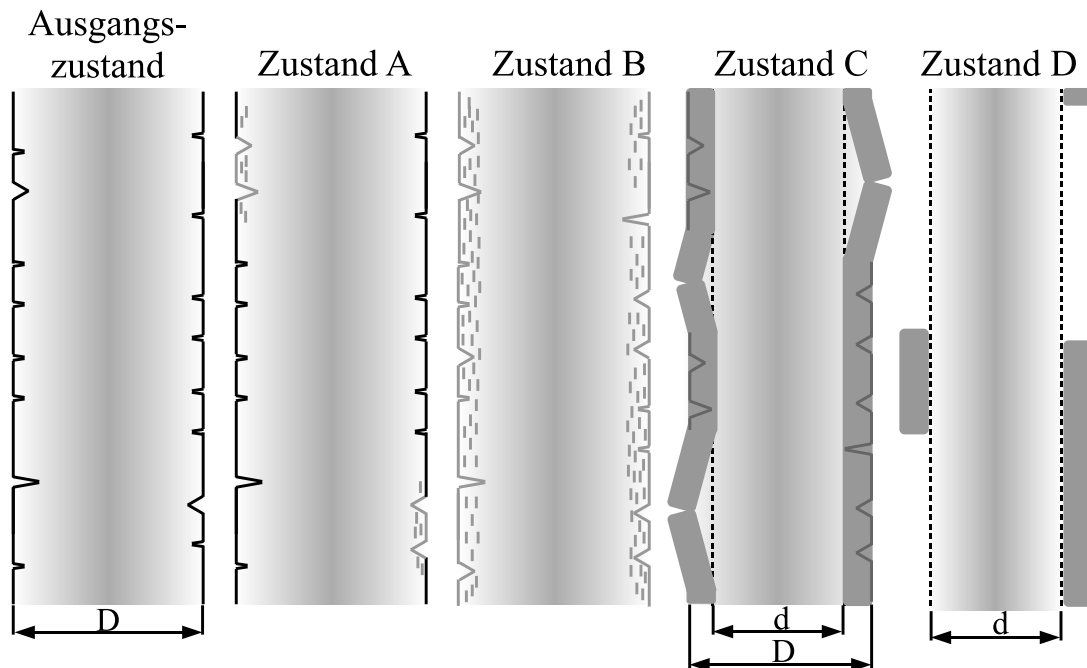


Abb. 5.25: Schematische Darstellung des Korrosionsverlaufes in NaOH-Lösung; $D > d$

Im **Ausgangszustand** weisen ungeschlichtete Filamente zahlreiche kleine und wenige große Oberflächendefekte bis zu mehreren Hundert Nanometern auf (siehe Abschnitt 3.1.4). Demzufolge versagen die meisten Filamente in Bereichen hoher Bruchspannung und einige, wenige Filamente bei geringen Bruchspannungen. Im WEIBULL-Diagramm lässt sich die Bruchspannungsverteilung durch eine Ausgleichsgerade (Abb. B.1) beschreiben. Der Filamentdurchmesser im Ausgangszustand besitzt die Größe D .

Der Angriff der OH^- -Ionen auf die Si-O-Si-Bindung (**Zustand A**) des Glasnetzwerkes nach den Reaktionsgleichungen 3.5.4 und 3.5.5 (Abschnitt 3.5.3) setzt in erster Linie an den großen Oberflächendefekten (Abschnitt 3.5.6) an vorerst wenigen Bereichen des Filamentes ein. Dies führt zu einem Wachstum sowie einer Neubildung von Defekten. Befinden sich die Filamente in **Zustand A**, so versagt ein Großteil der Filamente nach wie vor bei hohen Bruchspannungen. Die Anzahl der Filamente, die bei geringen Bruchspannungen versagen, steigt im Vergleich zum Ausgangszustand. Daher liegen im WEIBULL-Diagramm vermengte Bruchspannungsverteilungen vor. Beispiele sind die ermittelten Bruchspannungsverteilungen der Proben bei 20 °C und 40 °C bis 8 d Lagerung (Tab. B.1, Tab. B.2).

Die fortschreitende Korrosion führt dazu, dass im **Zustand B** alle Bereiche der Filamentoberfläche erfasst werden und eine dünne, ständig an Dicke zunehmende Korrosionsschicht entsteht. Die Anzahl und Größe der Oberflächendefekte nimmt dabei zu. Der Gehalt an Netzwerkwandlern (Na^+ , K^+) sowie der Gehalt des Netzwerkbildners Si nehmen an der Oberfläche stark ab. Dagegen erhöht sich der Zr-Anteil drastisch. Im WEIBULL-Diagramm sind die Bruchspannungen durch eine Ausgleichsgerade beschreibbar, deren Formparame-

ter größer wird, bis **Zustand C** erreicht ist. Die Bruchspannungsverteilungen für ungechlachtetes IPF ARG bei 60 °C bei 1 und 2 d (Tab. B.3) sind Beispiele dafür.

Im **Zustand C** weist die Korrosionsschicht eine Dicke auf, die in vielen Bereichen der Filamentoberfläche zu einem selbstständigen Ablösen vom Glaskörper führt. Für IPF ARG wurde diese Dicke anhand der REM-Untersuchungen auf 300 – 400 nm abgeschätzt. Das Ablösen resultiert aus der Volumenzunahme durch die Einlagerung von Wasser in Verbindung mit der Netzwerkauflösung. Der Glaskörper unter der Korrosionsschicht ist unversehrt und weist nur kleine Defekte auf. An einigen, wenigen Bereichen ist die Korrosionsschicht noch fest mit dem Untergrund verbunden. Die Filamente weisen also Oberflächen mit unterschiedlich beschaffenen Oberflächenbereichen auf. Dies führt zum Entstehen vermengter Bruchspannungsverteilungen, wobei der Unterschied zwischen den Werten von σ_1 , σ_2 bis σ_n besonders groß ist. Die Filamente, deren Korrosionsschicht bereits abgelöst wurde, versagen aufgrund der kleinen Defekte des darunter liegenden, unkorrodierten Glaskörpers bei höheren Bruchspannungen. Ist die korrodierte Schicht noch mit dem Untergrund verbunden, so können sich im Belastungsfall Risse, ausgehend von den großen Defekten, in den Glaskörper ausbreiten. Diese Filamente versagen bei niedrigen Bruchspannungen. Durch das Abplatzen der Schicht verringert sich der Filamentdurchmesser der Größe D auf d , wobei $D > d$ gilt. Ein Beispiel für diesen Zustand ist die Probe bei 60 °C nach 3 d Lagerung (Tab. B.3).

Im **Zustand D** besteht zwischen dem Glaskörper der Filamente und der Korrosionsschicht kein Kontakt mehr. Einige Reste der Schicht sind noch auf der Glasfaseroberfläche sichtbar, sie haften aber nur sehr lose daran. Einen Einfluss auf die Bruchspannung hat die Korrosionsschicht in diesem Zustand nicht mehr. Die Bruchspannung hat sich im Vergleich zu **Zustand C** erhöht, da die Oberfläche der Glasfilamente mit dem Durchmesser d keine Korrosionsschädigungen, sondern lediglich die für Glas typischen Defekte enthält. Beispiel hierfür ist die Probe bei 60 °C nach 8 d (Tab. B.3) sowie die Proben bei 80 °C nach 2 und 3 d Lagerung (Tab. B.4).

Je höher die Lagerungstemperatur gewählt wird, desto schneller durchlaufen die AR-Glasfilamente die einzelnen Korrosionszustände. Aus diesem Grund lassen sich die einzelnen Zustände bei niedrigen Temperaturen von 20 °C am besten beobachten, da sich so der Wechsel von einem Zustand in den nächsten über mehrere Tage vollzieht. Je höher die Temperatur, desto dichter müssen die Zeitpunkte der Probenentnahme gesetzt werden, um die Fasern in den jeweiligen, separaten Zuständen untersuchen zu können. Werden die Zeitpunkte der Probenentnahme auch bei höheren Temperaturen konstant gehalten, so befinden sich die Fasern zum Zeitpunkt der Probenentnahme häufig in einem Mischzustand. So durchlaufen die Glasfilamente bei der Lagerung von 1 d bei 80 °C nicht nur die Zustände A bis D vollständig, sondern die Glaskörper des Durchmessers d befinden sich bereits wieder im Zustand A. Der Korrosionsprozess der „neuen“ Glasoberfläche hat damit eingesetzt. Mitunter kommt es zur Überlagerung mehrerer Korrosionsschichten, die miteinander „verwachsen“ erscheinen und bei entsprechender Dicke gemeinsam abgelöst werden (Bsp. VET ARG Abb. A.20).

5.2.3.3 Geschlichtete AR-Glasfilamente in NaOH-Lösung

Aus den Untersuchungen an ungeschlichteten AR-Glasfilamenten (Abschnitt 5.2.3.1) wurde abgeleitet, dass die Alterungen für die Untersuchung des Einflusses von Schichten auf die Beständigkeit nicht bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden sollte. Die Versuche an ungeschlichtetem ARG zeigten, dass bereits bei 20 °C nach kurzer Zeit sichtbare Oberflächenveränderungen aufgrund von Glaskorrosion sichtbar wurden und höhere Temperaturen von 60 und 80 °C innerhalb des ersten Tages zu einem starken Angriff der Glasfaseroberfläche führten. Für die folgenden Untersuchungen von geschlichtetem IPF ARG wurde daher eine Temperatur von 20 °C sowie eine Lagerungsdauer von wenigen Tagen gewählt. Dadurch wird sichergestellt, dass die Reduzierung der hohen Bruchspannungen geschlichteter AR-Glasfasern auf dem Schlichteabbau und nicht auf Glaskorrosion beruht bis schließlich das Bruchspannungsniveau von ungeschlichtetem IPF ARG erreicht ist.

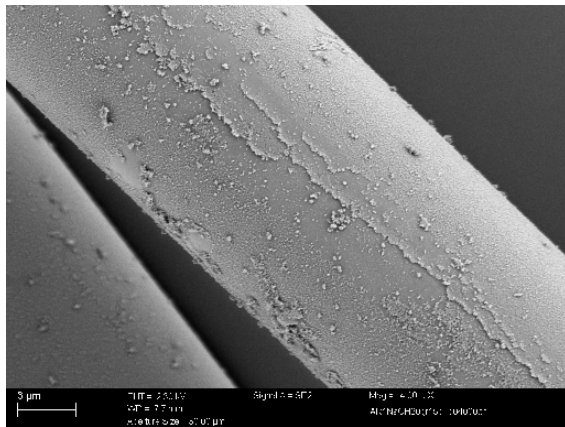


Abb. 5.26: IPF ARG 1, 5 %-NaOH-Lösung, 20 °C, 15 d; 4.000fache Vergrößerung

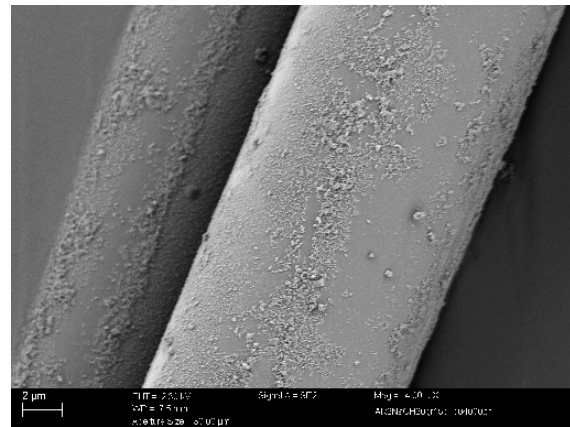


Abb. 5.27: IPF ARG 2, 5 %-NaOH-Lösung, 20 °C, 15 d; 4.000fache Vergrößerung

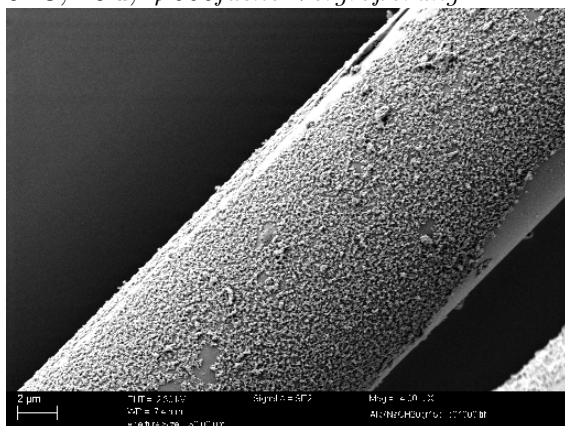


Abb. 5.28: IPF ARG 7, 5 %-NaOH-Lösung, 20 °C, 15 d; 4.000fache Vergrößerung

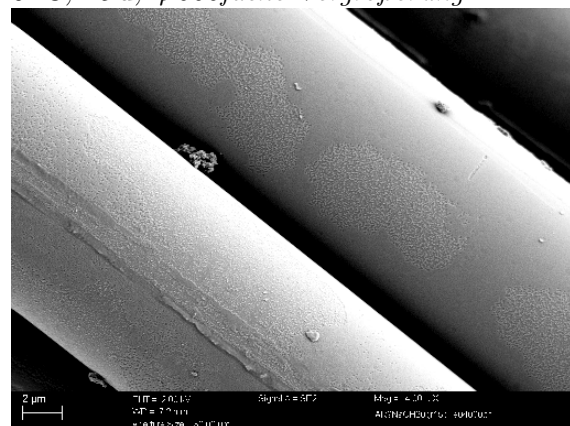


Abb. 5.29: IPF ARG 9, 5 %-NaOH-Lösung, 20 °C, 15 d; 4.000fache Vergrößerung

IPF ARG

In Tab. 5.5 sind die WEIBULL-Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für IPF ARG 1, 2, 7 und 9 im Ausgangszustand sowie in Tab. B.5 bis Tab. B.8 nach der Alterung in NaOH aufgelistet. Nach 1 d weisen, mit Ausnahme von IPF ARG 1, alle Glasfasern eine um ca. 270 MPa reduzierte Bruchspannung auf. Da Glaskorrosion als Grund dafür ausscheidet, ist der Schlichteabbau dafür verantwortlich zu machen.

Nach 7 d treten bei allen geschlichteten AR-Glasfasern vermengte Verteilungsfunktionen auf. Für IPF ARG 1, 2 und 9 ist ein Absinken der Bruchspannungen σ_{01} bis auf das Niveau von ungeschlichtetem IPF ARG festzustellen. Einige Filamente versagen sogar bei noch geringeren Bruchspannungen wie an σ_{02} nachzuvollziehen ist. Es ist demnach davon auszugehen, dass die Schutzwirkung der Schlichte auf diesen Filamenten aufgehoben wurde und vereinzelt bereits Glaskorrosion eingesetzt hat. Eine Ausnahme bilden die Filamente mit Schlichte 7, die chemisch Schlichte 1 entspricht, aber zusätzlich SiO_2 -Partikel beinhaltet. Hier zeigt sich nur eine leichte Abnahme von σ_{01} in Bezug auf den Ausgangswert. Lediglich die Werte für σ_{02} sind auf das Niveau der ungeschlichteten Faser abgesunken, wobei Verteilung II auf wenigen Bruchspannungswerten basiert. Daraus kann geschlossen werden, dass der größte Teil der Filamente noch eine intakte und geschlichtete Oberfläche aufweist. Nach 10 d in NaOH-Lösung bleibt die beschriebene Situation bestehen.

Die Proben nach 15 d weisen, mit Ausnahme von IPF ARG 2, nach wie vor vermengte Verteilungsfunktionen auf. Die Filamente des Typs IPF ARG 2 versagen bei der geringsten Bruchspannung von $\sigma_0 \approx 1480$ MPa. Der hohe Wert des Formparameters mit $m = 34,0$ im Vergleich zu ungeschlichtetem Material mit $m = 6,9$ zeigt, dass die Defekte einer bestimmten Größe sehr homogen über der Filamentoberfläche verteilt sind, was zu Bruchspannungen mit geringer Streuung führt. Das lässt vermuten, dass Reste der Schlichte noch eine Wirkung auf Größe und Verteilung der Oberflächendefekte haben. Filamente mit Schlichte 1 versagen in einem ähnlichen Bruchspannungsbereich wie IPF ARG 2, weisen aber eine vermengte Verteilungsfunktion auf, wobei sich die Werte von σ_{01} und m_{01} kaum von σ_0 und m von IPF ARG 2 unterscheiden. Die Schlichte 2 weist im Gegensatz zu Schlichte 1 nicht nur PTMO, sondern auch einen Anteil $\gamma - APS$ auf (Erklärung zu den verwendeten Silanen in Abschnitt 4.1.2). Wie aus den Messergebnissen und den REM-Untersuchungen (Abb. 5.26, 5.27) hervorgeht, führt dies aber nicht zu einer Veränderung der chemischen Beständigkeit in NaOH-Lösung. Beide Filamentoberflächen zeigen eine mehr oder weniger gleichmäßig korrodierte Oberfläche, die optisch keine Unterschiede aufweist. In Schlichte 9 wurde PTMO komplett gegen $\gamma - APS$ ausgetauscht. Die WEIBULL-Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen zeigen, dass dadurch eine leichte Erhöhung der Werte für σ_{01} und σ_{02} im Vergleich zu Schlichte 1 erreicht wurde. Wie Abb. 5.29 zeigt, hat im Vergleich zu den Schichten 1 und 2 noch keine flächendeckende Korrosion eingesetzt. Lediglich an einigen Bereichen der Filamente zeigen sich erste Veränderungen aufgrund des alkalischen Angriffs.

Filamente mit Schlichte 7 zeigen auch nach 15 d noch sehr hohe Bruchspannungen von $\sigma_{01} \approx 2250$ MPa bzw. $\sigma_{02} \approx 1760$ MPa. Allerdings versagt nun ein größerer Anteil der Filamente bei niedrigeren Bruchspannungen. In Abb. 5.28 ist die stark aufgeraute Fila-

mentoberfläche sichtbar. Die Aufrauung ist allerdings nicht auf den Angriff des SiO_2 -Netzwerkes der Glasfaser, sondern auf die Zersetzung der SiO_2 -Partikel in der Schlichte zurückzuführen. Wie in Arbeiten von PAUL [6] berichtet wurde, ist SiO_2 bei pH-Werten > 9 instabil. Die mit SiO_2 -Partikeln ausgerüstete Schlichte wirkt als Opferschicht und verhindert damit vorerst den chemischen Angriff auf die Glasfaseroberfläche.

VET ARG

Die WEIBULL-Kennwerte für VET ARG befinden sich in den Tab. B.9 bis B.12. Bei 20°C zeigt sich nach 1 d Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung noch keine Veränderung der Kennwerte. Bereits am zweiten Tag sowie in den nachfolgenden Tagen nimmt σ_0 ab, was schließlich zu einem Absinken von σ_0 von 2640 auf 1910 MPa nach 7 Lagerungstagen führt. Nach 3, 5 sowie 6 d treten vermengte Verteilungsfunktionen auf. Mit der Lagerungszeit nehmen die Werte der Formparameter zu, was ebenfalls ein Hinweis auf eine Veränderung der Filamentoberfläche ist. Anhand der REM-Untersuchungen lassen sich jedoch noch keine sichtbaren Veränderungen der Oberfläche erkennen, so dass eine Abnahme der Bruchspannung aufgrund von Degradationsprozessen der Schlichte vermutet wird.

Eine Temperaturerhöhung auf 40°C führt bereits innerhalb des ersten Lagerungstages zu einer deutlichen Abnahme von σ_0 um ≈ 700 MPa. Auch die an den folgenden Tagen entnommenen Proben besitzen stetig kleiner werdende Bruchspannungen, was schließlich zu einem Wert von $\sigma_0 = 1030$ MPa nach dem 8. Lagerungstag führt. Die Formparameter sind in Bezug auf den Ausgangswert deutlich erhöht und bewegen sich zwischen $m = 11,98 - 28,09$. Vermengte WEIBULL-Verteilungsfunktionen wurden für keine der Proben nachgewiesen. Die Kennwerte lassen auf eine starke Veränderung der Filamentoberfläche schließen, welche durch REM-Aufnahmen bestätigt wurde. In Abb. 5.30 ist eine Korrosionsschicht von wenigen Nanometern Dicke zu erkennen.

Bei 60°C sowie 80°C findet nach 1 d Lagerung eine dramatische Reduzierung der Bruchspannung um ≈ 1700 MPa bzw. ≈ 1900 MPa statt. Die Abnahme der Bruchspannung ist so stark, dass viele Filamente allein durch das Anbringen des Vorspanngewichts (siehe dazu Abschnitt 4.2.3) versagen. Daher wurden der Ermittlung der Kennwerte in den Tab. B.11 sowie B.12 lediglich 10 Messwerte zugrunde gelegt. Die so ermittelten WEIBULL-Kennwerte sind daher nur als Anhaltswerte zu betrachten. Die wahren Werte für σ_0 und m werden durch die gezielte Auswahl von prüfbareren Filamenten überschätzt. Die REM-Aufnahmen zeigen (Abb. 5.31 und 5.32), dass sich an den Filamentoberflächen korrosionsbedingte Vertiefungen entlang der Faserachse ausbilden, die teilweise zu einer Art Längsriss zusammenwachsen. Um einen Eindruck über die Tiefe dieser korrosionsbedingten Schädigung zu erhalten, wurden zusätzlich die Bruchflächen von Filamenten untersucht. Wie aus Abb. 5.32 hervorgeht, bildet sich eine gleichmäßige Korrosionsschicht um die Faser, die allerdings in diesem Zustand noch nicht abplatzt. Lediglich ein Aufreißen entlang der Faserachse ist zu beobachten. Es ist davon auszugehen, dass es zu einer Volumenzunahme der Korrosionsschicht kommt, bedingt durch das Eindringen von Wassermolekülen [73]. Die Verlängerung der Lagerungszeit auf 28 d bei einer Temperatur von 80°C führt schließlich zum Ablösen der Schicht, die unter diesen Bedingungen auf $\approx 2\mu\text{m}$

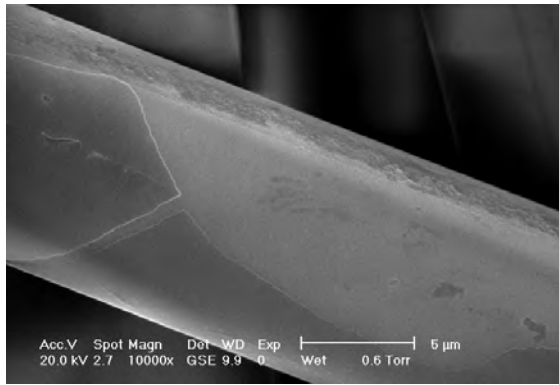


Abb. 5.30: VET ARG, 5%-NaOH-Lösung, 40°C, 28 d; 4.000fache Vergrößerung

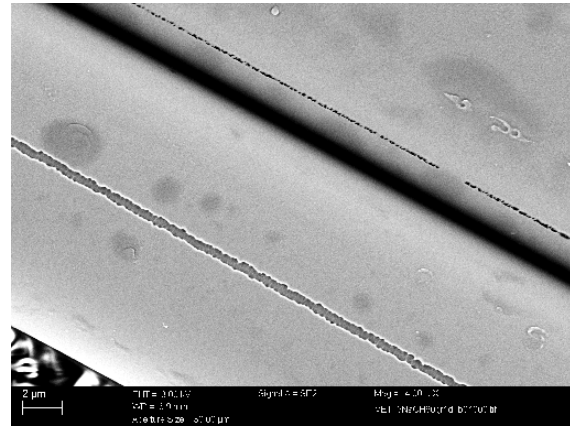


Abb. 5.31: VET ARG, 5%-NaOH-Lösung, 60°C, 1 d; 4.000fache Vergrößerung

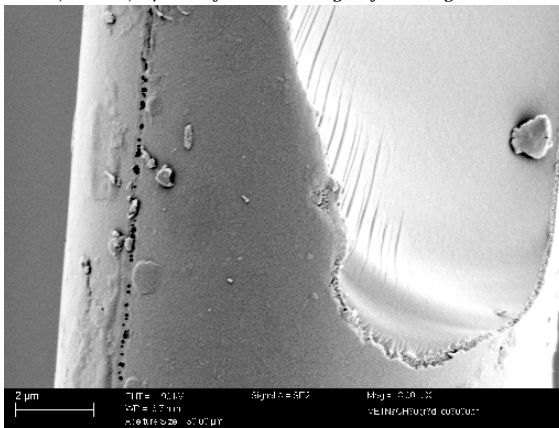


Abb. 5.32: VET ARG, Bruchfläche, 5%-NaOH-Lösung, 80°C, 3 d; 8.000fache Vergrößerung

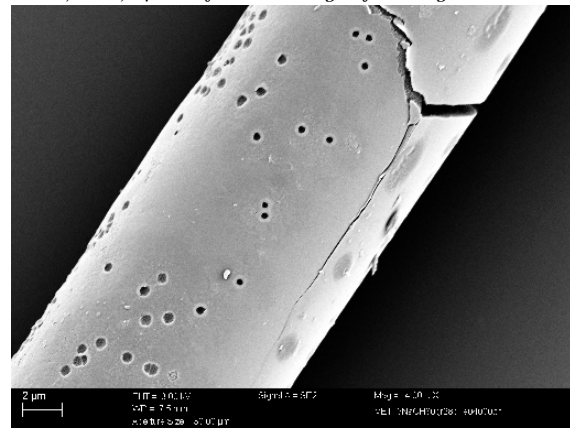


Abb. 5.33: VET ARG, 5%-NaOH-Lösung, 80°C, 28 d; 4.000fache Vergrößerung

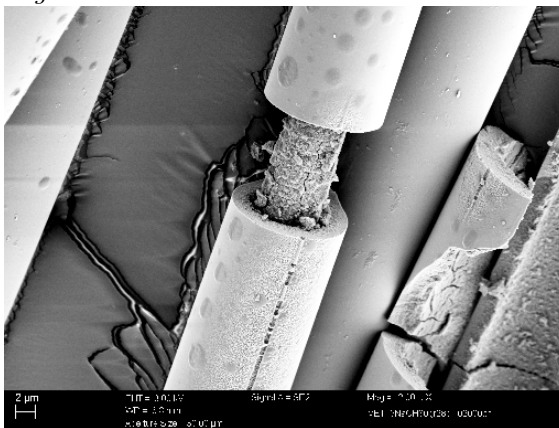


Abb. 5.34: VET ARG, 5%-NaOH-Lösung, 80°C, 28 d; 2.000fache Vergrößerung

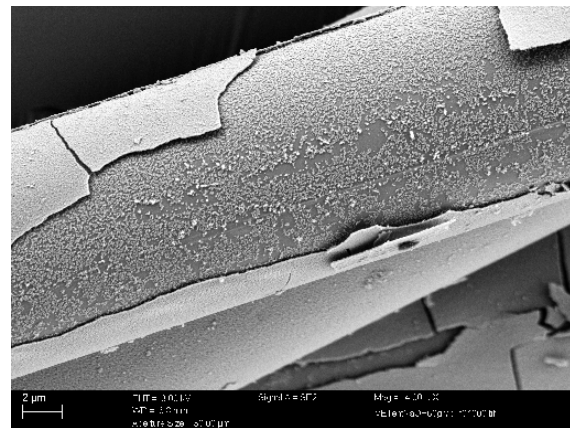


Abb. 5.35: VET ARG entschlichtet, Lagerung in 5 % NaOH-Lösung, 60°C, 7 d, 4.000fache Vergrößerung

Dicke angewachsen ist (Abb. 5.34). Der Faserkern ist bereits stark korrodiert. Neben Rissen entlang der Faserachse, zeigen sich nun auch Risse quer dazu. Es existieren jedoch noch zahlreiche Filamente, an denen kaum äußerliche Veränderungen sichtbar sind. Ohne

das Wissen über die möglichen Korrosionserscheinungen in Zusammenhang mit der Abnahme der Bruchspannungen würde das alleinige Auswerten der REM-Aufnahmen von Faseroberflächen leicht zu Fehlinterpretationen führen.

Mitunter treten nach den extremen Lagerungen an der Faseroberfläche auch lochförmige Vertiefungen auf (Abb. 5.33), wie sie sonst, in kleinerer Form, nur bei der Lagerung in Zementlösung vorgefunden wurden. Es wird vermutet, dass VET ARG mit einer Schlichte ausgerüstet ist, die sich in NaOH-Lösung nur schwer löst und deshalb eine ähnliche Wirkungsweise besitzt, wie die sich in Zementlösung bildende Ca-Si-Schicht (Abschnitt 5.2.4.2). Dadurch werden ähnliche Korrosionsphänomene wie in Zementlösung hervorgerufen, jedoch bleibt die Ausbildung einer Schicht das typische Korrosionsmerkmal. Die Schlichte verhindert lediglich das schalenartige Ablösen der Korrosionsschichten wie es bei IPF ARG beobachtet wurde. Ein Ansteigen der Bruchspannung, wie bei IPF ARG findet daher nicht statt. Auch bei den niedrigen Temperaturen von 20 und 40 °C entsteht diese Schicht mit entsprechend geringerer Dicke und ist neben dem Schlichteabbau für die Abnahme der Bruchspannungen verantwortlich. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich auch der Grund für das Fehlen von vermengten Bruchspannungsverteilungen. Da sich die Korrosionsschicht nicht ablöst und sich überall mit gleicher Dicke ausbildet, besitzt die gesamte Filamentoberfläche eine homogene Struktur.

Um sicherzustellen, dass die Schlichtezusammensetzung und nicht die chemische Zusammensetzung des Glases für das verzögerte Abplatzen der Korrosionsschicht ausschlaggebend ist, wurde die Schlichte durch Pyrolyse bei 600 °C über 1 h entfernt. Anschließend wurde entschlichtetes VET ARG bei 60 °C in 5 %-NaOH-Lösung über 7 d gelagert. Wie aus Abb. 5.35 hervorgeht, bilden sich an entschlichtetem VET ARG dünne, ablösende Schalen. Der darunter befindliche Glaskörper zeigt bereits erneute, korrosionsbedingte Veränderungen. Diese Zustände entsprechen denen in Abschnitt 5.1.3 und 5.2.3.2 beschriebenen Korrosionszuständen, die an ungeschlichtetem IPF ARG sowie Gläsern anderer chemischer Zusammensetzung nachgewiesen wurden.

5.2.3.4 Zusammenfassung

Ungeschlichtete AR-Glasfasern in NaOH-Lösung:

- die Auswertung der Bruchspannungsverteilungen mittels WEIBULL-Verteilungsfunktion ist eine geeignete Methode zur indirekten Identifikation der Veränderung der Filamentoberflächen
- die Auswirkungen der bei REM-Untersuchungen festgestellten Korrosionsmerkmale auf die Bruchspannung der Filamente können anhand der WEIBULL-Kennwerte beurteilt werden
- ungeschlichtete AR-Glasfilamente weisen im Ausgangszustand größere Defekte auf als geschlichtete Filamente
- im Ausgangszustand sind die Bruchspannungsverteilungen der ungeschlichteten sowie geschlichteten AR-Glasfilamente mit einer Ausgleichsgeraden beschreibbar

- durch die NaOH-Behandlung kommt es zur Glaskorrosion an den Filamentoberflächen, wodurch es zum Wachstum/zur Neubildung von Defekten kommt; dies führt zum Auftreten vermengter Bruchspannungsverteilungen
- die Berechnung der Ausgleichsgeraden mittels ML-Methode ist für Bruchspannungsverteilungen geeignet, die keine vermengte Verteilung vermuten lassen; treten vermengte Verteilungen mit entsprechenden Abweichungen vom linearen Kurvenverlauf auf, so führt die ML-Methode im Vergleich zur LRA zu einem niedrigeren Wert für R^2 für die Gesamtverteilung; demzufolge wird das Kriterium der höheren Werte für R_n^2 der Einzelverteilungen häufiger erfüllt
- durch das Ablösen der in NaOH-Lösung gebildeten Korrosionsschicht wird eine unversehrte Glasfaseroberfläche freigelegt, wodurch die Bruchspannung wieder ansteigt
- die AR-Glasfasern durchlaufen einen Korrosionszyklus, dessen einzelne Korrosionsstadien bei niedrigen Lagerungstemperaturen (20/40 °C) erfassbar sind; nach dem Ablösen der Korrosionsschicht beginnt ein neuer Korrosionszyklus

Geschlichtete AR-Glasfasern in NaOH-Lösung:

- die abgeleiteten Alterungsbedingungen (5 %-NaOH-Lösung bei 20 °C bis zu 15 d) sind zur Beurteilung der Beständigkeit der Schichten auf IPF ARG geeignet
- die Schichten 1 (PTMO) und 2 (PTMO + γ -APS) zeigten die geringste Beständigkeit; Schichte 9 (γ -APS) erwies sich im Vergleich dazu, aufgrund des Silanaustausches, als resistenter
- Schichte 7 (PTMO+ SiO_2 -Partikel) bildet eine Opferschicht an der Glasfaseroberfläche, bei der sich die SiO_2 -Partikel auflösen und die Glasfaseroberfläche vorerst nicht angegriffen wird
- auch an der Filamentoberfläche von VET ARG bildet sich eine Korrosionsschicht aus, deren Ablösen jedoch durch die Schichte verhindert wird
- bei REM-Untersuchungen von VET ARG wurden mitunter an der Faseroberfläche kaum sichtbare Veränderungen festgestellt, obwohl die Lagerungsbedingungen eine starke Korrosion erwarten ließen; erst bei der Präparation von Probenquerschnitten oder Bruchflächen waren die Korrosionsschichten sichtbar
- das Korrosionsverhalten von entschlichtetem VET ARG entspricht dem von ungeschlichtetem IPF ARG in NaOH-Lösung

5.2.4 Alterung in Zementlösung

5.2.4.1 Ungeschlichtete AR-Glasfilamente in Zementlösung

Der Einfluss der Zementlösung auf die Bruchspannungen von AR-Glasfasern wurde wie auch für NaOH-Lösung (Abschnitt 5.2.3.1) an ungeschlichtetem IPF ARG untersucht, um korrosionshemmende Einflüsse der Schichte vorerst auszuschließen. Die Lagerungstemperaturen von 20, 40, 60 und 80 °C blieben unverändert, jedoch wurde die Lagerungszeit

auf 36 d erhöht, da der pH-Wert der Zementlösung niedriger ist (Abschnitt 4.2.1.3). In Tab. B.13 sind die WEIBULL-Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen bei 20 °C Lagerungstemperatur aufgelistet. Ausgehend vom Ausgangszustand mit dem Formparameter $m = 6,9$ zeigt sich nach 1 d eine Abnahme auf $m = 3,9$. Die charakteristische Bruchspannung σ_0 verändert sich hingegen nicht. Nach dem zweiten Lagerungstag sinkt σ_0 von 1870 auf 1640 MPa geringfügig ab, dagegen zeigt sich eine Erhöhung von m auf einen Wert von 9,2. Die Kennwerte der nachfolgenden Proben bewegen sich innerhalb des Vertrauensbereiches der Ausgangskennwerte. Auch nach einer Lagerungszeit von 36 d haben sich σ_0 und m kaum verändert. Vermengte Verteilungsfunktionen gemäß den in Abschnitt 4.2.4.5 festgelegten Kriterien existieren nicht. Die Auswertung nach der ML-Methode sowie LRA führen zu hohen Werten für das Bestimmtheitsmaß R^2 . Die REM-Aufnahmen ließen keine sichtbaren Veränderungen an der Filamentoberfläche erkennen. An einigen Bereichen sind Aufwachsungen von Calcit-Kristallen aufzufinden (Abb. A.19). Die Ergebnisse zeigen, dass Calcit-Kristalle einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Bruchspannung der Glasfilamente haben. Wie von OKA et al. und BAUER (Abschnitt 3.5.4) sowie YILMAZ et al. (Abschnitt 3.6.3) nachgewiesen wurde, bildet sich in Ca-haltigen Lösungen eine schwer lösliche Ca-Si-Schicht an der Filamentoberfläche, die auch hier als Grund für die intakte Oberfläche gesehen wird.

Bei einer Temperatur von 40 °C ist ebenfalls keine Abnahme von σ_0 und m , jedoch ein hohes Streuen der Werte feststellbar (Tab. B.14). Im Unterschied zu 20 °C liegen am ersten sowie am 3.-6. Lagerungstag vermengte WEIBULL-Verteilungsfunktion vor. Das Auftreten von vermengten Verteilungen ist unmittelbar mit der Veränderung von Defektgrößen und deren Verteilungen auf der Filamentoberfläche verbunden. Obwohl bei den REM-Untersuchungen keine Veränderungen der Oberfläche sichtbar wurden, ist davon auszugehen, dass eine Schädigung am Glas stattgefunden hat. Die unterschiedlichen Werte für σ_{01} im Bereich von 1730–2150 MPa im Vergleich zu σ_{02} im Bereich von 950–1460 MPa zeigen, dass die Filamente verschiedenen Schädigungsstadien unterliegen. Warum nach 7, 8 und 36 d keine vermengten Verteilungen vorliegen, konnte nicht geklärt werden. Möglicherweise basiert die Schädigung nicht auf Korrosion, sondern auf dem erschweren Vereinzeln der Filamente aufgrund der Kristallbildung. Wie die Abb. 5.36, 5.37 zeigen, wachsen über den Lagerungszeitraum mitunter sehr große Portlandite, die mehrere Filamente in sich einschließen. Beim Separieren der Filamente werden die Portlandite zerstört. Es ist davon auszugehen, dass es dabei auch zu Schädigungen an den Filamenten kommt.

Die Erhöhung der Lagerungstemperatur auf 60 °C führt innerhalb der ersten beiden Lagerungstage nicht zu einer Veränderung der Bruchspannungsverteilungen (Tab. B.14). Am 3. und 5. Lagerungstag treten vermengte Verteilungen auf, deren Kennwerte sich in die Bereiche der bei 40 °C nachgewiesenen Verteilungen einordnen lassen. Die am 7. Tag entnommenen Proben zeigen eine geringe Abnahme der WEIBULL-Kennwerte. Am 8. Tag liegt wiederum eine vermengte Verteilung vor, wobei σ_{01} mit 1610 MPa und σ_{02} mit 900 MPa niedriger sind als bei den vorherigen Proben. Nach 36 d Lagerung ist σ_0 auf 770 MPa drastisch abgesunken. Die Filamente weisen eine starke Schädigung durch die Ausbildung von Löchern an der Oberfläche auf und brechen bereits leicht durch bloßes

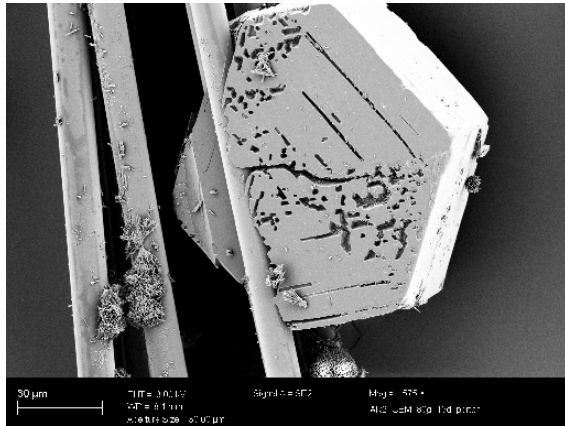


Abb. 5.36: An der Filamentoberfläche aufgewachsener Portlandit; 600fache Vergrößerung

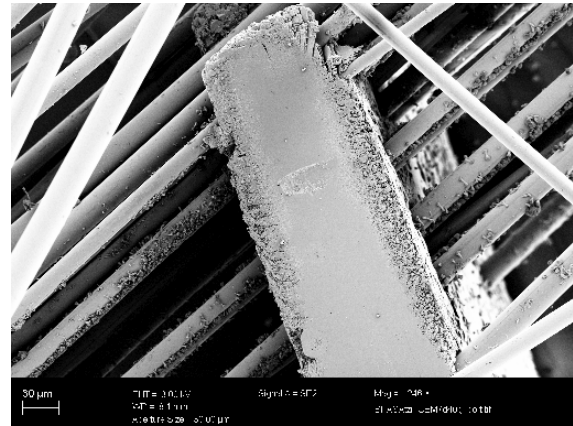


Abb. 5.37: Seitliche Ansicht eines Portlandits, der mehrere Filamente in sich einschließt; 250fache Vergrößerung

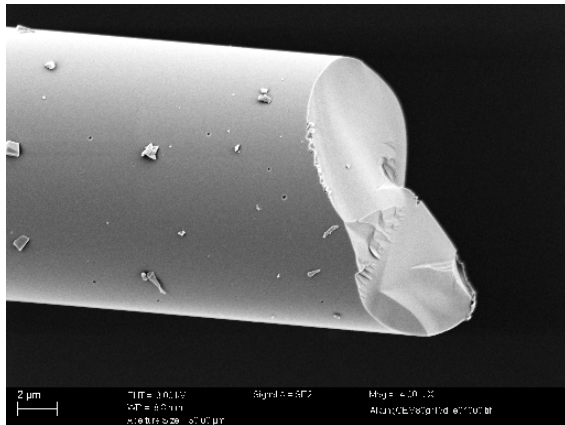


Abb. 5.38: Bruchfläche, ungeschlichtetes IPF ARG, Zementlösung, 80 °C, 8 d, 4.000fache Vergrößerung

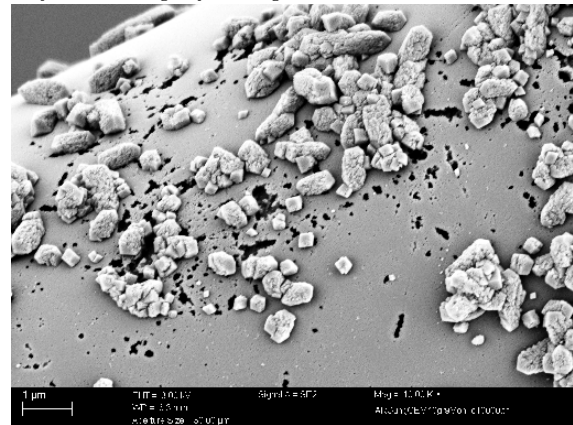


Abb. 5.39: Ungeschlichtetes IPF ARG, Zementlösung, 40 °C, 270 d; 10.000fache Vergrößerung

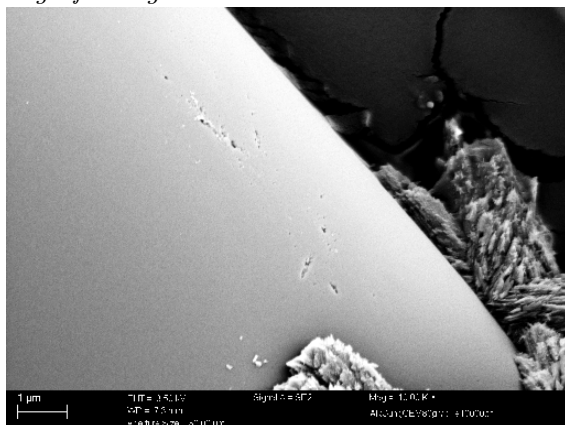


Abb. 5.40: Ungeschlichtetes IPF ARG, Zementlösung, 80 °C, 7 d: erste sichtbare Schädigungen durch Glaskorrosion; 10.000fache Vergrößerung

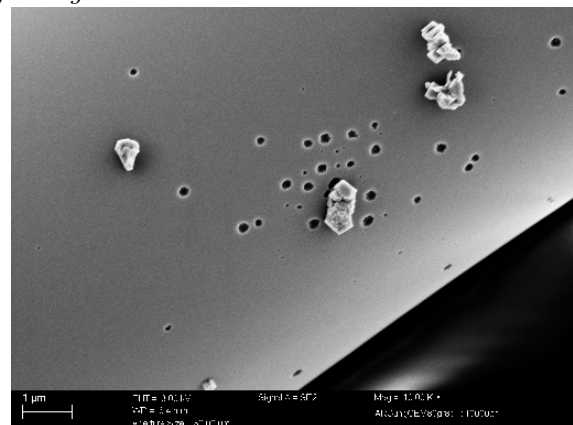


Abb. 5.41: Ungeschlichtetes IPF ARG, Zementlösung, 80 °C, 8 d; 10.000fache Vergrößerung

Berühren.

Bei 80 °C weisen die Filamente bis zum 6. Lagerungstag keine vermengten Bruchspannungsverteilungen auf (Tab. B.15). Im Vergleich zu den niedrigeren Lagerungstemperaturen ist nun innerhalb der ersten 5 d eine deutliche Abnahme von σ_0 feststellbar. Die Werte der Formparameter m bewegen sich meist im Vertrauensintervall des Ausgangsmaterials und lassen keine deutliche Veränderung erkennen. Am 7. Tag tritt eine vermengte Verteilung auf, die sich auf die Ausbildung sichtbarer Oberflächenschädigungen zurückführen lässt (Abb. 5.40). Die Vertiefungen besitzen noch nicht die typische Lochform, tragen aber offenbar schon deutlich zur Abnahme der Bruchspannung bei. Besonders häufig sind diese ersten Schädigungen in der Nähe von Kristallen aufzufinden. Untersuchungen von YILMAZ (Abschnitt 3.6.3) ergaben, dass in der Umgebung von Kristallen Bedingungen herrschen, die die Auslaugung der Oberfläche und die Schädigung durch Kerbangriffe begünstigen. Bereits am 8. Lagerungstag haben sich ausgeprägte Löcher gebildet, die über die gesamte Filamentoberfläche verteilt sind (Abb. 5.41). Es liegt eine vermengte Bruchspannungsverteilung vor, wobei σ_{01} und σ_{02} mit 950 MPa bzw. 460 MPa sehr niedrig sind. Die Lagerungszeit wurde für 80 °C auf 15 d reduziert, da zu diesem Zeitpunkt bereits eine starke Abnahme der Bruchspannung mit $\sigma_0 = 700$ MPa vorliegt. Der Formparameter mit $m = 9,5$ weist auf eine homogene Verteilung der Schädigungen entlang der Filamentoberfläche hin.

An den Filamenten mit ausgeprägter Lochbildung bei 80 °C nach 8 d wurde die Bruchfläche am REM untersucht, um ausschließen zu können, dass sich eine Korrosionsschicht wie nach der Behandlung mit NaOH-Lösung ausbildet (Abb. 5.38). Dabei konnte eindeutig geklärt werden, dass die Abnahme der Bruchspannungen allein auf der Lochbildung beruht und nicht auf einer unter der Oberfläche befindlichen Korrosionsschicht. Um sicherzustellen, dass die Ausbildung der typischen Korrosionserscheinungen in Zementlösung nicht allein durch die Temperaturerhöhung hervorgerufen werden, sondern auch bei niedrigeren Temperaturen auftreten, wurden die ungeschlichteten AR-Glasfilamente über einen Zeitraum von 270 d bei 40 °C gelagert. Wie aus Abb. 5.39 hervorgeht, haben sich Löcher ausgebildet, wobei benachbarte Löcher unter diesen Bedingungen bereits „zusammengewachsen“ sind und sich damit größere Vertiefungen bilden. Eine Messung der Bruchspannung ist in diesem Korrosionsstadium nicht mehr möglich.

5.2.4.2 Korrosionszustände in Zementlösung

Durch die ausführlichen REM-Untersuchungen sowie der Analyse der Bruchspannungsverteilungen von ungeschlichtetem AR-Glas nach beschleunigter Alterung in Zementlösung (Abschnitt 5.1.4 und 5.2.4.1) ist eine Einteilung des Korrosionsprozesses in verschiedene Korrosionszustände möglich. Der Korrosionsablauf ist in Abb. 5.42 schematisch dargestellt. Im **Ausgangszustand** weisen ungeschlichtete Filamente zahlreiche kleine und wenige große Oberflächendefekte auf. Demzufolge versagen die meisten Filamente in Bereichen hoher Bruchspannung und einige, wenige Filamente bei geringen Bruchspannungen (WEIBULL-Diagramm in Abb. B.1). Der Filamentdurchmesser im Ausgangszustand besitzt die Größe D . Der **Zustand A** zeichnet sich durch die Ausbildung einer schwerlös-

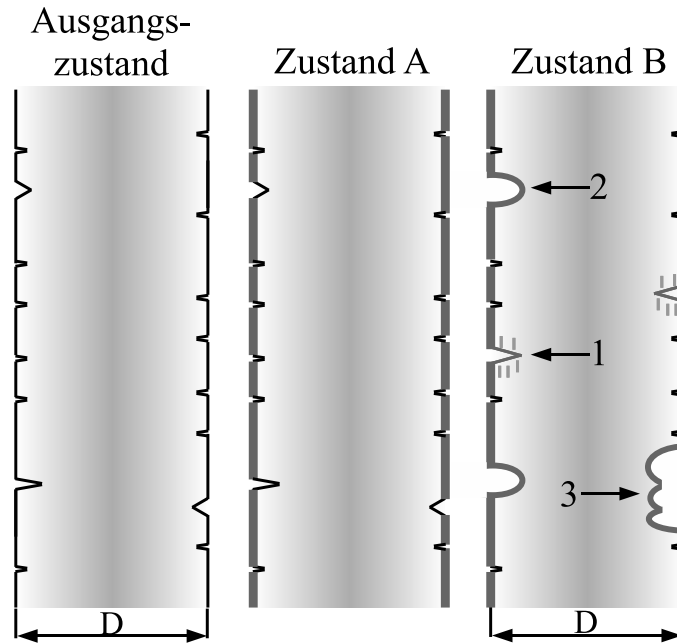


Abb. 5.42: Schematische Darstellung des Korrosionsverlaufes in Zementlösung; $D = \text{const.}$

lichen Ca-Si-Schicht aus, wie sich von verschiedenen Autoren nachgewiesen wurde (Abschnitt 3.5.4). Die Bruchspannungsverteilungen der Proben bei 20 °C Lagerungstemperatur weisen keine vermengten Verteilungen auf, die Werte des Bestimmtheitsmaßes R^2 sind für die Versuchsreihe besonders hoch. Obwohl der Formparameter m sich nicht erhöht, weisen die besonders hohen R^2 -Werte, sowie das Fehlen vermengter Verteilungen, auf das Vorhandensein von nur einem Defektyp hin. Es wird vermutet, dass die Ca-Si-Schicht an der Filamentoberfläche zur Ausbildung „einheitlicher“ Defekte an der Oberfläche führt. Es findet keine Abnahme der Bruchspannung statt.

In **Zustand B** sind alle bei REM-Untersuchungen beobachteten Korrosionsmerkmale zusammengefasst dargestellt, die zur Reduzierung der Bruchspannung führen. Der Schädigungstyp 1 entspricht der in Abb. 5.40 dargestellten, ersten nachweisbaren Form des chemischen Angriffs. Es wird davon ausgegangen, dass an besonders großen Oberflächendefekten zuerst der alkalische Angriff durch die Aufspaltung der Si-O-Si-Verbindungen des Glasnetzwerkes einsetzt. Auch von BUTLER [7] werden große Oberflächendefekte als Startpunkt für den chemischen Angriff genannt. Der fortschreitende Glasangriff führt zu einer Ausweitung des Defekts bis zur Ausbildung der Lochform des Schädigungstyps 2, die nach der Alterung bei 80 °C nach 8 d nachgewiesen wurde (Abb. 5.41). Beide Schädigungsformen führen zur Ausbildung vermengter Bruchspannungsverteilungen. Das Zusammenwachsen von Löchern zu weiträumigen Vertiefungen entspricht dem Schädigungstyp 3. Messungen zur Ermittlung der Bruchspannung sind nicht mehr möglich.

Eine Verringerung des Filamentdurchmessers D , wie sie in NaOH-Lösung auftritt (Abschnitt 5.2.3.2), findet in Zementlösung nicht statt. In beiden Korrosionslösungen wird bei 80 °C nach wenigen Tagen ein Zustand erreicht, in dem sich die Bruchspannung der Filamente nicht mehr prüfen lässt. Der Verlauf der Bruchspannungsabnahme unterscheidet

sich aber für beide Korrosionsmechanismen. In NaOH-Lösung findet eine stetige Abnahme der Bruchspannungen statt, die durch das Ablösen der Korrosionsschicht zu kurzzeitigen Erhöhungen der Bruchspannung führt. In Zementlösung dagegen wird durch die Ca-Si-Schicht eine Barriere gegen den alkalischen Angriff gebildet, so dass die Bruchspannung über einen weiten Temperaturbereich nicht absinkt. Erst wenn diese Schutzschicht an einigen Stellen durchbrochen wird, nimmt die Bruchspannung schlagartig ab.

5.2.4.3 Geschichtete AR-Glasfilamente in Zementlösung

IPF ARG

Aus den vorangegangenen Alterungsversuchen an ungeschichtetem IPF ARG wurde eine Temperatur von 40 °C als günstig für die Alterung geschichteter Filamente abgeleitet, da dabei ein Auftreten von Glaskorrosion über einen weiten Zeitraum (mindestens 36 d bei ungeschichtetem IPF ARG) ausgeschlossen werden kann. Die WEIBULL-Kennwerte für IPF ARG 1, 2, 7 und 9 sind den Tab. B.17 bis B.20 zu entnehmen. Innerhalb des betrachteten Zeitraums von 28 d führt die Alterung bei allen Schlichtevarianten zur Abnahme der Bruchspannung auf das Niveau des ungeschichteten IPF ARG. In einzelnen Fällen treten vermengte Verteilungsfunktionen auf, deren Ursache in der erschwerten Vereinzelung der Filamente aufgrund von Kristallaufwachsungen gesehen wird (Abb. 5.36, 5.37). Dabei kann es zu Vorschädigungen am Filament kommen, die zum Versagen bei geringeren Bruchspannungen führen. Die Abnahme der Bruchspannungen über der Zeit verläuft für die Schichten 1, 2 und 9 ähnlich, so dass keine Unterschiede basierend auf der Schlichtezusammensetzung festzustellen sind. IPF ARG 7 besitzt die niedrigste Bruchspannung von $\sigma_0 = 1550$ MPa nach 28 d und liegt damit unter dem Wert von ungeschichtetem IPF ARG nach 36 d Lagerung von $\sigma_0 = 1716$ MPa. Schlichte 1 und 7 weisen die gleiche chemische Zusammensetzung auf, Schlichte 7 enthält jedoch zusätzlich SiO_2 -Partikel. Zu Beginn des Versuchs bestand die Annahme, dass sich die SiO_2 -Partikel günstig auf die Ausbildung der Ca-Si-Schicht auswirken und dadurch zu einer erhöhten Beständigkeit führen würden. Möglicherweise führten die SiO_2 -Partikel in Verbindung mit der Ca-haltigen Zementlösung zu einer Versprödung der Filamentoberfläche. Dies ist in weiterführenden Untersuchungen zu klären.

Es ist auffällig, dass IPF ARG 1 kein Ansteigen des Formparameters m aufweist. Die Formparameter der anderen Schichten dagegen steigen im Laufe der Alterung auf ungefähr den doppelten Wert an. Ob es sich dabei um Auswirkungen der jeweiligen Oberflächenmodifikation handelt, kann anhand dieser Untersuchungen nicht festgestellt werden. Die REM-Untersuchung ergab an den Filamentoberflächen keine sichtbaren Veränderungen (siehe Abb. A.21, A.22, A.23 und A.24).

VET ARG

Die Alterung von VET ARG in Zementlösung führt auch bei hohen Temperaturen nicht zu einer drastischen Abnahme der Bruchspannung, wie in den Tab. B.21 bis B.24 dargestellt ist. Die Werte von σ_0 streuen meist zwischen den Intervallgrenzen des Vertrau-

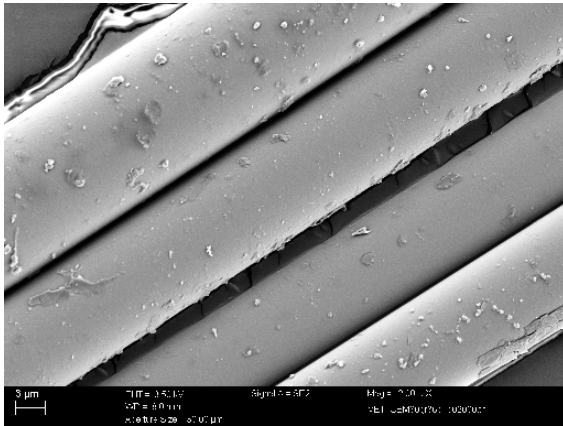


Abb. 5.43: VET ARG, Lagerung in Zementlösung, 80 °C, 36 d, 2.000fache Vergrößerung

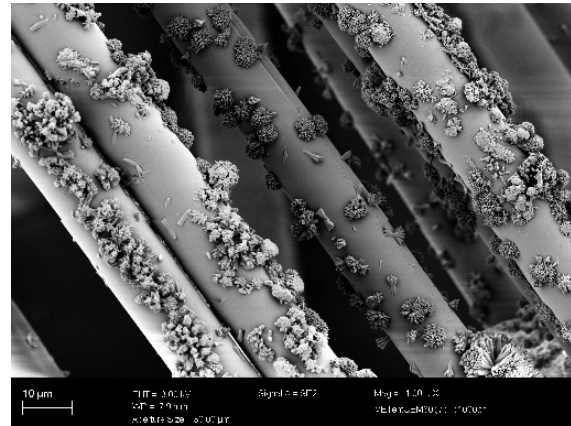


Abb. 5.44: VET ARG entschlichtet, Lagerung in Zementlösung, 80 °C, 7 d, 1.000fache Vergrößerung

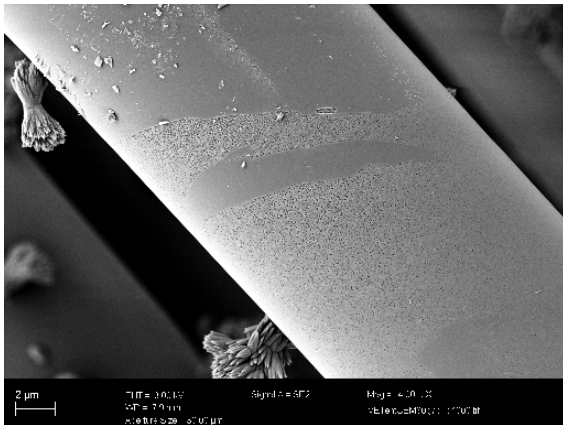


Abb. 5.45: VET ARG entschlichtet, Lagerung in Zementlösung, 80 °C, 7 d, 4.000fache Vergrößerung

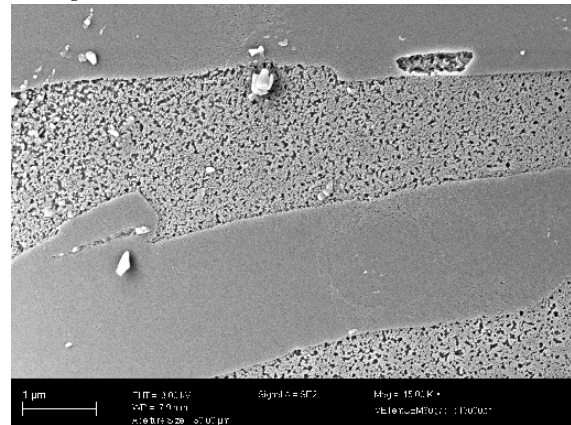


Abb. 5.46: VET ARG entschlichtet, Lagerung in Zementlösung, 80 °C, 7 d, 15.000fache Vergrößerung

ensbereiches des Ausgangswertes bzw. überschreiten diese nur geringfügig. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Formparameter m . Vermengte Verteilungsfunktionen treten nur in zwei Fällen bei der Lagerung über 1 und 36 d bei 40 °C auf. Es wird davon ausgegangen, dass durch die Portlanditbildung (Abb. 5.36, 5.37) das Separieren der Filamente für die Zugprüfung erschwert wird und daraus Defekte resultieren, die zum Auftreten dieser vermengten Verteilungen führen. Alle anderen Bruchspannungsverteilungen können mittels einer Ausgleichsgerade sehr gut beschrieben werden und besitzen ein hohes Bestimmtheitsmaß R^2 . Nach der Lagerung bei 60 und 80 °C über 36 d treten um ca. 500 MPa reduzierte Bruchspannungen auf. Bei 80 °C steigt zusätzlich der Formparameter auf $m = 14,5$ an und ist damit der höchste Wert in dieser Versuchsreihe. Aus den REM-Aufnahmen gehen keine sichtbaren Veränderungen der Filamentoberfläche hervor. Eine korrosionsbedingte Lochbildung setzt im betrachteten Zeitraum nicht ein, so dass die Reduzierung der Bruchspannung auf Abbauprozesse der Schlichte zurückzuführen ist. Dies wird durch Abb. 5.43 bestätigt. Die Schlichte auf den Filamenten erscheint im Vergleich um Ausgangszustand

(Abb. A.6) gequollen und aufgeraut.

Um die Schutzwirkung der Schlichte aufzuzeigen, wurden durch Pyrolyse entschlichtete VET ARG Filamente ebenfalls über 7 d bei 80 °C in Zementlösung gelagert. Aus Abb. 5.44 geht hervor, dass die entschlichteten Filamente stark mit Kristallen bewachsen sind. Im Vergleich dazu zeigt VET ARG mit Schlichte nach der Lagerung über 36 d bei 80 °C (Abb. 5.43) kaum Calcit- oder Portlanditaufwachsungen. Abb. 5.45 und 5.46 (Detailvergrößerung) zeigen eine Filamentoberfläche, die nach der Pyrolyse noch Schlichtereste an einigen Bereichen aufweist. An diesen Aufnahmen wird die schützende Wirkung der Schlichte besonders deutlich. Entschlichtete Bereiche erscheinen korrodiert und löchrig, wohingegen die Bereiche mit Schlichteresten keine Veränderungen aufweisen.

5.2.4.4 Zusammenfassung

Ungeschlichtete AR-Glasfilamente in Zementlösung:

- das Auftreten einzelner Löcher an der Filamentoberfläche als typisches Korrosionsmerkmal bei der Alterung in Zementlösung führt zu einer deutlichen Abnahme der Bruchspannung
- bei einer Temperatur von 80 °C in Zementlösung erreicht ungeschlichtetes IPF ARG nach wenigen Tagen (wie auch in NaOH-Lösung) einen Zustand, in dem eine Ermittlung der Bruchspannung nicht mehr möglich ist
- der Verlauf der Bruchspannungsabnahme unterscheidet sich für beide Korrosionslösungen:
 - NaOH-Lösung: es findet eine stetige Abnahme der Bruchspannung statt, die jedoch kurzzeitig nach dem Ablösen der Korrosionsschicht erhöht ist
 - Zementlösung: durch das Ausbilden der Ca-Si-Schicht entsteht eine Barriere gegen den alkalischen Angriff, so dass die Bruchspannung über einen weiten Zeit- bzw. Temperaturbereich nicht absinkt; das Durchbrechen der Schutzschicht führt zur plötzlichen Bruchspannungsabnahme

Geschlichtete AR-Glasfilamente in Zementlösung:

- die abgeleiteten Alterungsbedingungen (Zementlösung bei 40 °C bis zu 28 d) sind zur Beurteilung der Beständigkeit der Schichten auf IPF ARG geeignet
- aus den Bruchspannungsverteilungen lässt sich für IPF ARG mit den Schichten 1,2 und 9 nach Alterung in Zementlösung kein Unterschied hinsichtlich der Beständigkeit ableiten
- Schlichte 7 führt in Zementlösung zu den größten Bruchspannungsabnahmen, was auf eine mögliche Versprödung der Filamentoberfläche durch die Reaktion zwischen SiO_2 -Partikeln und der Ca-haltigen Zementlösung zurückgeführt wird
- VET ARG weist ab 60 °C und 36 d Einlagerungsdauer Abnahmen der Bruchspannung aufgrund von Schlichtedegradation auf

5.3 Bestimmung des Schlichtegehaltes

5.3.1 Schlichtegehalt im Ausgangszustand

Der Schlichtegehalt auf der Glasfaser wird durch die Ermittlung des Glühverlustes bei einer Temperatur von 600 °C bestimmt und in M.-% angegeben (Abschnitt 4.2.2). Im Ausgangszustand weisen IPF ARG 1, 2, 7 und 9 bzw. VET ARG einen Schlichtegehalt von 0,8 - 1,1 M.-% bzw. von 1,1 M.-% auf. Die festgestellten Unterschiede im Schlichtegehalt stehen nicht im Zusammenhang mit der Bruchspannung im Ausgangszustand. So besitzt beispielsweise IPF ARG 2 die höchste Filamentbruchspannung von 2760 MPa, weist aber gleichzeitig auch mit 0,8 M.-% den niedrigsten Schlichtegehalt dieser Versuchsreihe auf. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass andere Faktoren, wie die chemische Zusammensetzung der Schlichte, die Filmbildungsart und die Defektheilung, die Bruchspannung in weitaus größerem Maße beeinflussen.

5.3.2 Schlichtegehalt nach der Alterung

In Verbindung mit den Filamentzugversuchen nach der Alterung in 5 %-NaOH-Lösung bzw. Zementlösung wurde zur Beurteilung der Beständigkeit von Schlichten (Abschnitt 5.2.3.3) der Schlichtegehalt nach 1, 7 und 15 d bestimmt (Abb. 5.47). Dabei wurde festgestellt, dass die Abnahme der Bruchspannung und die Veränderung des Schlichtegehaltes bei der Lagerung in NaOH-Lösung keinen Zusammenhang zeigen. Die unterschiedlich geschichteten IPF ARG Filamente weisen innerhalb des betrachteten Zeitraums von 15 d einen deutlichen Abfall der Bruchspannung von bis zu 1280 MPa (IPF ARG 2) auf, so dass das Bruchspannungsniveau der ungeschichteten IPF ARG Faser erreicht wird. Eine entsprechende Abnahme des Schlichtegehaltes ist jedoch nicht feststellbar (Abb. C.1). Die REM-Untersuchung der Filamente nach 15 d Lagerung in NaOH-Lösung zeigt (Abb. A.25 und A.26), dass sich besonders in den Bereichen zwischen den Filamenten viel Schlichte angesammelt hat. Wird durch die Lagerung in NaOH-Lösung die dünne Schlichteschicht auf der Filamentoberfläche angegriffen oder abgebaut, so befinden sich stets noch Restmengen an Schlichte zwischen den Filamenten. Der Abbau von geringen Schlichtemengen ist daher mit dieser Methode kaum detektierbar.

Eine Ausnahme stellt VET ARG dar. Hier zeigt sich bereits nach 1 d Lagerung eine deutliche Abnahme des Schlichtegehaltes, jedoch hat sich die Filamentbruchspannung in dieser Zeit noch nicht verändert (Abschnitt 5.2.3.3). Innerhalb von 15 d ist eine stetige Abnahme des Schlichtegehaltes zu beobachten, wobei auch die Bruchspannung stetig absinkt. Für die gemessene Abnahme des Schlichtegehaltes gibt es zwei Gründe: zum einen ist es möglich, dass die Schlichte eine geringere Alkalibeständigkeit besitzt; zum anderen sammelt sich die Schlichte auf VET ARG weniger in den Filamentzwischenräumen an und ist homogener auf der Faser verteilt (Abb. A.6), wodurch sie eine größere Oberfläche für den Alkaliangriff bietet.

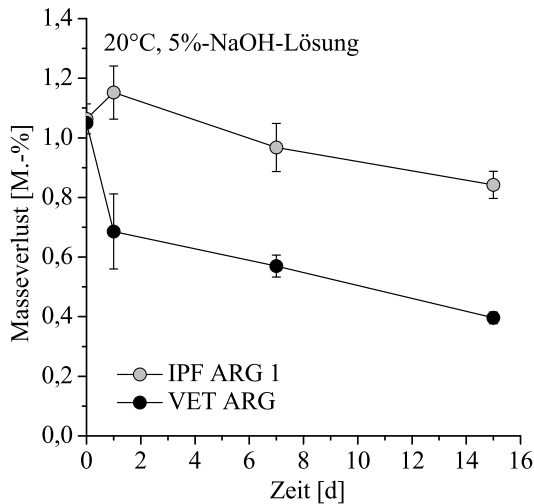


Abb. 5.47: Masseverlust bei Alterung in 5%-NaOH-Lösung, 20 °C (für IPF ARG 2, 7 und 9 siehe Abb. C.1)

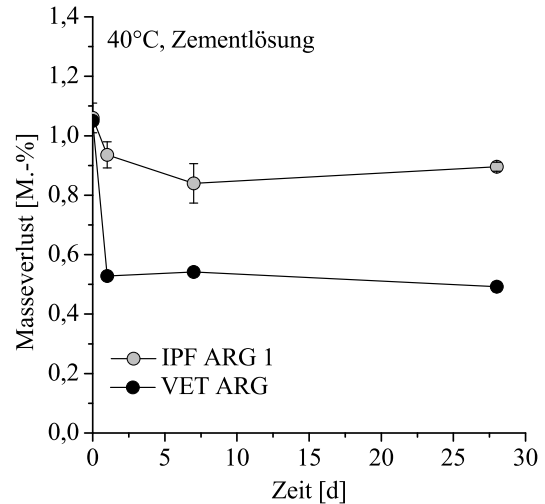


Abb. 5.48: Masseverlust bei Alterung in Zementlösung, 40 °C (für IPF ARG 2, 7 und 9 siehe Abb. C.2)

In Zementlösung bei einer Temperatur von 40 °C über 28 d zeigt sich für IPF ARG 1 (Abb. 5.48) und IPF ARG 2, 7 und 9 (Abb. C.2) ebenfalls keine Abnahme des Schlichtegehaltes. IPF ARG 7 und 9 weisen nach 28 d einen Masseverlust auf, der über dem Ausgangswert liegt. Möglicherweise löst sich durch die Wärmebehandlung ein Teil der in der Zementlösung aufgewachsenen Kristalle von den Filamentoberflächen ab, so dass es zu einem erhöhten Masseverlust kommt. Die Zugversuche an den Filamenten nach der Alterung in Zementlösung führten innerhalb von 28 d zu einem Bruchspannungsabfall in den Wertebereich von ungeschichtetem IPF ARG. Wie auch in NaOH-Lösung festgestellt, tritt keine entsprechende Abnahme des Schlichtegehaltes über den Lagerungszeitraum auf.

Nach nur 1 d Lagerung in Zementlösung hat sich der Schlichtegehalt von VET ARG um die Hälfte verringert (Abb. 5.48), eine Abnahme der Bruchspannung stellte sich allerdings nicht ein. Im weiteren Verlauf bleibt der Schlichtegehalt, im Unterschied zur Abnahme in NaOH-Lösung, konstant. Auch die Bruchspannungen der Filamente ändern sich bei 40 °C im betrachteten Zeitraum nicht.

Abb. C.3 zeigt die ermittelten Masseverluste über der Zeit zweier unterschiedlich geschichteter IPF ARG Fasern einer anderen Versuchsreihe nach der Lagerung in 5%-NaOH-Lösung bei 80 °C. Beide Kurven weisen eine stetige Zunahme des Masseverlustes auf und besitzen bei 4 d ein Maximum. Danach nimmt der Masseverlust ab und anschließend erneut zu. Für beide Glasfasern wurde zudem nach 28 d ein drastisch erhöhter Masseverlust von ca. 9,0 M.-% ermittelt. Da die Schlichtegehalte im Ausgangszustand bei Werten um ca. 1,0 M.-% liegen, kann es sich dabei folglich nicht um den Abbau von Schlichte handeln. Die Alterung von Fasermaterial in 5%-NaOH-Lösung bei hohen Temperaturen führt innerhalb weniger Tage zur Ausbildung von Korrosionsschichten wie in den vorangegangenen Abschnitten ausführlich dargestellt wurde. Wie aus der Literatur bekannt ist, dringen dabei Wassermoleküle aus der Korrosionslösung in die Glasoberfläche ein (z. B. [141], [91]). Bei der Vortrocknung bei 105 °C wird das so gebundene Wasser nicht entfernt, sondern

entweicht erst bei der Pyrolyse bei 600 °C. Dadurch wird das Ergebnis der Bestimmung des Glühverlustes spürbar beeinflusst. Die Fasern weisen nach 4 d eine besonders starke Korrosionsschicht auf, die sich dann ablöst. Im folgenden Korrosionsverlauf werden weitere Schichten gebildet, die sich wahrscheinlich durch die Art der Probenpräparation (der Glühverlust wird an aufgewickelten Schlaufen bestimmt) kaum ablösen. Es ist zu vermuten, dass sich nach 28 d fast der komplette Glaskörper umgewandelt hat, woraus sich die extrem hohen Werte bei der Ermittlung des Masseverlustes ergeben.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich schlussfolgern, dass die Bestimmung des Glühverlustes (Pyrolyse) eine geeignete Methode ist, um den Schlichtegehalt im Ausgangszustand zu bestimmen. Für die Bestimmung der Abnahme des Schlichtegehaltes aufgrund der Alterung ist die Methode jedoch ungeeignet, da sich die Schlichte nicht immer homogen auf der Faser verteilt und ausgeprägte Korrosionsschichten zu einer Verfälschung des Messergebnisses führen können.

5.3.3 Zusammenfassung

- die festgestellten Unterschiede des Schlichtegehaltes im Ausgangszustand stehen nicht im Zusammenhang mit den Bruchspannungen der unterschiedlich geschichteten IPF ARG; diese sind vielmehr von den Schlichtezusammensetzungen abhängig
- die Verteilung der Schlichte auf und zwischen den Filamenten und damit die Schlichteoberfläche, die von der alkalischen Lösung angegriffen werden kann, beeinflusst den ermittelten Masseverlust in stärkerem Maße als der Abbau aufgrund geringer Alkaliresistenz; die Abnahmen der Filamentbruchspannungen und des Schlichtegehaltes zeigen daher keinen Zusammenhang
- bei der Lagerung in NaOH-Lösung gebildete Korrosionsschichten geben das darin gebundene Wasser nicht bei der Vortrocknung, sondern erst bei der Pyrolyse frei; bei der Ermittlung des Glühverlustes wird daher der Masseanteil der Schlichte, aber auch der des gebundenen Wassers ermittelt, was bei der Auswertung berücksichtigt werden muss

5.4 Zugversuch am Multifilamentgarn

5.4.1 Allgemeines

Parallel zu den Alterungsversuchen an einzelnen Filamenten wurden ebenfalls Rovings gealtert. Das Ziel war es, die Degradation der jeweiligen Polymerbeschichtung und deren Auswirkung auf die Rovingzugfestigkeit zu bewerten. Da das Glas, die Schlichte und die Polymerbeschichtung miteinander wechselwirken, stellt die Verwendung von beschichteten Multifilamentgarnen eine aussagekräftige Methode zur Untersuchung des Einflusses des jeweiligen Polymers auf die chemische Beständigkeit dar. In Vorversuchen wurden

verschiedene Polymerbeschichtungen auf IPF ARG sowie VET ARG Rovings aufgebracht und Zugversuche nach der Alterung durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Festigkeitswerte von IPF ARG einer höheren Streuung unterliegen. Die IPF ARG Rovings werden aus zehn einzelnen Spinnfäden durch Assemblieren hergestellt. Diese Spinnfäden besitzen einen eher losen Kontakt zueinander, so dass beim Einspannen in die Prüfeinrichtung (Abschnitt 4.2.5.1) Längenunterschiede zwischen den einzelnen Fäden auftreten können. In so einem Fall versagen die Spinnfäden nicht gleichzeitig, sondern nacheinander. Durch die Lagerung im Alterungsmedium und die damit verbundene Probenbehandlung tritt dieser Effekt besonders häufig auf. Weitere Voruntersuchungen wurden daher am Spinnfaden mit einer Feinheit von 64 tex (204 Filamente) durchgeführt. Das Auftragen der Beschichtung auf die Spinnfäden gestaltete sich allerdings problematisch, da die Zugfestigkeit für das Durchlaufen der Beschichtungseinheit (Abschnitt 4.1.2) nicht ausreichend war. Alternativ dazu wurde durch das Beschichten per Hand weder ein definierter Polymerauftrag ermöglicht, noch war die notwendige Probenmenge zu bewältigen. Für die hier dargestellten Untersuchungen zum Verhalten von polymerbeschichtetem AR-Glas in alkalischer Umgebung wird daher VET ARG verwendet, da diese Rovings auch nach der Alterung noch gut handhabbar waren.

5.4.2 Rovings mit Polymerbeschichtung im Ausgangszustand

In Abb. 5.49 sind die Rovingzugfestigkeiten für IPF ARG mit den Schlichtezusammensetzungen 1, 2, 7 und 9 dargestellt. Die höchste Rovingzugfestigkeit erreicht IPF ARG 9. Bei den am Filament ermittelten Zugfestigkeiten (Tab. 5.5) trat für IPF ARG 2 der höchste Wert auf. Daran wird deutlich, dass die am Filament ermittelten Kennwerte nicht ohne Weiteres auf Rovings zu übertragen sind, da die Wechselwirkungen zwischen den Filamenten nicht erfasst werden. Schlichte 9 führt demnach zu einem verbesserten Kontakt zwischen den Filamenten, wodurch der Spannungstransfer gewährleistet wird. Aus dieser Tatsache ergibt sich die Notwendigkeit für die Durchführung von Alterungsversuchen an Rovings. Nur eine Schlichte/Beschichtung, die neben dem Schutz der Filamentoberfläche, den „Fadenschluss“ und die Reibung zwischen den Filamenten ermöglicht, führt letztlich zu hohen mechanischen Kennwerten des Rovings auch in alkalischer Umgebung.

Abb. 5.50 gibt die Festigkeiten des geschlichteten sowie mit den Polymerbeschichtungen P1, P2 und P3 beschichteten VET ARG Rovings wieder. Die Beschichtungen auf Styrol-Butadien-Basis (P1, P2) führen zu einer Festigkeitssteigerung um ≈ 350 MPa; das entspricht $\approx 35\%$. Die auf Epoxidharzbasis hergestellte Beschichtung P3 erhöht die Zugfestigkeit um ≈ 650 MPa bzw. $\approx 70\%$. Aufgrund des höheren T_g sowie der besseren Verteilung der Beschichtung zwischen den Filamenten (Abb. A.12), besitzen die Filamente im Roving mit Beschichtung P3 die geringste Beweglichkeit zueinander, was im Belastungsfall zu einem nahezu zeitgleichen Versagen aller Filamente führt.

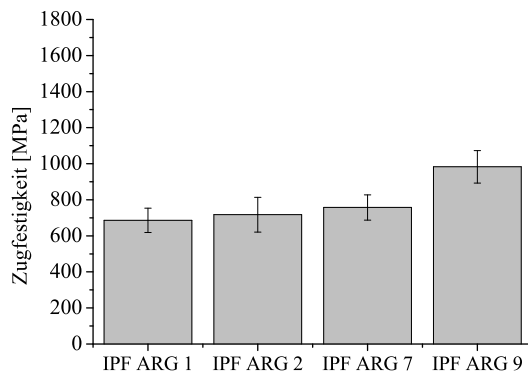


Abb. 5.49: Rovingzugfestigkeit IPF ARG mit den Schichten 1, 2, 7 und 9

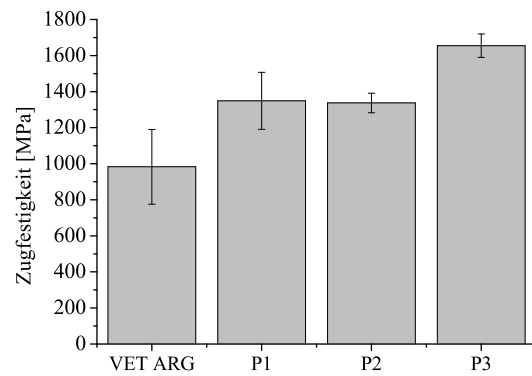


Abb. 5.50: Rovingzugfestigkeit von VET ARG ohne und mit Polymerbeschichtung P1, P2 und P3

5.4.3 Alterung in NaOH-Lösung

Abb. 5.51 zeigt den Verlauf der Rovingzugfestigkeit über eine Zeit von 28 d bei verschiedenen Temperaturen in 5%-NaOH-Lösung. Aus den parallel dazu durchgeführten Alterungen an Filamenten (Abschnitt 5.2.3.3) ist bekannt, dass bereits bei 20 °C innerhalb von 8 d ein Festigkeitsverlust von ≈ 700 MPa eintritt. Ein Festigkeitsabfall ist beim Rovingzugversuch bei 20 °C nicht messbar. Da die einzelnen Filamente unterschiedlich stark angegriffen werden, stehen bei diesen Alterungsbedingungen stets noch genügend intakte Filamente für den Lastabtrag zur Verfügung. Die Rovings mit den Styrol-Butadien-Beschichtungen P1 und P2 zeigen ebenfalls keine Festigkeitsabnahme. Rovings mit Beschichtung P3 weisen dagegen eine Abnahme von ≈ 500 MPa auf, die auf Degradationsprozesse der Epoxidharzbeschichtung zurückgeführt werden kann, da VET ARG noch keine Festigkeitsabnahme zeigt. Höhere Alterungstemperaturen führen bereits bei unbeschichtetem VET ARG zu deutlichen, korrosionsbedingten Festigkeitsabnahmen. Die Kurvenverläufe des beschichteten VET ARG folgen dem Verlauf des unbeschichteten Materials. Bei einer Temperatur von 40 °C ist dabei lediglich das Festigkeitsniveau der beschichteten Rovings höher. Da die Beschichtung einen Teil der Filamente schützt, ist die Anzahl der geschädigten Filamente geringer als bei unbeschichtetem VET ARG. Mit steigender Temperatur verliert sich dieser Schutzeffekt allerdings, da auch die Beschichtung mehr und mehr angegriffen wird. Die korrodierten Filamente sind daher festigkeitsbestimmend, so dass bei 80 °C kein Unterschied zwischen VET ARG ohne und mit Beschichtung messbar ist. Bei 60 und 80 °C ist innerhalb des ersten Lagerungstages ein starker Festigsabfall zu verzeichnen, was sich auch bei der Durchführung der Filamentzugversuche zeigte. Die REM-Untersuchungen (Abb. 5.52 und 5.53) ergaben, dass auch nach einer Lagerung über 28 d bei 60 °C noch Polymerbeschichtung an den Filamentoberflächen vorzufinden ist. Sie ist jedoch aufgeraut und löst sich stellenweise ab. Die Beschichtung P3 quillt sehr stark und weist eine deutliche Volumenzunahme auf. Durch das Abplatzen der Korrosionsschicht wird gleichzeitig die jeweilige Beschichtung abgelöst, da diese chemisch mit der Glasoberfläche verbunden ist. Die einzelnen Filamente weisen zahlreiche Risse quer zur Faserachse auf, wobei an Filamenten

im geschichteten Zustand weitaus häufiger Längsrisse vorzufinden sind. Es ist zu vermuten, dass die Querrisse aus Spannungen resultieren, die sich durch die Volumenzunahme der Korrosionsschicht aufbauen. Die Beschichtung verhindert eine Ausdehnung der Korrosionsschicht, so dass im Vergleich zur geschichteten Faser andere Spannungsbedingungen herrschen. Von EHRENSTEIN [13] wurden zahlreiche Untersuchungen zur Entstehung von Rissen bei der Behandlung von E-Glasfasern in sauren Lösungen durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls Risse in axialer Richtung, spiralförmige Risse sowie eine Kernbildung beobachtet. Die Ausbildung der Risse wurde auf die Wechselwirkung zwischen Eigen- und Fremdspannungen, bedingt durch die Abkühlbedingungen bei der Glasfaserherstellung, und den Einfluss von korrosiven Medien zurückgeführt.

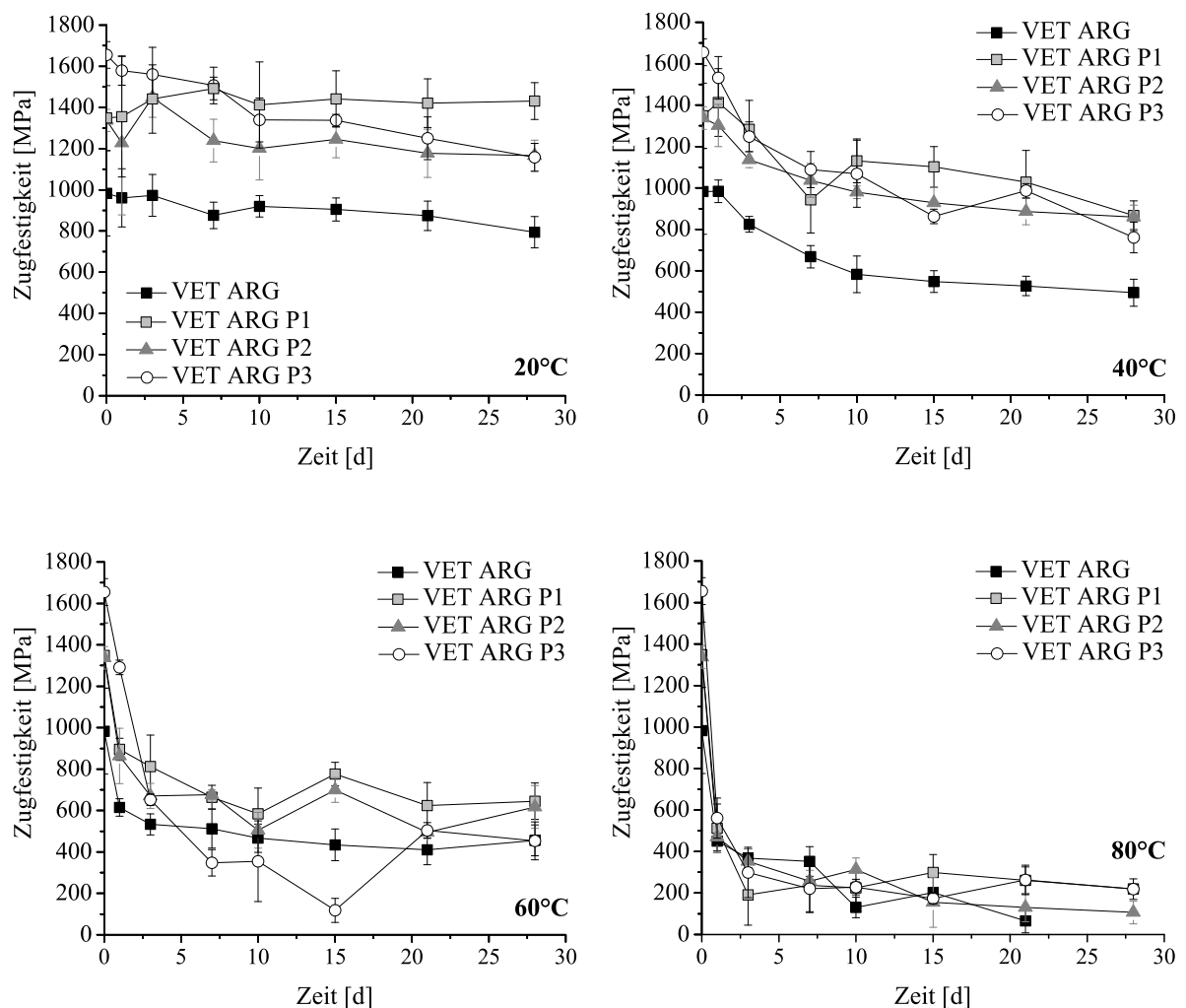


Abb. 5.51: Rovingzugfestigkeit von VET ARG ohne und mit Polymerbeschichtung P1, P2 und P3 bei 20, 40, 60 und 80 °C in 5%-NaOH-Lösung

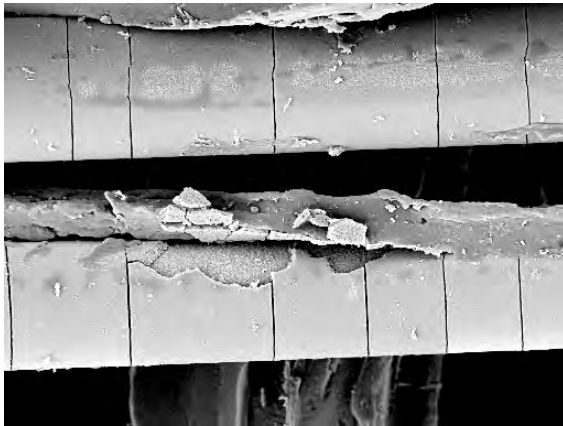


Abb. 5.52: VET ARG P2 nach Lagerung in 5%-NaOH-Lösung über 28 d bei 60 °C

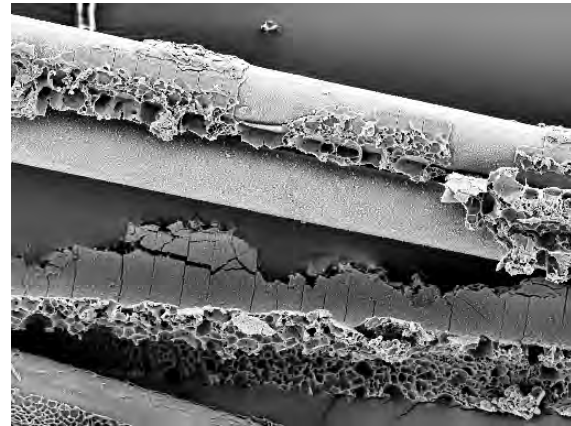


Abb. 5.53: VET ARG P3 nach Lagerung in 5%-NaOH-Lösung über 28 d bei 60 °C

5.4.4 Alterung in Zementlösung

Der Verlauf der Rovingzugfestigkeit in Zementlösung über einen Zeitraum von 120 d bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 5.54 dargestellt. Auffällig ist die höhere Standardabweichung der Festigkeitswerte im Vergleich zur Lagerung in NaOH-Lösung. Dies ist auf die Bildung von Portlanditen sowie Calciten auf und zwischen den Filamenten zurückzuführen (siehe Abb. 5.36, 5.37, Abb. A.19). Die Kristalle können einerseits zu einem frühzeitigen Versagen von Filamenten aufgrund von Kerbwirkungen führen, andererseits verstärken sie aber die Reibung zwischen den Filamenten, was eine Zugfestigkeitserhöhung verursachen kann.

Bei einer Temperatur von 20 °C bleibt die Zugfestigkeit des Rovings ohne Beschichtung auf einem höheren Festigkeitsniveau. Die beschichteten Varianten weisen eine geringfügige Abnahme der Zugfestigkeit um ca. ≈ 250 MPa auf, die sich demzufolge auf Degradationsprozesse der Beschichtungen zurückführen lässt. Eine Temperaturerhöhung auf 40 °C lässt die Rovingzugfestigkeit der beschichteten Rovings im Zeitintervall von 120 d auf das unveränderte Niveau des geschichteten Rovings absinken. Dabei verläuft die Abnahme der Festigkeit von P1 langsamer als bei P2, da es sich bei Beschichtung P1 um ein vernetztes Styrol-Butadien handelt. Es besitzt eine höhere chemische Beständigkeit als das thermoplastische Styrol-Butadien P2. Obwohl Epoxidharze allgemein als laugenbeständig gelten, weisen auch Rovings mit der Beschichtung P3 einen deutlichen Festigkeitsabfall auf. In [143] wird von einer Laugen-Eindringtiefe von $85 \mu\text{m}$ in ein mit Amin gehärtetes Epoxidharz innerhalb von 28 h bei 95 °C berichtet. Das Epoxidharz der Beschichtung P3 liegt nicht im ausgehärteten Zustand vor und es ist zudem von einer Schichtdicke von unter einem Mikrometer auszugehen. Die in der Literatur angegebene hohe Alkalibeständigkeit lässt sich aufgrund des Vorliegens von dünnen Schichten nicht ohne Weiteres übertragen. Bei Temperaturen von 60 und 80 °C treten bei geschichtetem VET ARG Festigkeitsabnahmen um 250 bzw. 350 MPa ein. Auch VET ARG mit Beschichtungen P1 und P2 weisen deutlich reduzierte Festigkeitswerte auf. Die Abb. 5.17 und 5.55 zeigen, dass VET ARG im geschichteten Zustand sowie mit Beschichtung P1 die in Abschnitt 5.2.4.2 beschriebenen

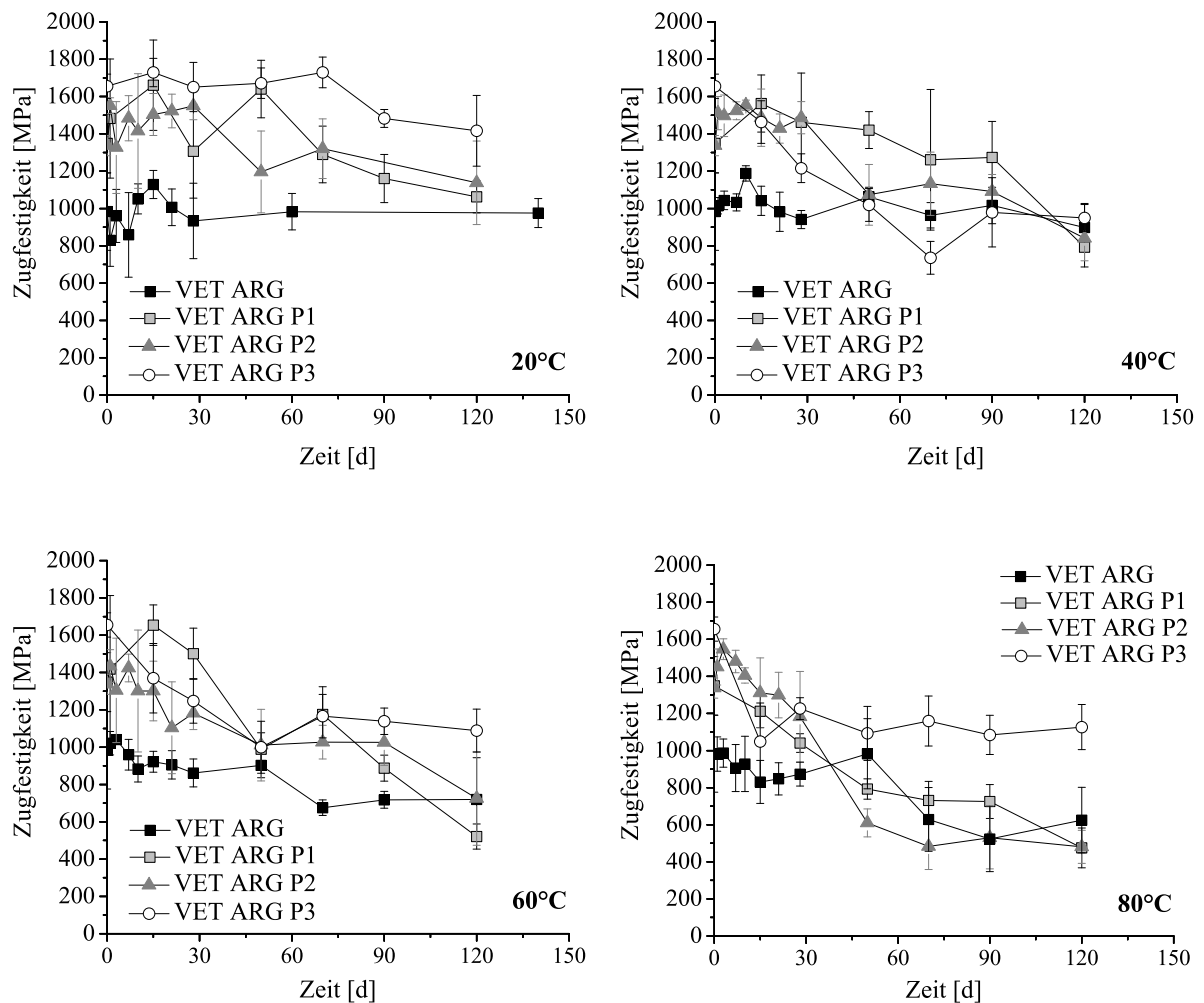


Abb. 5.54: Rovingzugfestigkeit von VET ARG ohne und mit Polymerbeschichtung P1, P2 und P3 bei 20, 40, 60 und 80 °C in Zementlösung

Korrosionserscheinungen aufweist. Die gemessene Festigkeitsabnahme ist daher sowohl auf Glaskorrosion als auch auf Degradationsprozesse der Beschichtung zurückzuführen. VET ARG mit Beschichtung P3 dagegen besitzt auch bei 80 °C nach 120 d noch das Festigkeitsniveau des geschichteten VET ARG. Wie aus Abb. 5.56 hervorgeht, sind die Filamente von der in Zementlösung aufgequollenen Epoxidharzbeschichtung umhüllt. Auch im Ausgangszustand zeigt P3 eine gute Verteilung auf und zwischen den Filamenten (Abb. A.12). Fast alle Filamente sind auf diese Weise mit einer „Kruste“ der Beschichtung umschlossen, so dass der Kontakt zwischen Glasfaseroberfläche und korrosivem Medium erschwert wird. Es tritt außerdem ein deutlich geringeres Kristallwachstum an den Filamentoberflächen auf. Korrosionserscheinungen am Glas konnten bei VET ARG P3 nicht beobachtet werden.

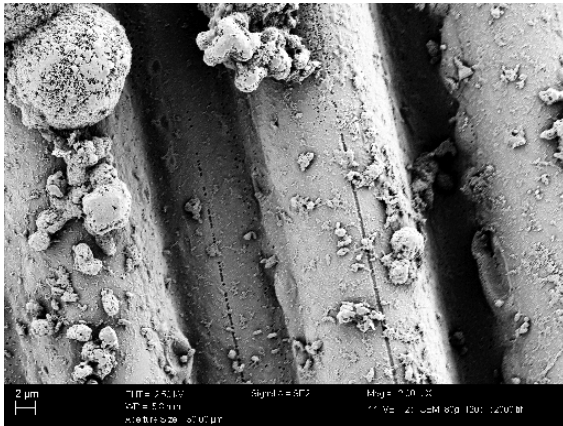


Abb. 5.55: VET ARG P1 nach Lagerung in Zementlösung über 120 d bei 80 °C

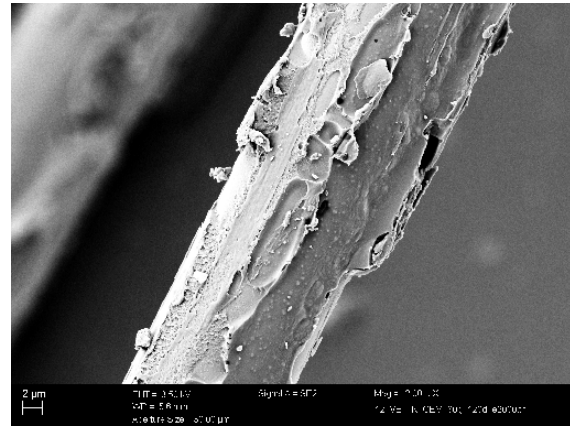


Abb. 5.56: VET ARG P3 nach Lagerung in Zementlösung über 120 d bei 80 °C

5.4.5 Zusammenfassung

- beim Zugversuch am Multifilamentgarn werden, im Gegensatz zum Zugversuch an einzelnen Filamenten, Wechselwirkungen zwischen den Filamenten ebenfalls erfasst; Ergebnisse von Filament- und Rovingzugversuchen lassen sich daher nicht ohne Weiteres übertragen
- die Beschichtung P3 (Epoxidharzbasis) führt aufgrund des höheren T_g und der besseren Verteilung zwischen den Filamenten zu einer Erhöhung der Ausgangszugfestigkeit geschichteter ARG um ca. 70 %, die Beschichtungen P1 und P2 (vernetztes bzw. thermoplastisches Styrol-Butadien) führen zu ca. 35 % Festigkeitserhöhung
- eine Beurteilung der Beständigkeit der Polymerbeschichtungen in 5%-NaOH-Lösung ist nur bei 20 °C möglich; Styrol-Butadien-Beschichtungen zeigen innerhalb von 28 d die höhere Beständigkeit
- bei Temperaturerhöhung in 5%-NaOH-Lösung wird die Degradation der Beschichtungen von der Glaskorrosion in starkem Maße überlagert, so dass Aussagen zur Beständigkeit der Beschichtungen nicht mehr möglich sind
- in Zementlösung zeigt sich zu Beginn der Lagerung ebenfalls eine höhere Beständigkeit von P1 und P2; bei extremen Alterungsbedingungen erweist sich P3 als günstiger, da aufgrund der besseren Verteilung auf der Filamentfläche keine Glaskorrosion einsetzt

5.5 Zugversuche an Betonverbunden mit unterkritischem Faservolumengehalt

5.5.1 Leistungsvermögen bei Standardlagerung

In Abb. 5.57 sind die Garnauszugskraft-Rissweiten-Kurven von IPF ARG im ungeschichteten Zustand sowie mit unterschiedlichen Schichten im Vergleich zu VET ARG dargestellt. Die Kurven entsprechen dem Kurventyp A, d. h. alle in Abschnitt 4.2.6.4 beschrie-

benen Bereiche sind erkennbar, wobei alle IPF ARG Varianten nur einen geringen Anstieg der Kurve in Bereich III aufweisen. An den Zugproben (Abb. D.1) sind nach der Prüfung zahlreiche, teilweise vollständig ausgezogene Filamente sichtbar. Es haben sich demnach nur wenige Filamente am Lastabtrag beteiligt, so dass die Zugkraft der Rovings nur in geringem Maße ausgenutzt wurde. Ungeschlichtetes IPF ARG sowie die Schichten 1 und 7 besitzen besonders niedrige Kraftmaxima von $F_{max} \approx 400$ N, die bei niedrigen Rissweiten auftreten. Für die Schichten 2 und 9 werden etwas höhere Auszugskräfte von knapp 500 N gemessen. Die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen dieser Schichten führen nicht zu Unterschieden im Verbundverhalten. VET ARG zeigt im geschlichteten Zustand einen sehr steilen und ausgeprägten Kurvenanstieg. Es ist davon auszugehen, dass eine bessere Anbindung zwischen Glasfaser und Betonmatrix stattgefunden hat. Außerdem wird davon ausgegangen, dass durch das Assemblieren der Rovings für IPF ARG aus 10 Spinnfäden weniger Kontakt zwischen den Filamenten besteht als in VET ARG in Form eines Direktrovings. Vollständig ausgezogene Filamente treten bei VET ARG weniger häufig auf als bei IPF ARG (Abb. D.3).

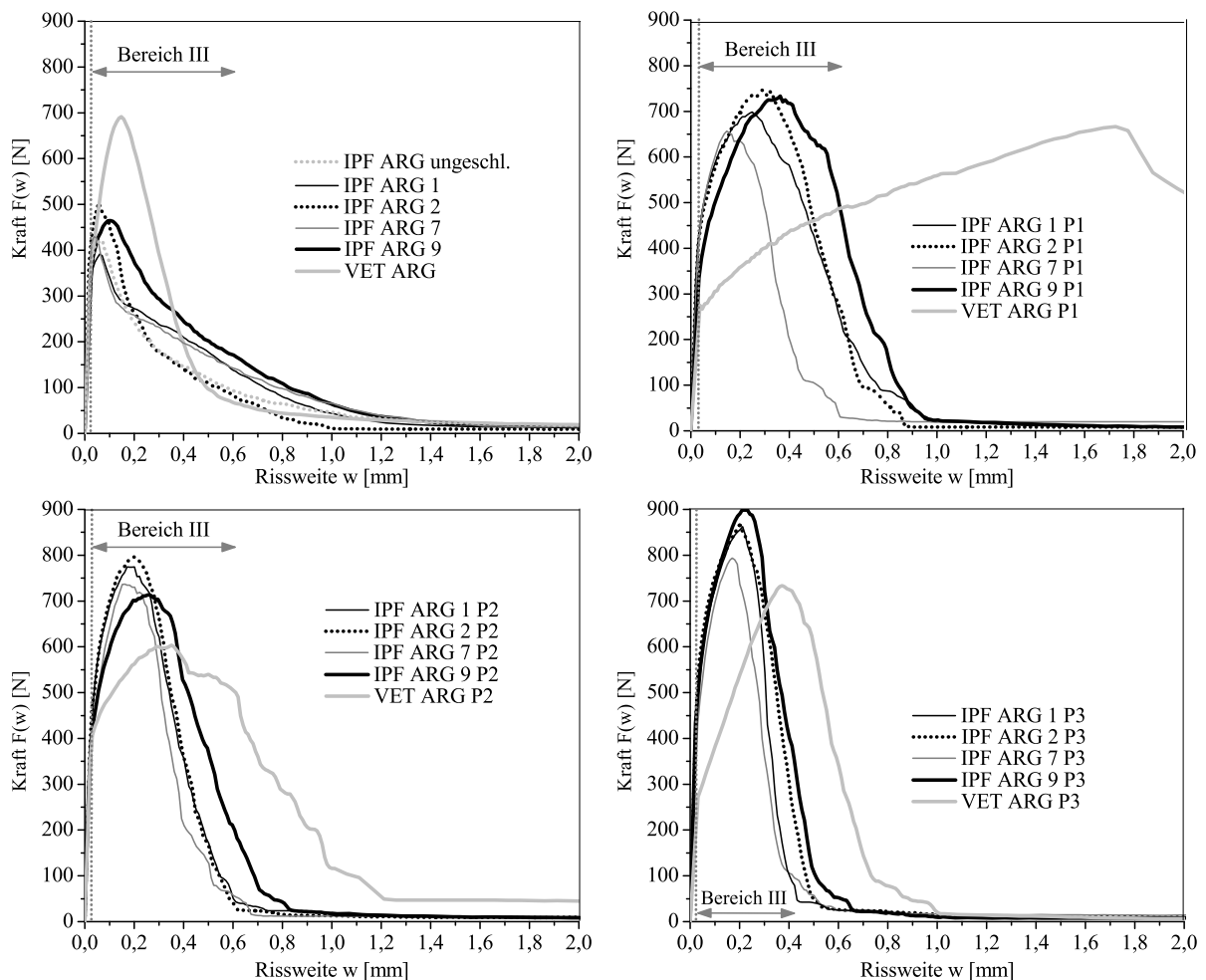


Abb. 5.57: Garnzugkraft-Rissweiten-Kurven von Betonzugproben für ungeschlichtetes bzw. geschlichtetes IPF ARG und VET ARG mit Beschichtung P1, P2 und P3 nach Standardlagerung

Das Aufbringen der Beschichtungen P1, P2 und P3 (Abb. 5.57) führt bei allen IPF ARG Varianten zu einem deutlichen Anstieg der Garnauszugskräfte. Der Bereich III ist nun durch einen steilen Anstieg geprägt, was auf die Aktivierung zahlreicher Filamente schließen lässt. Dies wird auch durch die sehr geringen Auszugslängen der Filamente an den Bruchstellen der Probekörper bestätigt (Abb. D.2). Die Kurven der beschichteten IPF ARG Varianten zeigen, dass mit zunehmendem T_g der Beschichtung (siehe Tab. 4.4) ein tendenzielles Ansteigen der Werte von F_{max} zu verzeichnen ist, welche außerdem bei geringeren Rissweiten auftreten. So besitzen IPF ARG 2 und 9 mit Beschichtung P1 Werte von $F_{max} = 750$ N bei Rissweiten von $\approx 0,3$ mm, mit Beschichtung P3 steigen die Werte von F_{max} auf knapp 900 N an und treten bei $\approx 0,2$ mm Rissweite auf. Im Allgemeinen zeigt die mit SiO_2 -Partikeln ausgerüstete Schlichte 7 sowohl ohne als auch mit den Beschichtungen die niedrigsten Garnauszugskräfte. Auch bei den Alterungsuntersuchungen in Zementlösung zeigte sich ein ungünstiges Verhalten dieser Schlichte (Abschnitt 5.2.4.3). Das Aufbringen der Beschichtungen auf VET ARG führte in keinem der drei Fälle zu einer Verbesserung der Verbundeigenschaften. Durch Beschichtung P1 wird zwar die Garnauszugsarbeit stark erhöht, allerdings tritt das Kraftmaximum erst bei sehr hohen Rissweiten auf, was für einen späteren Gebrauch im Betonbauteil nur bedingt geeignet ist. Die Beschichtung P2 führt zu einer Verringerung der Garnauszugskraft; P3 wirkt sich nicht auf F_{max} aus, führt aber zu einer Verschiebung zu höheren Rissweiten. Die kommerzielle Schlichte von VET ARG ist im Gegensatz zu den Schichten von IPF ARG chemisch nicht auf die Beschichtungen abgestimmt. Des Weiteren werden die Rovings aufgrund ihrer unterschiedlichen Aufmachung auf verschiedene Weise von der Beschichtung durchdrungen. Während sich beim Direktroving VET ARG die Beschichtung im Randbereich des Rovingquerschnitts anreichert, durchdringt sie die einzelnen Spinnfäden der assemblierten IPF ARG Rovings vollständig und führt so zu einer besseren Verbindung zwischen den einzelnen Filamenten.

In Abb. 5.58 bis 5.61 sind charakteristische ESEM-Aufnahmen der Gefügesituation in der Grenzschicht zwischen Filamenten und Betonmatrix für die Betonproben mit Bewehrung durch unbeschichtete bzw. beschichtete VET ARG Rovings nach Standardlagerung (20°C , 65% r.L.) dargestellt. Für VET ARG im geschichteten Zustand zeigt sich eine gleichmäßige Einbettung der Filamente in die Matrix. Die Filamentoberflächen sind von zahlreichen Hydratationsprodukten umgeben, woraus sich die hohe Garnauszugskraft ableitet. In der Grenzschicht von VET ARG P1 ist die Beschichtung auf und zwischen den Filamenten deutlich sichtbar. Jedoch sind kaum Hydratationsprodukte an den Filamentoberflächen angewachsen. Daraus resultiert das zu großen Rissweiten verschobene Kraftmaximum und das damit verbundene hohe Arbeitsvermögen dieser Betonproben. VET ARG P2 zeigt eine etwas günstigere Gefügebildung in der Grenzschicht. Die Filamentoberflächen sind von einer dünnen, aber ungleichmäßigen Schicht von Hydratationsprodukten umgeben. Entsprechend ähneln die Garnauszugskraft-Rissweiten-Kurven dem Kurvenverlauf für VET ARG P1, wobei jedoch F_{max} bei einer geringeren Rissweite erreicht wird.

Eine besonders dichte und gleichmäßige Ausbildung von Hydratationsprodukten weist die

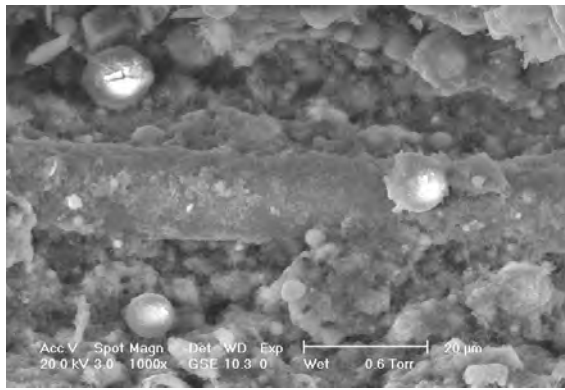


Abb. 5.58: VET ARG, Standardlagerung, 28 d: Gefügestruktur in der Grenzschicht

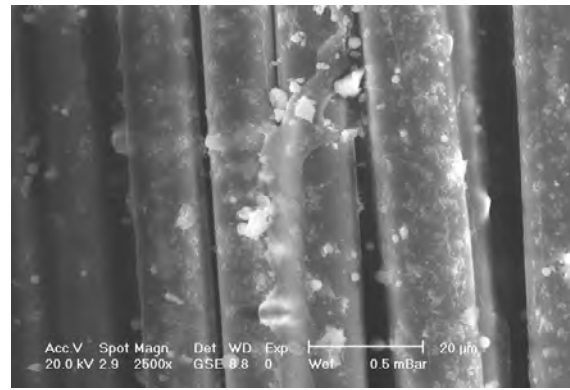


Abb. 5.59: VET ARG P1, Standardlagerung, 28 d: Gefügestruktur in der Grenzschicht

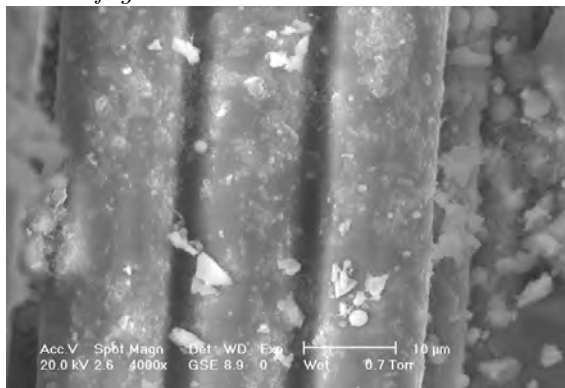


Abb. 5.60: VET ARG P2, Standardlagerung, 28 d: Gefügestruktur in der Grenzschicht

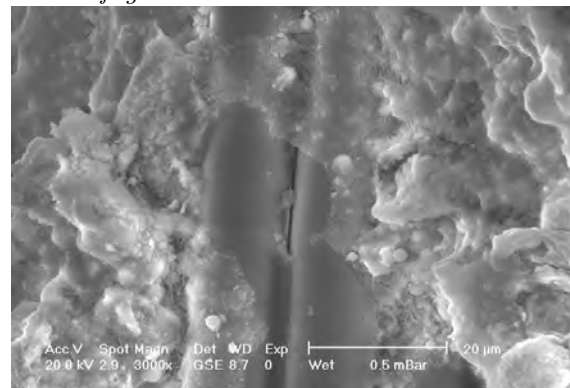


Abb. 5.61: VET ARG P3, Standardlagerung, 28 d: Gefügestruktur in der Grenzschicht

Grenzschicht von VET ARG P3 auf. Die Filamente im Randbereich des Rovings besitzen eine homogene Einbettung in die Betonmatrix. Die günstige Gefügestruktur führt zu einer gleichmäßigen Aktivierung der eingebetteten Filamente, so dass sich diese am Lastabtrag beteiligen und dadurch hohe Garnauszugskräfte bei niedrigen Rissweiten erreicht werden.

5.5.2 Leistungsvermögen nach Alterung

Für die Untersuchung des Leistungsvermögens der gealterten Betonverbunde in Verbindung mit der Beständigkeit der Polymerbeschichtungen wurde VET ARG eingesetzt. Aus den in Abschnitt 5.4 diskutierten Gründen eignet sich das Material besser für die grundlegenden Untersuchungen zur Alterung von beschichteten Rovings in alkalischen Lösungen, so dass auch hier aus Gründen der Vergleich- und Reproduzierbarkeit auf dieses Material zurückgegriffen wird, obwohl die Beschichtungen auf VET ARG nicht zu einer Verbesserung des Leistungsvermögens unter Standardbedingungen führen (Abschnitt 5.5.1). Eine Aussage über den Erhalt des Leistungsvermögens von geschichtetem im Vergleich zu beschichtetem VET ARG und die Beurteilung der Beständigkeit der Polymerbeschichtungen ist dennoch möglich.

Bei einer Temperatur von 20 °C und 65 % r.L. (Standardlagerung) zeigt sich für VET ARG (Abb. 5.62) bereits nach 56 d eine Abnahme von $F_{max} \approx 700$ N auf $F_{max} \approx 500$ N. Dieser Wert bleibt im betrachteten Zeitraum von 360 d konstant. Das Absinken von F_{max} wird auf Quell- und Abbauprozesse der Schlichte zurückgeführt. Die Garnauszugskurve fällt nach dem Überschreiten des Maximums im Vergleich zur Referenzprobe flacher ab, was auf das Einwachsen von Hydratationsprodukten in den Roving zurückzuführen ist. Die äußeren, gut eingebundenen Filamente versagen zuerst und anschließend die weniger eingebundenen Filamente zur Mitte des Rovings hin, so dass sich die Garnauszugskraft langsam verringert. Die Auswirkung der Gefügesituation in der Grenzschicht zwischen unbeschichteten bzw. beschichteten VET ARG Filamenten und Betonmatrix wurde bereits im vorangestellten Abschnitt 5.5.1 diskutiert. VET ARG mit Beschichtung P1 (Abb. 5.63) zeigt bei Standardlagerung erst nach 360 d eine Abnahme von F_{max} ebenfalls von ≈ 700 N auf ≈ 500 N. VET ARG P2 (Abb. 5.64) weist nach 360 d eine Reduzierung von F_{max} um ≈ 100 N auf 500 N auf. Die Lagerung bei 20 °C und 65 % r.L. dient nicht dem Zweck der Alterung, sondern dem Erfassen des Leistungsvermögens bei normaler Verbundentwicklung unter Standardbedingungen.

Die Wasserlagerung der Betonproben bei 20 °C führt bei VET ARG (Abb. 5.62) bis zu einem Zeitraum von 180 d nicht zu einem anderen Verhalten im Vergleich zur Standardlagerung. Nach 360 d tritt F_{max} mit knapp 500 N bereits kurz nach dem Matrixversagen auf. Die Garnauszugsarbeit W wird von 0, 290 Nm auf 0, 150 Nm (Tab. D.1) verringert. An der beschichteten Variante VET ARG P1 (Abb. 5.63) tritt bereits nach 56 d bei 20 °C in Wasser eine Verringerung des Arbeitsvermögens von 1, 056 Nm (Referenz) auf 0, 777 Nm auf, die dann aber bis zu 180 d konstant bleibt. Nach 360 d weist VET ARG P1 noch ein Arbeitsvermögen von 0, 615 Nm auf; F_{max} ist auf 440 N abgesunken und tritt bei einer geringeren Rissweite von 0, 6 mm im Vergleich zur Referenz mit 1, 5 mm auf. Die Variante VET ARG P2 (Abb. 5.64) zeigt ab einer Lagerungsdauer von 90 d eine deutliche Abnahme der Garnauszugsarbeit sowie der Werte für F_{max} . Nach 360 d ist W von 0, 606 Nm auf 0, 176 Nm sowie F_{max} von 600 N (Referenz) auf ≈ 350 N abgesunken und tritt kurz nach dem Matrixversagen auf. In Abb. 5.65 ist die durch die Alterung veränderte der Gefügestruktur beispielhaft für VET ARG P2 dargestellt. Die Grenzschicht weist eine vermehrte Portlandit- sowie vereinzelt Ettringitbildung (nadelige Strukturen) auf.

Eine Temperaturerhöhung auf 40 °C sowie die Erhöhung der Umgebungsfeuchte auf 99 % r.L. (Nebelkammer) führt bei VET ARG (Abb. 5.62) zu einer stetigen Abnahme der Garnauszugsarbeit W verbunden mit einer deutlichen Verringerung von F_{max} . Nach 56 d tritt Kurventyp B auf, d.h. die Bereiche II und III der Kurven sind nicht mehr zu unterscheiden (Abschnitt 4.2.6.4). VET ARG mit Beschichtung P1 (Abb. 5.63) weist ein stetiges Absinken der Garnauszugsarbeit auf. Nach 360 d hat sich die Garnauszugsarbeit halbiert und beträgt 0, 347 Nm. Auch bei VET ARG mit Beschichtung P2 (Abb. 5.64) tritt eine deutliche Reduzierung der Garnauszugsarbeit auf, die nach 360 d $W = 0, 157$ Nm beträgt. Die beschichteten Varianten lassen im Gegensatz zu unbeschichtetem VET ARG auch nach 360 d noch eine Unterscheidung der Kurvenverläufe in die Bereiche II und III zu. Dies ist ein Anzeichen für ein behindertes Einwachsen von Hydratationsprodukten, sowie

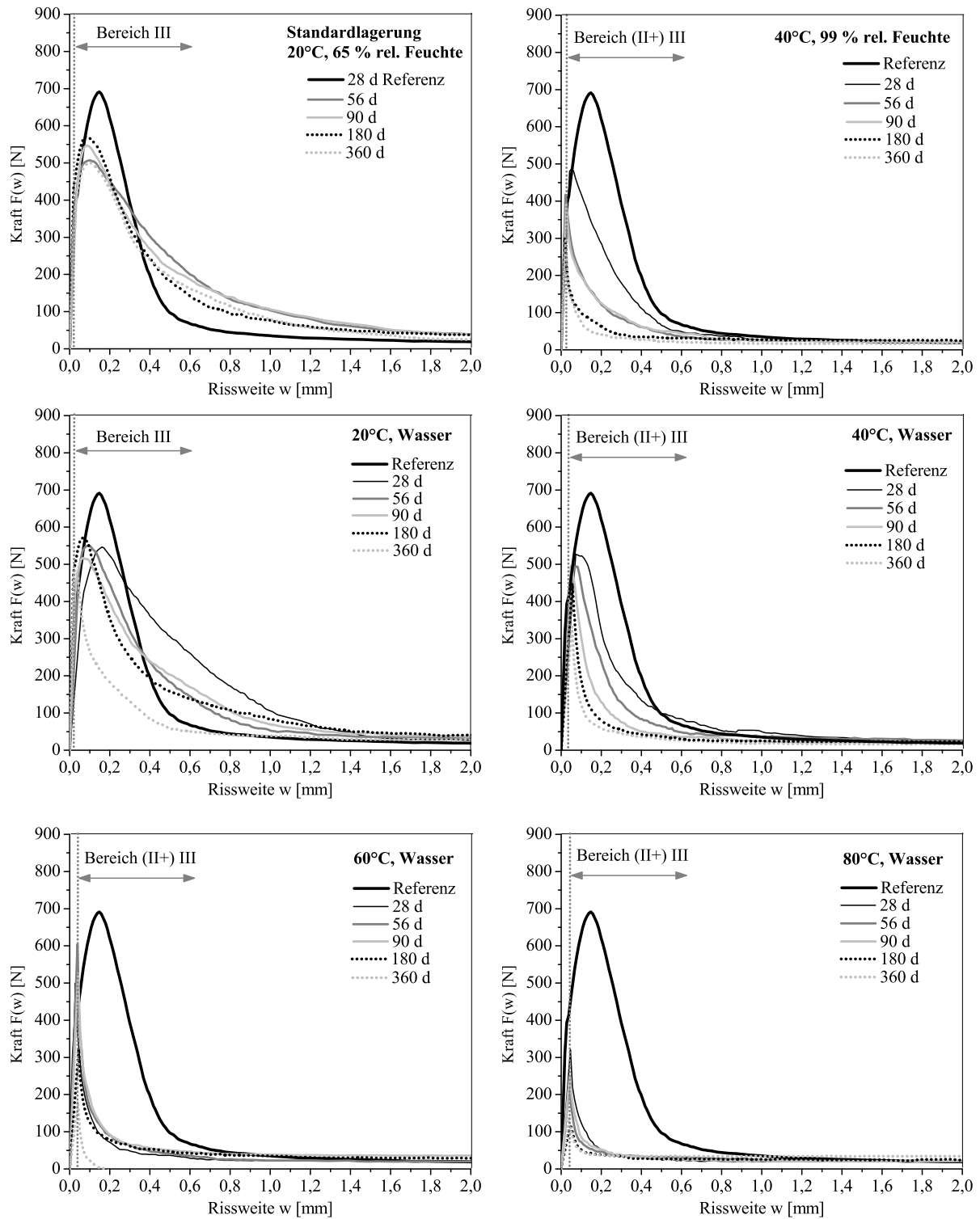


Abb. 5.62: Garnzugkraft-Rissweiten-Kurven von Betonzugproben mit VET ARG nach beschleunigter Alterung

einer im Vergleich zu VET ARG geringen Versprödung der Grenzschicht aufgrund des eingebrachten Polymers.

Zum Vergleich zur Nebelkammerlagerung bei 40 °C wurde die Proben auch bei 40 °C un-

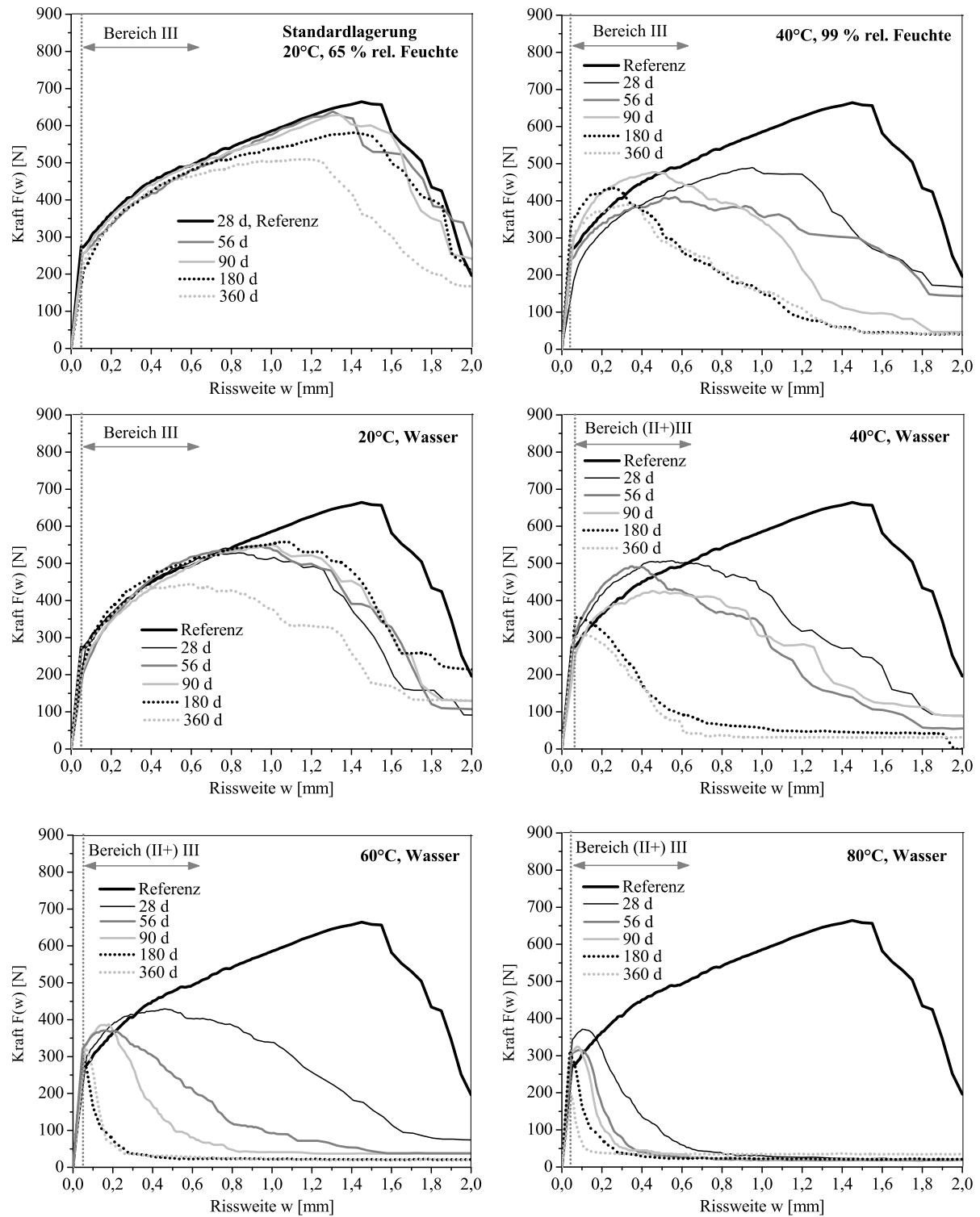


Abb. 5.63: Garnzugkraft-Rissweiten-Kurven von Betonzugproben mit VET ARG P1 nach beschleunigter Alterung

ter Wasser gealtert, so dass ein maximales Feuchteangebot realisiert wurde. Auf die unbeschichtete Variante VET ARG (Abb. 5.62) hat die erhöhte Umgebungsfeuchte keinen Einfluss. Die beschichteten Varianten VET ARG P1 (Abb. 5.63) und VET ARG P2 (5.64) weisen dagegen ab 90 d eine geringere Garnauszugsarbeit im Vergleich zur Nebelkammer-

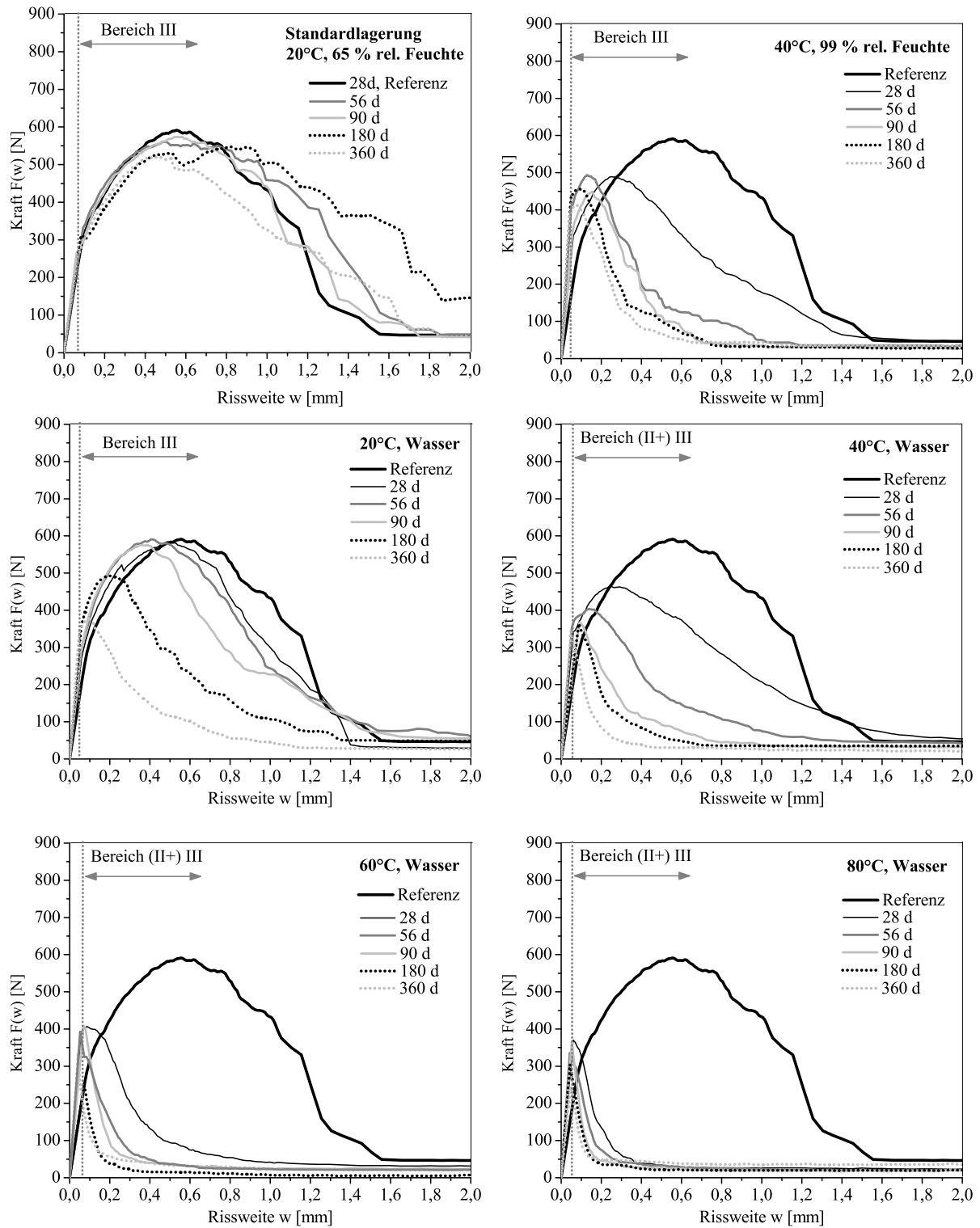


Abb. 5.64: Garnzugkraft-Rissweiten-Kurven von Betonzugproben mit VET ARG P2 nach beschleunigter Alterung

lagerung auf. Ab 180 d verändern sich für VET ARG P1 sowie P2 die Kurventypen von A zu B. Aus dem Verhalten des beschichteten Materials im Vergleich zu VET ARG lässt sich ableiten, dass die Umgebungsfeuchte bei der Degradation der Polymerbeschichtungen eine große Rolle spielt. Die hier festgestellten Abnahmen der Garnauszugsarbeit lassen sich in

erster Linie auf Veränderungen des Polymers in der Grenzschicht und weniger auf Gefügeveränderungen zurückführen. Wie aus den Untersuchungen der in Zementlösung gealterten Rovings (Abschnitt 5.4.4) hervorgeht, führt die Degradation der Polymerbeschichtungen zu deren Versprödung. Obwohl die Fasern nicht in dem Maße umspült werden wie in Zementlösung und daher die Intensität der Wechselwirkung zwischen alkalischer Lösung und beschichteter Glasfaser im Beton als deutlich geringer einzuschätzen ist, so ist doch davon auszugehen, dass darin der wesentliche Grund für die Alterung der Beschichtung zu sehen ist.

Die Wasserlagerung bei 60 °C führt für VET ARG (Abb. 5.62) bereits nach 28 d zur Änderung des Kurventyps von A zu B; nach 360 d ist keine Garnauszugsarbeit mehr messbar. Die über die Rissufer herausstehenden Filamente an den Bruchflächen der Betonproben (Abb. D.5) sind sehr kurz, so dass davon auszugehen ist, dass ein Großteil der Filamente zeitgleich mit dem Versagen der Matrix reisst. Untersuchungen von SCHORN et al. (Abschnitt 3.6.1) haben gezeigt, dass die Alterung von glasfaserverstärkten Betonproben zu einer Verdichtung der Matrix in der Grenzschicht zwischen Filament und Beton führt. Daher führt das Versagen der Matrix auch zum Versagen eines Großteils der intensiv eingebundenen Filamente, die nach der Rissbildung im Beton nicht mehr für den Lastabtrag zur Verfügung stehen. Auch bei der beschichteten Variante VET ARG P1 (Abb. 5.63) ist bereits nach 28 d ein starker Abfall des Leistungsvermögens zu verzeichnen. Der Kurventyp B tritt aber erst nach 180 d Lagerung auf. VET ARG P2 (Abb. 5.64) zeigt sich weniger beständig als VET ARG P1 und verhält sich bereits nach 56 d gemäß Kurventyp B. Nach 360 d ist bei beiden beschichteten Varianten nur noch eine minimale Garnauszugsarbeit von $W \approx 0,075\text{Nm}$ vorhanden.

Bei 80 °C führt die Wasserlagerung für alle untersuchten Betonproben (Abb. 5.62, 5.63, 5.64) bereits nach 28 d zu drastischen Abnahmen des Leistungsvermögens. Die Gefügesituation in der Faser-Matrix-Grenzschicht zeigt starke Umwandlungen, wie beispielhaft für VET ARG P2 in Abb. 5.66 dargestellt ist. Die Filamentoberflächen sind von nadeligen, spinnwebenartigen Ettringit-Phasen umgeben, die keinen Beitrag zur Haftung zwischen Glasfilament und Betonmatrix leisten. Die CSH-Phasen wurden fast gänzlich zerstört bzw. umgewandelt. An den Filamenten selbst sind allerdings keinerlei Korrosionsschädigungen festzustellen. Die in Abschnitt 5.1.4 detektierten, typischen Korrosionsphänomene nach der Alterung in Zementlösung treten an den AR-Glasfilamenten in Betonproben selbst bei extremen Alterungsbedingungen nicht auf. Die Abnahme des Leistungsvermögens der gealterten Betonverbunde ist demnach auf Veränderungen der Gefügestruktur in der Grenzschicht zurückzuführen.

Obwohl die Betonproben erst im bereits weit fortgeschrittenen Hydratationsstadium (nach 7 d) erhöhten Temperaturen und maximalem Feuchteangebot ausgesetzt werden, zeigt sich, dass es vor allem in der Grenzschicht zu starken Phasenumwandlungen kommt (Abb. 5.66). Zu Gefügeumwandlungen kann es besonders dann kommen, wenn der Beton zeitweise durchfeuchtet ist und das Gefüge einen Transport von gelösten Reaktionspartnern zulässt, so dass es zur lokalen Anreicherung von Reaktionsprodukten kommt. Diese Voraussetzungen werden bei der Wasserlagerung der Betonverbunde bei 60 und 80 °C er-

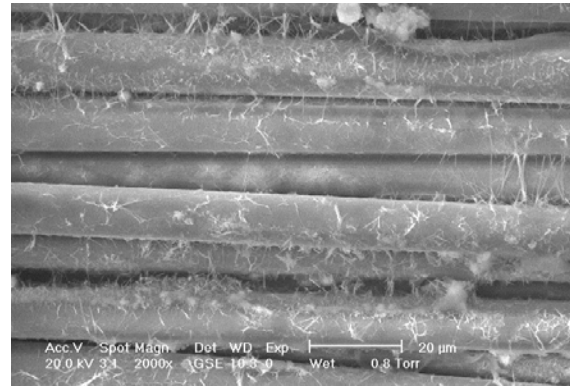
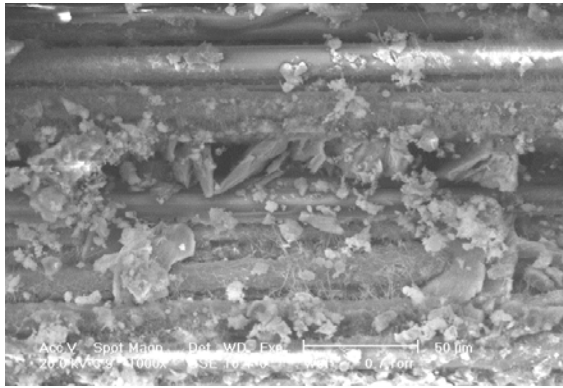


Abb. 5.65: VET ARG P2, Wasserlagerung, 20 °C, 180 d: Gefügestruktur in der Grenzschicht
Abb. 5.66: VET ARG P2, Wasserlagerung, 80 °C, 180 d: Gefügestruktur in der Grenzschicht

füllt. Von verschiedenen Autoren [144–146] wird über den Einfluss von Feuchte auf die Dauerhaftigkeit und Festigkeit von Beton im Zusammenhang mit Wärmebehandlungen berichtet. Nach SYLLA [144] treten Phasenneubildungen in jedem feuchten, wärmebehandelten Beton über lange Zeiträume hinweg auf. (Unter der Wärmebehandlung wird die Wärmezufuhr nach dem Verdichten von Betonen bezeichnet, wodurch eine Steigerung der Frühfestigkeit erreicht wird [68].) Bei der Wahl geeigneter Alterungsbedingungen zur Beurteilung des Leistungsvermögens von glasfaserverstärkten Betonverbunden müssen demnach Auswirkungen von Temperatur und Umgebungsfeuchte berücksichtigt werden.

BUTLER führte Alterungsversuche (40 °C, Nebelkammer) an AR-glasfaserverstärkten Betonproben mit verschiedenen Matrixzusammensetzungen in Kombination mit Gefügeuntersuchungen der Grenzschicht durch [7]. Auch dabei zeigten sich Abnahmen des Leistungsvermögens, basierend auf Gefügeveränderungen. Unter anderem wurde eine hochalkalische Matrixzusammensetzung ohne puzzolanische Bindemittelbestandteile verwendet, die daher keine typische Feinbetonrezeptur für den Einsatz von AR-Glasfasern ist. Lediglich AR-Glasfilamente in Betonproben mit dieser besonders aggressiven Matrix zeigten nach 360 d sichtbare Oberflächenveränderungen, die den typischen, lochförmigen Korrosionsmerkmalen entsprechen, wie sie durch die Alterung von Glasfasern in Zementlösungen ($pH = 13$, 80 °C, 180 d) hervorgerufen werden.

Für die Beurteilung des Leistungsvermögens von Betonverbunden mit Beschichtung P3 wurde basierend auf den obigen Untersuchungen die Standardlagerung, die Wasserlagerung bei 20 °C und die Nebelkammerlagerung bei 40 °C ausgewählt. In Abb. 5.67 sind die Garnauszugskurven von VET ARG mit Beschichtung P1, P2 sowie P3 nach 90 d Lagerung bei den genannten Alterungsbedingungen dargestellt. Im Vergleich zu den Beschichtungen P1 und P2 auf Styrol-Butadien-Basis zeigt die Epoxidharzbeschichtung P3 einen deutlich steileren Anstieg nach dem Matrixversagen. F_{max} liegt um ca. 200 N über den Werten von P1 und P2. Die Garnauszugsarbeit (Tab. D.1) liegt mit $W = 0,510$ Nm zwar unter den Werten für P1 und P2 mit 0,948 bzw. 0,618 Nm, das Erreichen des hohen Kraftmaximums kurz nach dem Matrixversagen ist aber im Gegensatz zu den Beschichtungen P1 und P2 vorteilhafter. Die Wasserlagerung sowie die Nebelkammerlagerung zeigen, dass

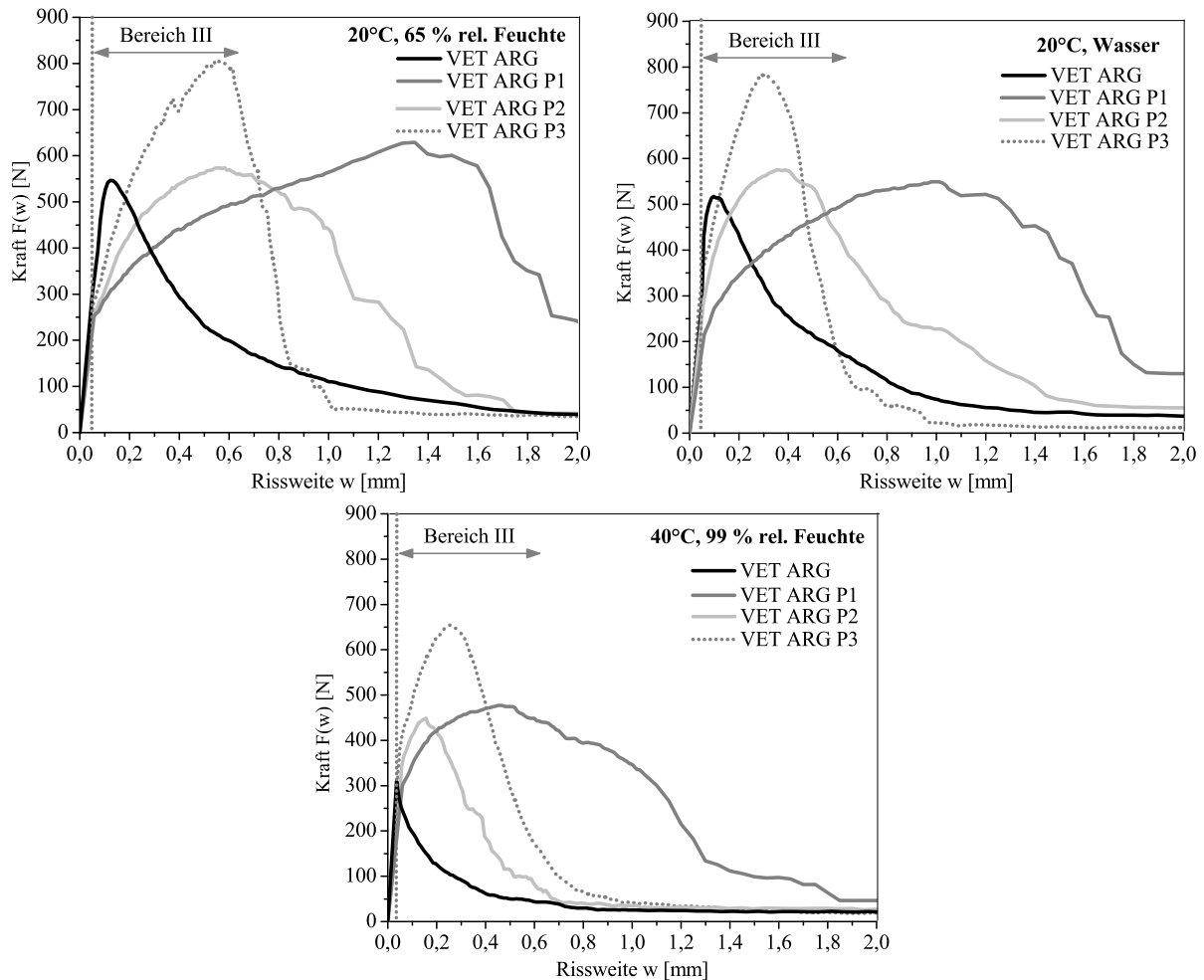


Abb. 5.67: Garnzugkraft-Rissweiten-Kurven von Betonzugproben für VET ARG ohne und mit Beschichtung P1, P2 und P2 nach Standardlagerung (20 °C, 65 % r.L.), sowie Wasserlagerung bei 20 °C und Nebelkammerlagerung (40 °C, 99 % r.L.) jeweils nach 90 d

Beschichtung P3 auch bei erhöhtem Feuchteangebot sowie erhöhter Temperatur zu guten Ergebnissen führt. Der steile Anstieg der Garnauszugskraft zu Beginn des Bereiches III bleibt erhalten und ist ein Hinweis darauf, dass sich zahlreiche Filamente schon bei geringen Rissweiten am Lastabtrag beteiligen und somit ein großer Teil der Garnzugkraft ausgenutzt wird. Wie auch bei den Alterungen von beschichteten Rovings in Zementlösung (Abschnitt 5.4.4) zeigt sich, dass die Beschichtung P3 zur dauerhaften Erhöhung des Leistungsvermögens von VET ARG führt. Auch die im Rovingzugversuch festgestellte, höhere Beständigkeit der vernetzten Styrol-Butadien von Beschichtung P1 im Vergleich zum thermoplastischen Styrol-Butadien P2 ist in den Alterungsversuchen an den Betonverbunden nachweisbar.

Abb. 5.68 bis 5.71 zeigen die Gefügestrukturen nach der Nebelkammerlagerung der Betonverbunde bei 40 °C (vgl. Referenzproben: Abb. 5.58 bis 5.61). VET ARG weist zahlreiche in Hydratationsprodukte eingebettete Filamente auf, jedoch ist das Gefüge nach der Alterung gröber strukturiert und portlandithaltiger. VET ARG P1 zeigt im Vergleich zur Referenzprobe mehr Hydratationsprodukte. Die Umhüllung der Filamente ist allerdings

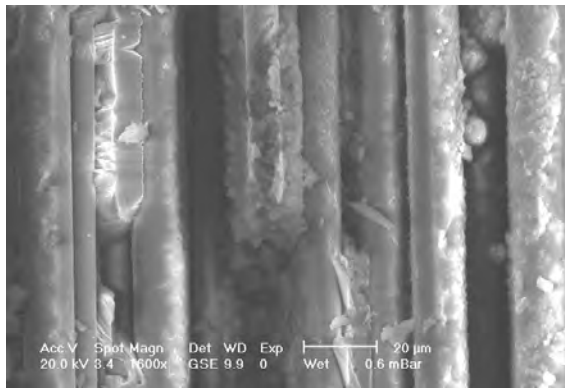


Abb. 5.68: VET ARG, Nebelkammerlagerung, 40 °C, 90 d: Gefügestruktur in der Grenzschicht

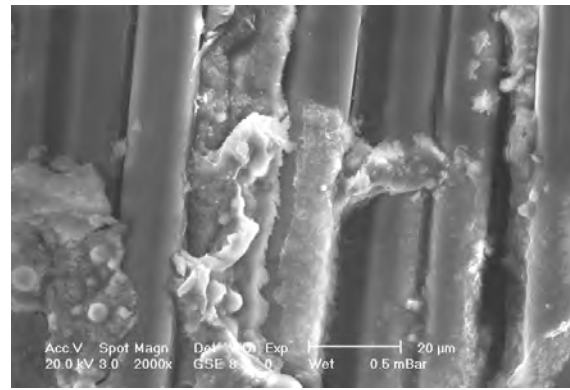


Abb. 5.69: VET ARG P1, Nebelkammerlagerung, 40 °C, 90 d: Gefügestruktur in der Grenzschicht

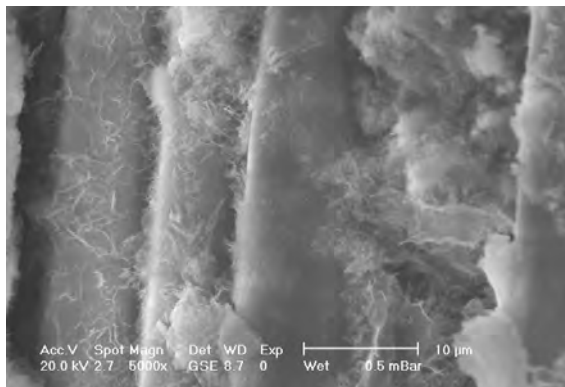


Abb. 5.70: VET ARG P2, Nebelkammerlagerung, 40 °C, 90 d: Gefügestruktur in der Grenzschicht

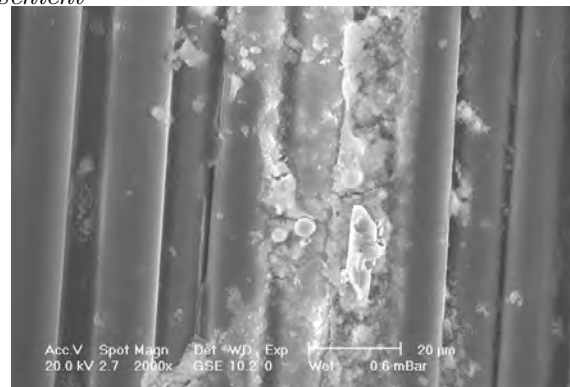


Abb. 5.71: VET ARG P3, Nebelkammerlagerung, 40 °C, 90 d: Gefügestruktur in der Grenzschicht

inhomogen. Die Gefügestruktur von VET ARG P2 ist gleichmäßiger. Es sind CSH-Phasen erkennbar, die mit der Beschichtung verwachsen wirken. Beschichtung P3 erscheint versprödet, wobei im Vergleich zur Referenzprobe kaum Hydratationsprodukte erkennbar sind. Die Garnauszugskraft-Rissweiten-Kurven zeigen jedoch, dass eine Aktivierung der Filamente stattgefunden hat. Es wird vermutet, dass die Aufspaltung der Betonproben zum Freilegen der Grenzschicht zum Abplatzen der versprödeten Beschichtung geführt hat, wodurch auch die Hydratationsprodukte größtenteils entfernt wurden.

5.5.3 Zusammenfassung

- der zweiseitige Auszugsversuch an Betonverbunden mit unterkritischen Faservolumen-gehalt ist eine geeignete Methode, um Veränderungen in der Grenzschicht in Bezug auf das Leistungsvermögen des Verbundes von unbeschichteten bzw. polymerbeschichteten Multifilamentgarnen detektieren zu können
- das Aufbringen von Polymerbeschichtungen auf IPF ARG führt im Gegensatz zu VET ARG zu einem deutlichen Anstieg des Leistungsvermögens, da Schlichte und Beschichtung chemisch aufeinander abgestimmt sind und die Verwendung assemblier-

ter Rovings eine homogenere Verteilung der Beschichtung im Multifilamentgarn mit sich bringt

- durch die Polymerbeschichtung wird die Art der Ausbildung von Hydratationsprodukten auf den Filamentoberflächen in der Grenzschicht beeinflusst; Beschichtung P3 (Epoxidharzbasis) führte zu einer dichten, gleichmäßigen Umhüllung der Filamente
- aus den Alterungsversuchen an Betonverbunden geht hervor, dass eine erhöhte Umgebungsfeuchte sowohl die Degradation der Polymerbeschichtung beschleunigt als auch die Gefügebildung in der Grenzschicht stark beeinflusst
- Lagerungstemperaturen ab 60 °C führen innerhalb von 28 d zu einem starken Abfall des Leistungsvermögens für VET ARG im geschichteten als auch im beschichteten Zustand; eine Alterung von Betonverbunden zur Beurteilung der Beständigkeit der Polymerbeschichtungen sollte daher nicht bei einer Temperatur von weit über 40 °C durchgeführt werden
- Beschichtung P1 (vernetztes Styrol-Butadien) weist eine höhere Beständigkeit als P2 (thermoplastisches Styrol-Butadien) auf, Beschichtung P3 führt im Vergleich dazu zu den besten Verbundeigenschaften bei der Alterung; diese Ergebnisse entsprechen den bei Rovingzugversuchen nach Alterung in Zementlösung festgestellten Beobachtungen
- selbst bei extremen Alterungsbedingungen (Wasserlagerung, 80 °C, 360 d), die einen völligen Verlust des Arbeitsvermögens der Betonverbunde mit sich brachten, konnten an den Glasfilamenten keine korrosionsbedingten Schädigungen nachgewiesen werden; die Abnahme des Arbeitsvermögens ist maßgeblich auf Gefügeveränderungen bzw. Polymerdegradation zurückzuführen, nicht aber auf Glasfaserkorrosion

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Gegenstand der Arbeit ist es, die werkstoffseitigen Veränderungen von AR-Glasfasern in Abhängigkeit von der Zeit und dem Korrosionsmedium zu identifizieren und deren Auswirkung auf die Verbundeigenschaften abzuschätzen, um so Aussagen zur Dauerhaftigkeit von textilbewehrtem Beton abzuleiten. Da der Verbundwerkstoff aus einzelnen Komponenten - Glasfaser, Schlichte, Polymerbeschichtung, Feinbeton - besteht, ist die Summe aller ablaufenden Prozesse und Wechselwirkungen ausschlaggebend für das Leistungsvermögen des Verbundes über die gesamte Gebrauchsdauer. Die altersabhängigen Veränderungen in der Grenzschicht zwischen den einzelnen Komponenten sind dabei besonders zu berücksichtigen.

In dieser Arbeit wurden Alterungsmethoden aus Industrie und Literatur zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit von AR-Glasfasern in alkalischen Lösungen vergleichend untersucht und hinsichtlich ihrer Aussagekraft zur Beurteilung der Beständigkeit von Schichten und Polymerbeschichtungen sowie ihrer Übertragbarkeit auf reale Betonverbunde bewertet. Die Untersuchungen wurden an ungeschlichtetem AR-Glas sowie an AR-Glas mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen in Form von Filamenten und Rovings in alkalischen Lösungen sowie an Betonverbunden durchgeführt. Die Abschätzung der chemischen Beständigkeit anhand von Zugversuchen am Filament und am Roving in Verbindung mit rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wird als Variante genutzt, um korrosionsbedingte Veränderungen an der Filamentoberfläche zu detektieren und deren Auswirkung in der Grenzschicht und somit auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundes aufzuklären.

Die Bruchspannungsverteilungen von Filamenten lassen sich mittels monomodaler, zweiparametrischer WEIBULL-Verteilungsfunktion analysieren. Bruchspannungsverteilungen von Glasfasern im geschichteten Zustand zeigen im WEIBULL-Diagramm einen linearen Verlauf und lassen sich durch eine Ausgleichsgerade beschreiben. Bei der Alterung von Glasfasern kommt es zur Neubildung bzw. zum Wachstum von Oberflächendefekten, die sich auf die Filamentbruchspannung auswirken und zum Auftreten vermengter Verteilungsfunktionen führen. Das Separieren der Gesamtverteilung in einzelne Verteilungen anhand definierter Kriterien und die Auswertung der so bestimmten WEIBULL-Kennwerte ermöglichen das indirekte Erfassen von Veränderungen an der Filamentoberfläche. Die Anwendung der Maximum-Likelihood-Methode zur Ermittlung der Ausgleichsgerade ist für die

Analyse von Bruchspannungsverteilungen vorteilhaft, bei denen das Auftreten vermengter Verteilungen nicht zu erwarten ist. Für die Auswertung vermengter Verteilungsfunktionen erweist sich die Berechnung der Ausgleichsgerade mittels linearer Regressionsanalyse als günstiger.

Die verwendeten Korrosionsmedien NaOH-Lösung und abfiltrierte Zementlösung initiieren aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung die Ausbildung verschiedener, charakteristischer Korrosionsmerkmale. In NaOH-Lösung führt die Auflösung des Si-O-Si-Netzwerkes zur Ausbildung einer korrodierten Faserhülle, die sich bei entsprechender Volumenzunahme, durch die Einlagerung von Wassermolekülen, selbständig ablösen kann. Die darunter befindliche, „neue“ Glasfaseroberfläche ist unversehrt und besitzt die gleiche chemische Zusammensetzung wie die Ausgangsfaser. In Zementlösung verhindert die sich bildende, schwerlösliche Ca-Si-Schicht eine vollflächige Korrosion der Faseroberfläche, so dass nur an lokal begrenzten Bereichen Glaskorrosion in lochartiger Form stattfindet. Ein steigender pH-Wert besitzt eine beschleunigte Wirkung auf die Ausbildung der jeweiligen Korrosionserscheinungen, verändert deren grundsätzlichen Mechanismus jedoch nicht. Für beide Korrosionslösungen wurde ein Schema entwickelt, das die einzelnen Korrosionszustände wiedergibt.

Die Bruchspannung der Filamente wird beim Durchlaufen der unterschiedlichen Korrosionszustände auf verschiedene Weise beeinflusst. In NaOH-Lösung führt das Ausbilden der Korrosionsschicht vorerst zu einem Bruchspannungsabfall. Das Ablösen der korrodierten Hülle lässt die Bruchspannung jedoch wieder ansteigen, bis die darunter liegende Glasfaseroberfläche wiederum angegriffen wird. In Zementlösung wird die Bruchspannung der Filamente über einen weiten Temperatur- bzw. Zeitbereich aufgrund der Ca-Si-Schicht nicht herabgesetzt. Wird diese Schutzschicht durchbrochen, so dass eine lochartige Korrosion der Glasfaseroberfläche stattfindet, führt dies zur plötzlichen Abnahme der Bruchspannung.

Die Voruntersuchungen an ungeschlichteten AR-Glasfasern bildeten die Grundlage zur Ableitung geeigneter Alterungsbedingungen zur Beurteilung der Beständigkeit unterschiedlicher Schichten auf Basis von Epoxidharzdispersionen in Kombination mit verschiedenen Silanen. In 5%-NaOH-Lösung wurde die Alterung bei einer Temperatur von 20°C über einen Zeitraum von 15 d durchgeführt. In diesem Zeitraum tritt nur eine anfängliche Korrosion ein. Dabei zeigt sich eine Verbesserung der Beständigkeit durch den Silanaustausch von N-Propyltrimethoxysilan (PTMO) zu 3-Aminopropyltrimethoxysilan (γ -APS). Das Einbringen von SiO_2 -Partikeln in die Schlichte führt zur Ausbildung einer Opferschicht, wodurch sich eine höhere Beständigkeit für die Glasfasern ergibt. In Zementlösung wurden Alterungsbedingungen von 40°C über einen Zeitraum von 28 d eingesetzt, um ein Absinken der Filamentbruchspannung auf das Niveau der ungeschlichteten Filamente zu erreichen. Unterschiede in der Beständigkeit von Schichten mit verschiedenen Silanen konnten in Zementlösung nicht detektiert werden. SiO_2 -Partikel in der Schlichte führten in Zementlösung zur höchsten Bruchspannungsabnahme innerhalb des betrachteten Zeitraums.

Da die chemische Zusammensetzung der Korrosionslösung den Korrosionsmechanismus bedingt, sind zur Vorhersage der Beständigkeit der AR-Glasfasern in Beton nur Ca-haltige Lösungen mit betonähnlicher Zusammensetzung (Porenlösung) verwendbar. Die in NaOH-Lösung festgestellten Korrosionserscheinungen konnten im Beton nicht nachgewiesen werden. Alterungsmethoden, die die Anwendung von 5%-NaOH-Lösung vorschreiben, sind geeignet, um die Alkali-resistenz von Glasfasern unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung oder Oberflächenmodifikation zu prüfen. Abschätzungen über die Dauerhaftigkeit von Glasfasern in Beton lassen sich daraus nicht ableiten.

Parallel zu den Zugversuchen an den gealterten Filamenten wurde der Schlichte-gehalt durch die Ermittlung des Glühverlustes bestimmt. Ein Zusammenhang zwischen der Abnahme des Schlichte-gehaltes und der entsprechenden Filamentbruchspannung konnte nicht festgestellt werden, da die Verteilung der Schlichte zwischen und auf den Filamenten und damit die angreifbare Schlichteoberfläche den Masseverlust in stärkerem Maße beeinflusst als die unterschiedliche Alkali-resistenz. Auch an gealterten Filamenten kann sich noch (gealterte) Schlichte befinden. Durch die Alterung im Korrosionsmedium entstehende Veränderungen wie Kristallaufwachsungen oder wasserhaltige Korrosionsschichten müssen bei der Auswertung des Masseverlustes berücksichtigt werden.

Untersuchungen zur Beständigkeit von Polymerbeschichtungen in alkalischen Lösungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht an IPF ARG durchgeführt, sondern konzentrierten sich auf VET ARG, obwohl die Polymerbeschichtungen auf definiert geschichteten IPF ARG Fasern deutlich bessere Ergebnisse erzielten. Dadurch konnten die höhere Streuung der ermittelten Kennwerte sowie der Einfluss der unterschiedlichen Verteilung der Polymerbeschichtung, die aus der textilen Aufmachung (IPF ARG Roving assembliert, VET ARG Direktroving) resultieren, ausgeschlossen werden. Die Rovingzugfestigkeit im Ausgangszustand wurde durch die Beschichtungen auf Styrol-Butadien-Basis um $\approx 35\%$ erhöht und durch die Beschichtung auf Epoxidharzbasis um $\approx 70\%$. In 5%-NaOH-Lösung führen Temperaturerhöhungen zu einer Überlagerung der Polymerdegradation und der Glaskorrosion, so dass Aussagen zur Beständigkeit der Beschichtungen nur bei 20°C getroffen werden konnten. Innerhalb der betrachteten 28 d Lagerungszeit erwiesen sich die Styrol-Butadien-Beschichtungen in NaOH-Lösung sowie in Zementlösung als beständiger. Extreme Alterungsbedingungen in Zementlösung zeigten, dass die Epoxidharzbeschichtung aufgrund ihrer homogeneren Verteilung auf der Filamentoberfläche die Glaskorrosion behindert.

Der zweiseitige Auszugsversuch an Betonverbunden mit unterkritischem Faservolumengehalt ist eine geeignete Methode, um Gefügeveränderungen in der Grenzschicht zwischen Glasfaser und Betonmatrix erfassen zu können. Das Aufbringen der Polymerbeschichtungen auf IPF ARG führte zu einem deutlichen Anstieg des Leistungsvermögens, da Schlichte und Beschichtung chemisch aufeinander abgestimmt sind und die Verwendung assemblierter Rovings eine gleichmäßigere Verteilung der Beschichtung mit sich bringt. Durch die Polymerbeschichtung wird die Art der Ausbildung der Hydratationsprodukte auf den Filamentoberflächen beeinflusst. Mit der Epoxidharzbeschichtung kann eine dichte, homogene Umhüllung der Filamente mit CSH-Phasen erzielt werden. Die Alte-

rungsversuche von Betonverbunden mit VET ARG bei unterschiedlichen Bedingungen zeigte, dass durch die Polymerbeschichtung das Leistungsvermögen über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt.

Mit steigender Umgebungsfeuchte können Umwandlungen des Gefüges in der Grenzschicht sowie eine beschleunigte Degradation der Polymerbeschichtung identifiziert werden. Da hohe Temperaturen ab 60°C innerhalb von 28 d zu einem starken Abfall des Leistungsvermögens führen, wird empfohlen, Alterungen von Betonverbunden zur Beurteilung der Beständigkeit von Polymerbeschichtungen bei Temperaturen bis 40°C durchzuführen. Die höhere Beständigkeit von vernetztem Styrol-Butadien im Vergleich zu thermoplastischem Styrol-Butadien wird anhand der Alterungsversuche nachgewiesen. Mit der Beschichtung auf Epoxidharzdispersion werden die besten Verbundeigenschaften bei der Alterung erreicht. Die Ergebnisse der Alterung von Betonverbunden und der Alterung in Zementlösung stimmen hinsichtlich der Beständigkeit der Polymere überein.

Selbst bei extremen Alterungsbedingungen der Verbundprüfkörper (80°C, Wasserlagerung, 360 d), die zu einem vollständigen Verlust des Arbeitsvermögens der Betonverbunde führten, konnten an den AR-Glasfilamenten keine korrosionsbedingten Schädigungen nachgewiesen werden. Die Abnahme des Arbeitsvermögens der hier verwendeten Betonverbunde innerhalb des betrachteten Zeitraums ist auf Gefügeveränderungen in der Grenzschicht zurückzuführen, nicht jedoch auf Glasfaserkorrosion.

6.2 Ausblick

Allgemeine Vorhersagen der Lebensdauer von glasfaserverstärktem Beton sind, bedingt durch die große Vielfalt möglicher Zusammensetzungen des AR-Glases, der Schlichte bzw. Polymerbeschichtung sowie der Betonmatrix und der damit verbundenen Einflüsse auf die Beständigkeit, stets nur für eine spezifische Kombination von Werkstoffen möglich. Lediglich in Bezug auf die Dauerhaftigkeit der einzelnen im Verbund eingesetzten Komponenten können limitierende Faktoren erfasst und somit beschränkt werden.

Zur Beschreibung der Bruchspannungsverteilungen wurden in dieser Arbeit stochastische Methoden (LRA und ML-Methode) angewandt. SICKERT nutzt zur Beschreibung unscharfer Daten Fuzzy-Zufallsfunktionen, um so die natürliche Inhomogenität der Materialien zu erfassen [147].

Die Durchführung beschleunigter Alterungsversuche in alkalischen Lösungen zeigt, dass sich zahlreiche, einzelne Faktoren auf die Beständigkeit von Glasfasern auswirken. Alterungsbedingungen zur Beurteilung von Schichten können daher nicht einfach von AR-Glas auf andere, weniger resistente Fasern übertragen werden, da an diesen möglicherweise bereits Glaskorrosion erzeugt wird. Für zukünftige Untersuchungen lassen sich anhand dieser Arbeit Anforderungen an Alterungsmethoden ableiten. Die Kenntnis der Korrosionsmechanismen erlaubt die Entwicklung von Kurzzeittests, so dass Lagerungszeiten von

mehreren Tagen oder Wochen auf wenige Stunden oder Tage herabgesetzt werden können. Dies ist besonders für Aussagen zur Wirkungsweise einzelner Schlichtebestandteile vorteilhaft, da hier ein hoher Probenumfang bewältigt werden muss.

Hinsichtlich unterschiedlicher Schlichtebestandteile gibt es eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten. In der Arbeit wurde unter anderem die Auswirkung von SiO_2 -Partikeln auf die Beständigkeit von AR-Glasfasern untersucht. Der Einsatz von Metalloxiden stellt einen weiteren interessanten Bereich für zukünftige Untersuchungen dar. Ebenso bieten andere Nanopartikel in Form von Carbon-Nanotubes oder Nanoclay Möglichkeiten, die chemische Beständigkeit oder die Gefügebildung im Beton positiv zu beeinflussen [148, 149].

Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, ist die Verteilung von Schlichte und Beschichtung auf der Filamentoberfläche mitunter sehr inhomogen, da sie sich vorzugsweise in den Bereichen zwischen den Filamenten anlagern. Geeignete Methoden, um Abbauprozesse der Schlichte an den Glasfasern zu verfolgen, sollten daher mit Verfahren in Verbindung stehen, die eine möglichst genaue Positionierung auf der Filamentoberfläche zulassen. Denkbar wäre die Analyse der Schlichtedegradation mittels Infrarot-Spektroskopie. Eine weitere Möglichkeit stellt die Nano-TA (Thermische Analyse) dar, wodurch die Versprödung der Schlichte/Beschichtung während der Alterung erfasst werden könnte. Die Anwendung derartiger Methoden ist für zukünftige Arbeiten geplant.

Carbonfasern stellen neben AR-Glasfasern das am häufigsten verwendete textile Bewehrungsmaterial dar. Carbonfasern selbst unterliegen in Beton keinem korrosiven Angriff, die aufgetragenen Schichten jedoch verändern sich auch bei diesem Material mit zunehmendem Alter. Fragen der chemischen Beständigkeit werden daher auch bei dem Einsatz anderer Bewehrungsmaterialien eine Rolle zur Abschätzung der Dauerhaftigkeit spielen.

Anhang A

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

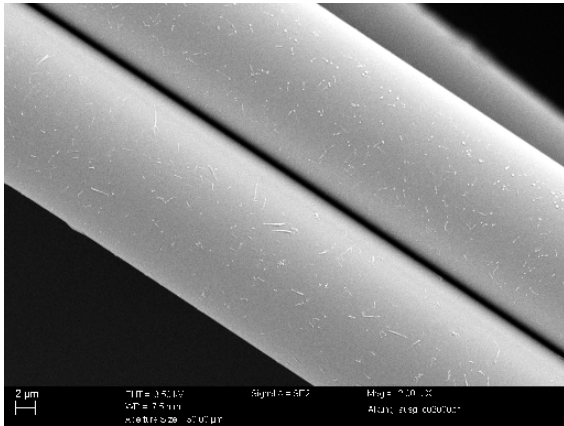


Abb. A.1: ungeschichtetes IPF ARG, Ausgangszustand; 2.000fache Vergrößerung

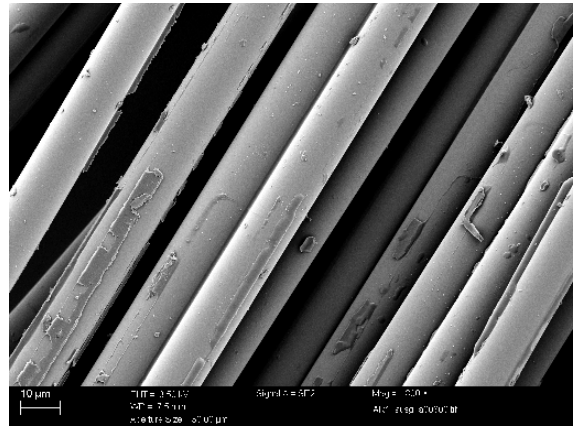


Abb. A.2: IPF ARG 1, Ausgangszustand; 800fache Vergrößerung

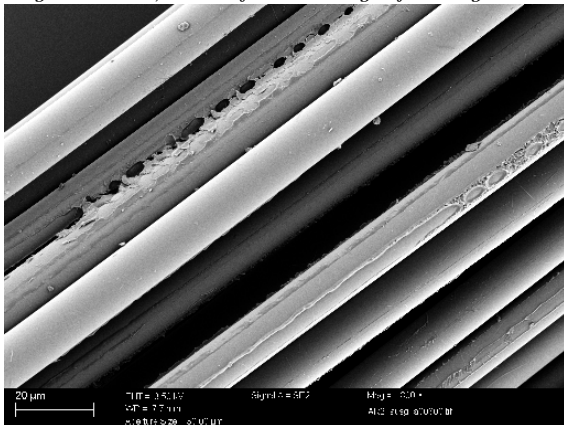


Abb. A.3: IPF ARG 2, Ausgangszustand; 800fache Vergrößerung

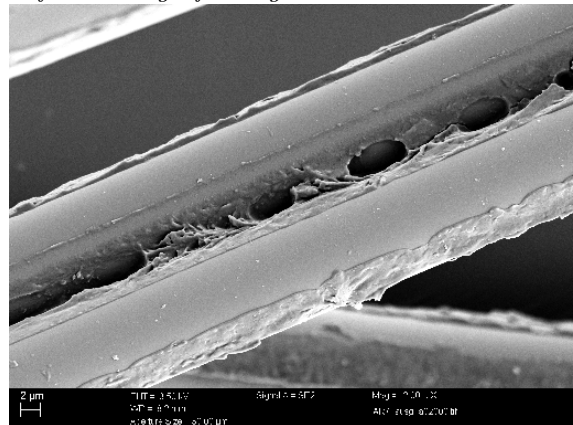


Abb. A.4: IPF ARG 7, Ausgangszustand; 2.000fache Vergrößerung

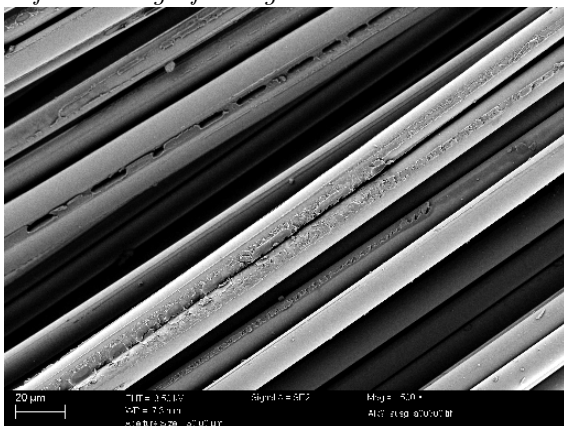


Abb. A.5: IPF ARG 9, Ausgangszustand; 500fache Vergrößerung

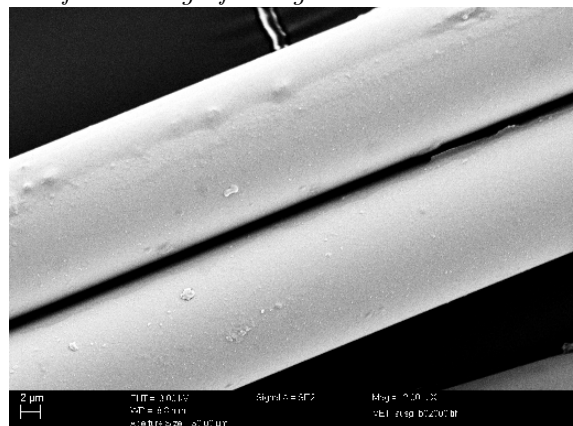


Abb. A.6: VET ARG, Ausgangszustand; 2.000fache Vergrößerung

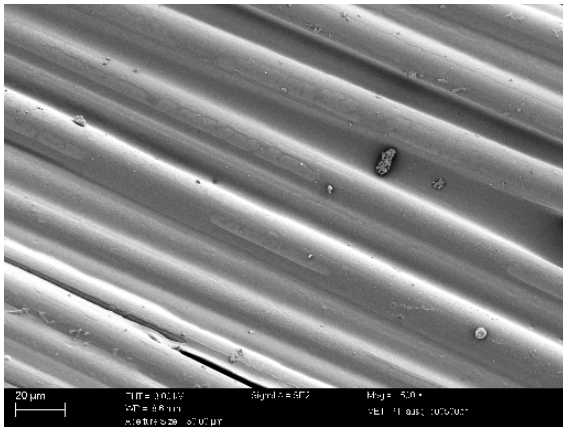


Abb. A.7: VET ARG, Beschichtung P1, Rovingoberfläche, Ausgangszustand; 500fache Vergrößerung

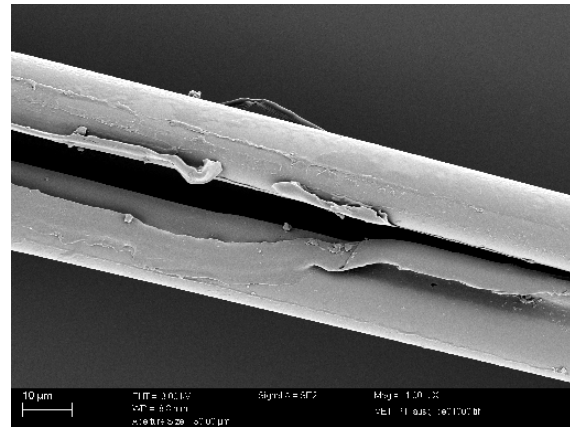


Abb. A.8: VET ARG, Beschichtung P1, dem Roving entnommene Filamente, Ausgangszustand; 1.000fache Vergrößerung

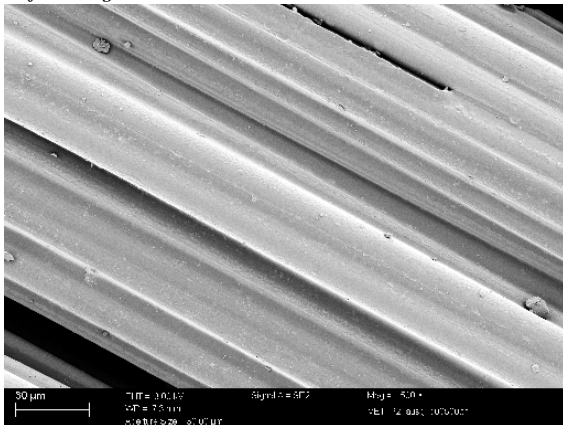


Abb. A.9: VET ARG, Beschichtung P2, Rovingoberfläche, Ausgangszustand; 500fache Vergrößerung

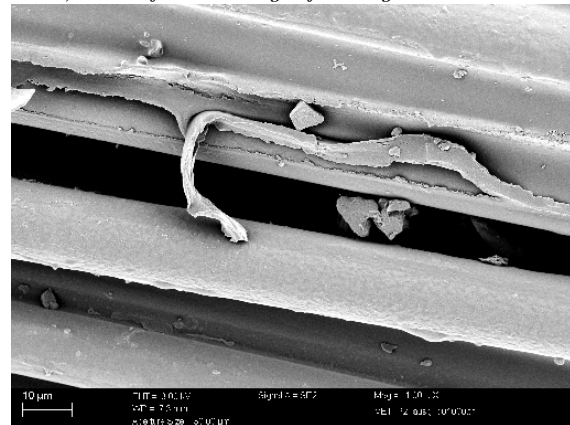


Abb. A.10: VET ARG, Beschichtung P2, dem Roving entnommene Filamente, Ausgangszustand; 1.000fache Vergrößerung

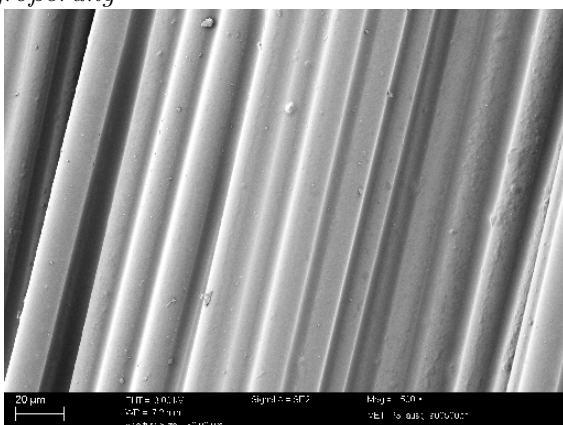


Abb. A.11: VET ARG, Beschichtung P3, Rovingoberfläche, Ausgangszustand; 500fache Vergrößerung

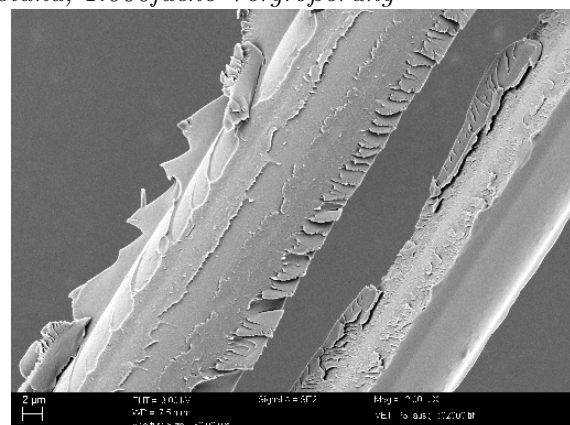


Abb. A.12: VET ARG, Beschichtung P3, dem Roving entnommene Filamente, Ausgangszustand; 2.000fache Vergrößerung

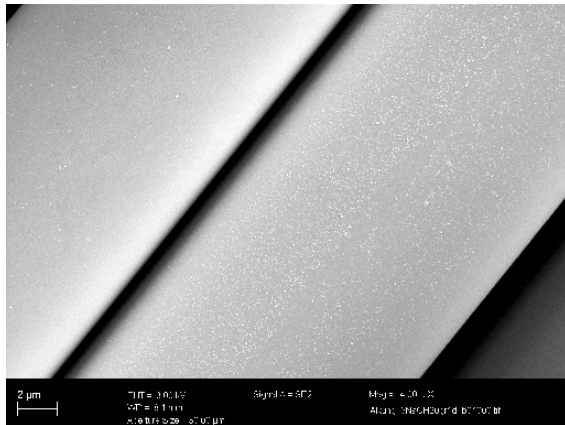


Abb. A.13: ungeschichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 20 °C, 1 d; 4.000fache Vergrößerung

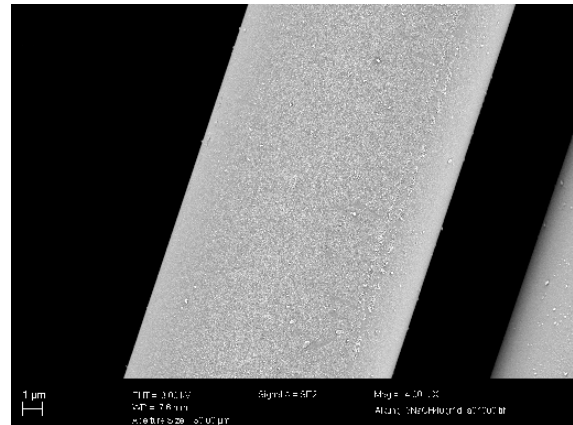


Abb. A.14: ungeschichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 40 °C, 1 d; 4.000fache Vergrößerung

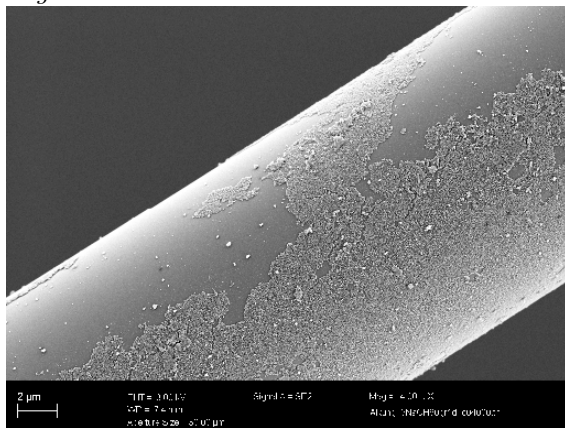


Abb. A.15: ungeschichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 60 °C, 1 d; 4.000fache Vergrößerung

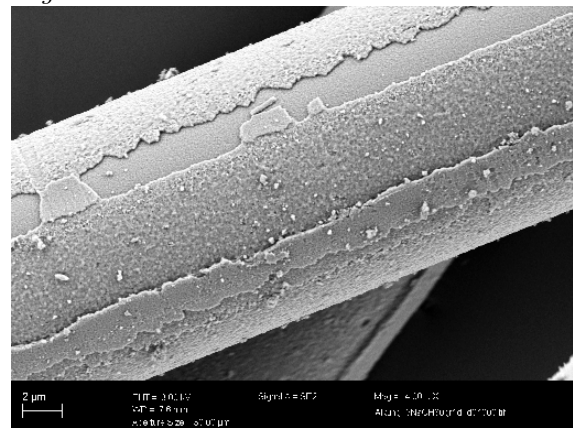


Abb. A.16: ungeschichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 80 °C, 1 d; 4.000fache Vergrößerung

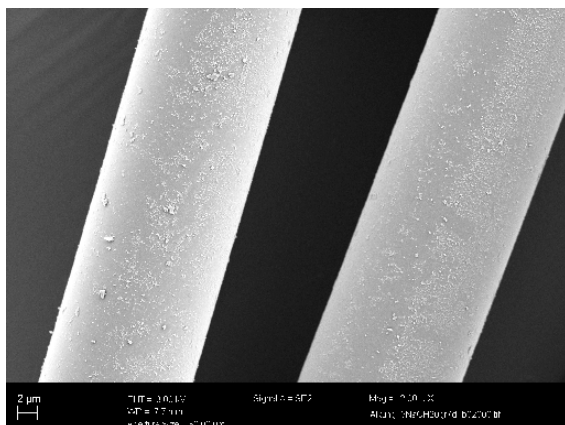


Abb. A.17: ungeschichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 20 °C, 8 d; 4.000fache Vergrößerung

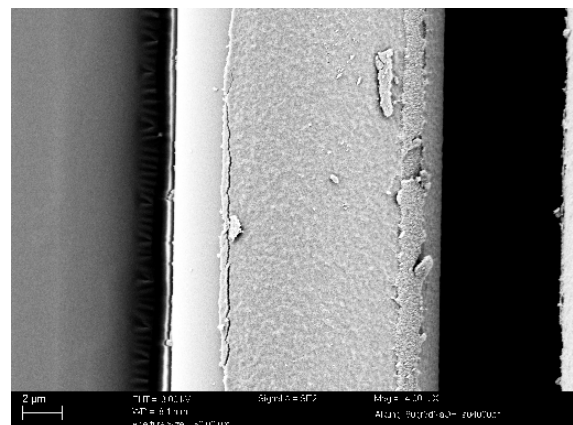


Abb. A.18: ungeschichtetes IPF ARG, 5%-NaOH-Lösung, 60 °C, 5 d; 4.000fache Vergrößerung

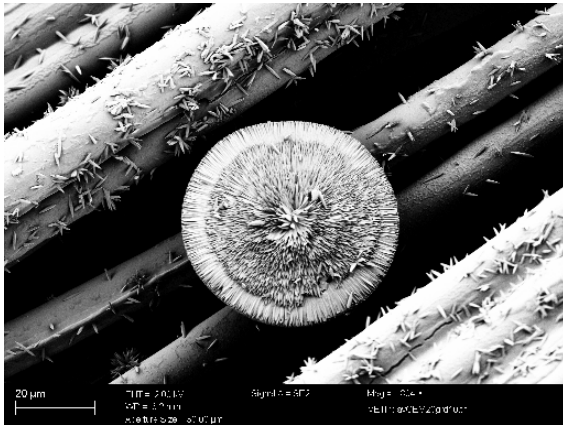


Abb. A.19: Vollständig ausgebildeter Calcitkristall zwischen AR-Glasfilamenten nach Lagerung in Zementlösung

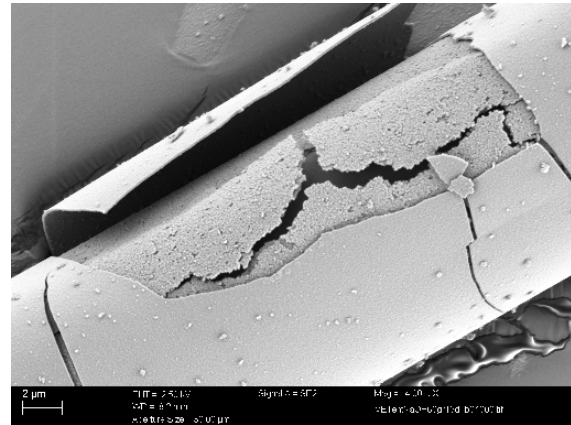


Abb. A.20: entschichtetes VET ARG, 5%-NaOH-Lösung, 60 °C, 15 d; 4.000fache Vergrößerung

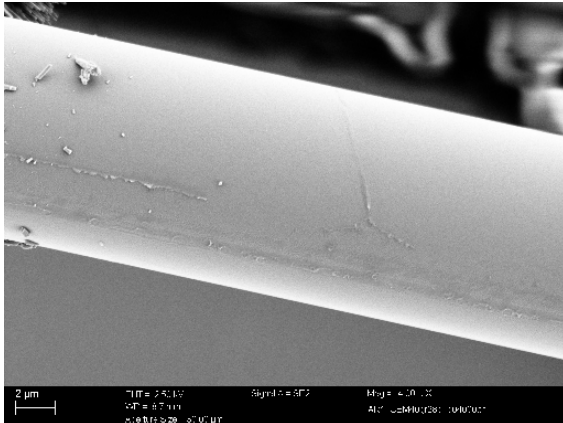


Abb. A.21: IPF ARG 1, Lagerung in Zementlösung, 40 °C, 28 d, 4.000fache Vergrößerung

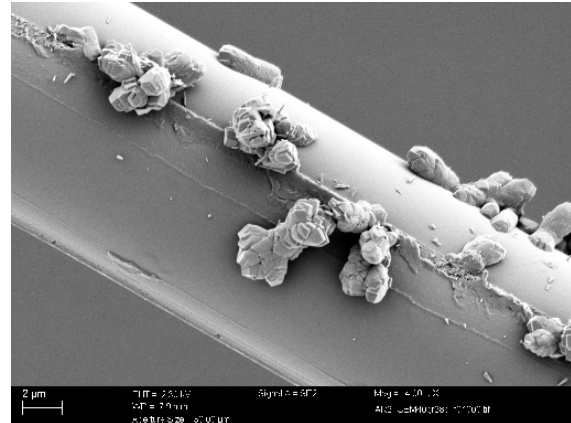


Abb. A.22: IPF ARG 2, Lagerung in Zementlösung, 40 °C, 28 d, 4.000fache Vergrößerung

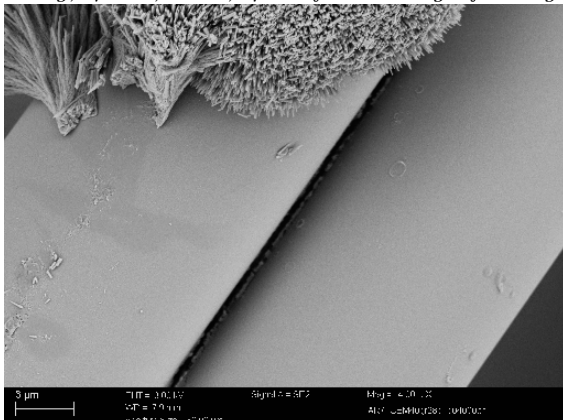


Abb. A.23: IPF ARG 7, Lagerung in Zementlösung, 40 °C, 28 d, 4.000fache Vergrößerung

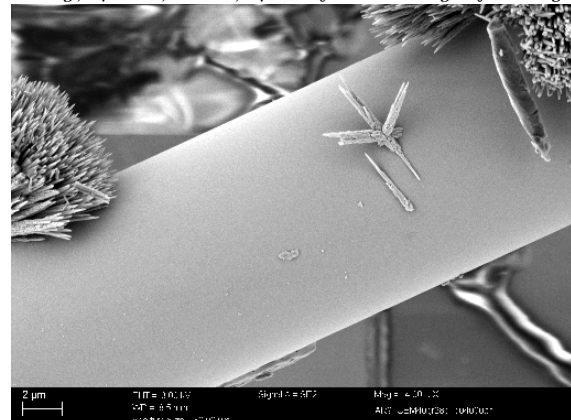


Abb. A.24: IPF ARG 9, Lagerung in Zementlösung, 40 °C, 28 d, 4.000fache Vergrößerung

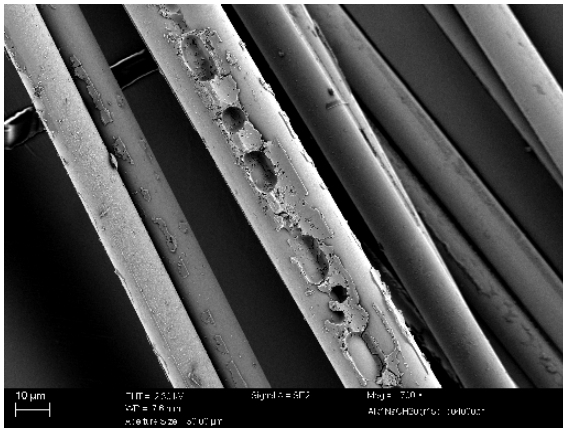


Abb. A.25: IPF ARG 1, Lagerung in 5%-NaOH-Lösung, 20 °C, 15 d, 700fache Vergrößerung

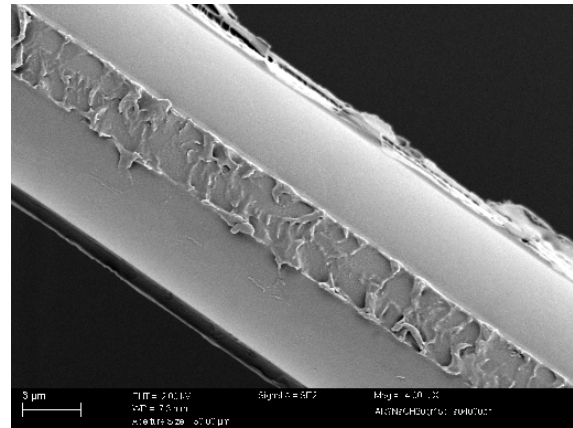


Abb. A.26: IPF ARG 9, Lagerung in 5%-NaOH-Lösung, 20 °C, 15 d, 4.000fache Vergrößerung

Anhang B

Auswertung der Bruchspannungsverteilungen

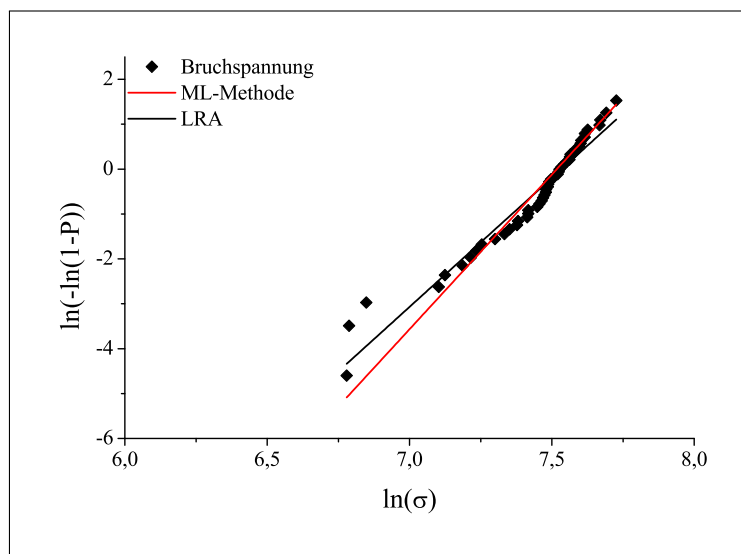


Abb. B.1: ungeschichtetes IPF ARG; Bruchspannungsverteilung im WEIBULL-Diagramm mit Ausgleichsgeraden nach der ML-Methode und der LRA (Kennwerte siehe Tab. B.1, 0 d)

Tab. B.1: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für ungeschichtetes IPF ARG nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 20 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I				Verteilung II			
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2			
0d	LRA	–	1871	–	–	5,75	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–				
	ML-Methode	1785	1851	1918	5,31	6,89	8,64	0,91	–	–	–	–	–	–	–				
1d	LRA	–	1950	–	–	3,41	–	0,86	2019	19,93	0,94	1257	3,19	0,92	14				
	ML-Methode	1796	1880	1969	4,13	5,37	6,73	0,67	2022	17,08	0,92	1251	3,44	0,92	14				
2d	LRA	–	1778	–	–	3,84	–	0,90	1854	17,87	0,96	1180	3,76	0,95	14				
	ML-Methode	1656	1730	1808	4,33	5,62	7,05	0,70	1857	15,58	0,95	1176	3,99	0,95	14				
3d	LRA	–	1848	–	–	3,65	–	0,86	1867	14,38	0,98	1043	3,34	0,98	9				
	ML-Methode	1705	1777	1851	4,61	5,99	7,51	0,51	1869	13,29	0,97	1043	3,35	0,98	9				
5d	LRA	–	1775	–	–	4,43	–	0,86	1819	17,05	0,80	1249	3,75	0,93	12				
	ML-Methode	1662	1724	1787	5,23	6,79	8,51	0,61	1816	13,31	0,75	1247	3,91	0,93	12				
6d	LRA	–	1756	–	–	3,44	–	0,86	1803	10,00	0,94	825	4,50	0,86	8				
	ML-Methode	1621	1703	1789	3,84	4,98	6,25	0,67	1804	9,61	0,94	823	4,42	0,86	8				
7d	LRA	–	1857	–	–	2,93	–	0,87	1982	18,49	0,93	1058	3,33	0,88	15				
	ML-Methode	1696	1798	1906	3,25	4,21	5,28	0,67	1982	15,59	0,92	1059	3,28	0,88	15				
8d	LRA	–	1656	–	–	3,62	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–				
	ML-Methode	1546	1647	1754	3,02	3,92	4,91	0,95	–	–	–	–	–	–	–				

Tab. B.2: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für ungeschichtetes IPF ARG nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 40 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT							Verteilung I			Verteilung II			
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2
0d	LRA	–	1871	–	–	5,75	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1785	1851	1918	5,31	6,89	8,64	0,91	–	–	–	–	–	–	–
1d	LRA	–	1833	–	–	3,03	–	0,82	1841	14,45	0,91	1119	2,33	0,91	11
	ML-Methode	1654	1733	1814	4,12	5,35	6,71	0,28	1844	11,35	0,88	1102	2,75	0,87	11
2d	LRA	–	1751	–	–	2,80	–	0,90	1835	9,52	0,95	777	3,57	0,97	10
	ML-Methode	1591	1691	1798	3,11	4,04	5,06	0,72	1835	9,69	0,95	778	3,36	0,97	10
3d	LRA	–	1612	–	–	2,94	–	0,92	1765	12,50	0,94	1003	3,03	0,92	17
	ML-Methode	1475	1572	1674	3,01	3,91	4,89	0,79	1767	11,20	0,93	998	3,27	0,91	17
5d	LRA	–	1712	–	–	2,82	–	0,92	1862	9,48	0,95	844	3,92	0,95	13
	ML-Methode	1564	1673	1789	2,82	3,66	4,59	0,82	1862	9,65	0,95	845	3,95	0,95	13
6d	LRA	–	1725	–	–	3,29	–	0,94	1897	12,44	0,93	1092	3,74	0,97	17
	ML-Methode	1597	1696	1801	3,15	4,09	5,12	0,87	1901	10,47	0,91	1092	3,74	0,97	17
7d	LRA	–	1610	–	–	5,29	–	0,93	1651	12,43	0,90	1086	4,85	0,96	9
	ML-Methode	1529	1583	1639	5,45	7,08	8,87	0,80	1651	12,44	0,89	1079	5,36	0,94	9
8d	LRA	–	1619	–	–	3,17	–	0,92	1700	7,05	0,96	674	7,03	0,93	8
	ML-Methode	1492	1586	1685	3,13	4,06	5,09	0,83	1699	7,05	0,96	674	6,46	0,93	8

Tab. B.3: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für ungeschichtetes IPF ARG nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 60 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01}	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02}	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	1871	–	–	5,75	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–	–	
	ML-Methode	1785	1851	1918	5,31	6,89	8,64	0,91	–	–	–	–	–	–	–	–	
1d	LRA	–	1829	–	–	4,62	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–	–	
	ML-Methode	1723	1803	1887	4,17	5,41	6,78	0,91	–	–	–	–	–	–	–	–	
2d	LRA	–	1680	–	–	5,11	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–	–	
	ML-Methode	1601	1682	1767	3,86	5,01	6,28	0,98	–	–	–	–	–	–	–	–	
3d	LRA	–	1624	–	–	3,45	–	0,93	1686	9,30	0,96	909	3,28	0,97	10		
	ML-Methode	1500	1583	1670	3,54	4,59	5,75	0,81	1583	4,59	0,95	906	3,51	0,96	10		
5d	LRA	–	1268	–	–	5,59	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–	–	
	ML-Methode	1212	1267	1324	4,29	5,57	6,98	0,99	–	–	–	–	–	–	–	–	
6d	LRA	–	1365	–	–	4,96	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–	–	
	ML-Methode	1297	1365	1436	3,73	4,85	6,07	0,96	–	–	–	–	–	–	–	–	
7d	LRA	–	1354	–	–	5,04	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–	–	
	ML-Methode	1284	1341	1400	4,40	5,71	7,15	0,94	–	–	–	–	–	–	–	–	
8d	LRA	–	1608	–	–	5,78	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–	–	
	ML-Methode	1535	1592	1651	5,19	6,74	8,45	0,92	–	–	–	–	–	–	–	–	

Tab. B.4: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für ungeschichtetes IPF ARG nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 80 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

GESAMT									
Name	Methode	σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	
0d	LRA	–	1871	–	–	5,75	–	0,95	
	ML-Methode	1785	1851	1918	5,31	6,89	8,64	0,91	
1d	LRA	–	1587	–	–	3,15	–	0,85	
	ML-Methode	1449	1520	1594	3,97	5,15	6,45	0,46	
2d	LRA	–	1650	–	–	6,53	–	0,97	
	ML-Methode	1585	1638	1691	5,88	7,63	9,56	0,93	
3d	LRA	–	1703	–	–	8,60	–	0,95	
	ML-Methode	1649	1692	1737	7,37	9,56	11,99	0,93	

Verteilung I										Verteilung II			Verteilung III		
Name	Methode	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	σ_{03} [MPa]	m_3	R_3^2	n_3		
0d	LRA	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	1640	18,50	0,88	35	1301	11,54	0,94	8	633	5,25	0,94	7		
	ML-Methode	1641	16,62	0,88	35	1300	11,76	0,94	8	627	6,19	0,90	7		
2d	LRA	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–		
3d	LRA	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–		

Tab. B.5: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für IPF ARG 1 nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 20 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	m_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	m_2	
0d	LRA	–	2462	–	–	10,02	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2402	2464	2527	7,45	9,67	12,11	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2380	–	–	7,39	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2302	2378	2456	5,89	7,64	9,58	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	1967	–	–	13,78	–	0,82	1963	32,22	0,93	45	1651	8,63	0,90		
	ML-Methode	1923	1942	1962	18,87	24,50	30,71	0,32	1958	41,48	0,88	45	1641	11,05	0,83		
10d	LRA	–	1713	–	–	18,68	–	0,90	1719	44,15	0,97	42	1537	14,24	0,90		
	ML-Methode	1686	1702	1718	20,58	26,71	33,47	0,74	1720	50,00	0,95	42	1525	20,89	0,70		
15d	LRA	–	1507	–	–	12,85	–	0,86	1510	40,49	0,88	42	1278	10,40	0,97		
	ML-Methode	1392	1409	1427	15,08	19,57	24,53	0,63	1512	32,46	0,84	42	1275	11,92	0,95		

Tab. B.6: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für IPF ARG 2 nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 20 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	m_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	m_2	
0d	LRA	–	2766	–	–	8,70	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2686	2758	2832	7,18	9,32	11,68	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2515	–	–	7,62	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2430	2496	2564	7,11	9,23	11,57	0,91	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	1855	–	–	17,08	–	0,74	1840	55,26	0,97	46	1597	9,03	0,91		
	ML-Methode	1818	1831	1845	38,58	50,08	62,77	0,06	1841	50,08	0,97	46	1591	10,82	0,87		
10d	LRA	–	1639	–	–	20,36	–	0,78	1632	57,77	0,97	45	1481	10,58	0,85		
	ML-Methode	1611	1623	1635	26,66	34,61	43,38	0,40	1632	48,56	0,94	45	1463	18,12	45		
15d	LRA	–	1484	–	–	32,41	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1472	1483	1494	26,17	33,97	42,57	0,97	–	–	–	–	–	–	–		

Tab. B.7: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für IPF ARG 7 nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 20 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	2554	–	–	8,84	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2480	2540	2601	7,97	10,35	12,97	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2269	–	–	14,20	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2229	2265	2301	12,01	15,59	19,54	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	2293	–	–	9,22	–	0,89	2312	28,53	0,98	42	1735	11,36	0,96	8	
	ML-Methode	2224	2265	2307	10,48	13,61	17,06	0,69	2313	26,38	0,97	42	1730	13,37	0,93	8	
10d	LRA	–	2254	–	–	8,71	–	0,94	2344	44,44	0,95	31	1905	11,13	0,98	19	
	ML-Methode	2191	2243	2296	8,09	10,50	13,16	0,90	2344	40,67	0,94	31	1905	10,76	0,98	19	
15d	LRA	–	2049	–	–	7,40	–	0,94	2247	30,13	0,98	23	1758	10,79	0,96	27	
	ML-Methode	1983	2049	2117	5,79	7,52	9,42	0,94	2246	30,51	0,98	23	1760	10,05	0,96	27	

Tab. B.8: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für IPF ARG 9 nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 20 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I				Verteilung II			
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	m_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	m_2			
0d	LRA	–	2475	–	–	9,72	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–				
	ML-Methode	2410	2469	2530	7,84	10,18	12,76	0,98	–	–	–	–	–	–	–				
1d	LRA	–	2207	–	–	12,56	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–				
	ML-Methode	2162	2204	2246	10,02	13,00	16,30	0,97	–	–	–	–	–	–	–				
7d	LRA	–	1832	–	–	15,16	–	0,95	1854	33,79	0,95	41	1560	20,65	0,99				
	ML-Methode	1800	1825	1850	14,09	18,29	22,92	0,91	1855	29,84	0,94	41	1559	21,89	0,98				
10d	LRA	–	1771	–	–	17,12	–	0,89	1780	60,82	0,94	39	1604	14,45	0,97				
	ML-Methode	1741	1757	1774	20,03	26,00	32,58	0,65	1781	54,07	0,93	39	1599	17,40	0,93				
15d	LRA	–	1798	–	–	12,05	–	0,95	1818	23,78	0,99	43	1437	16,02	0,95				
	ML-Methode	1760	1788	1817	11,83	15,35	19,24	0,88	1817	24,00	0,99	43	1431	21,54	0,83				

Tab. B.9: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für VET ARG nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 20 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	m_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	m_2	
0d	LRA	–	2635	–	–	11,53	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2577	2640	2704	7,94	10,32	12,94	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2661	–	–	10,12	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2597	2660	2723	7,99	10,37	13,00	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
2d	LRA	–	2453	–	–	9,33	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2384	2437	2490	8,72	11,32	14,18	0,94	–	–	–	–	–	–	–		
3d	LRA	–	2432	–	–	9,63	–	0,78	2409	26,94	0,96	45	1973	4,88	0,85		
	ML-Methode	2347	2383	2418	12,78	16,59	20,79	0,37	2411	23,74	0,95	45	1924	8,43	0,03		
5d	LRA	–	2282	–	–	10,64	–	0,87	2278	24,05	0,93	46	1620	13,48	0,94		
	ML-Methode	2218	2254	2290	11,99	15,57	19,51	0,68	2280	22,05	0,92	46	1619	13,88	0,94		
6d	LRA	–	2154	–	–	11,54	–	0,94	2187	27,20	0,98	41	1725	20,17	0,97		
	ML-Methode	2107	2142	2179	11,32	14,69	18,41	0,87	2187	27,09	0,98	41	1724	22,74	0,96		
7d	LRA	–	2103	–	–	16,48	–	0,94	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2069	2094	2119	16,18	21,01	26,33	0,87	–	–	–	–	–	–	–		
8d	LRA	–	1914	–	–	8,03	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1857	1911	1967	6,60	8,57	10,74	0,98	–	–	–	–	–	–	–		

Tab. B.10: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für VET ARG nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 40 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT						Verteilung I			Verteilung II				
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	m_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2
0d	LRA	–	2635	–	–	11,53	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	2577	2640	2704	7,94	10,32	12,94	0,95	–	–	–	–	–	–	–
1d	LRA	–	1950	–	–	15,79	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1920	1950	1980	12,41	16,10	20,18	0,95	–	–	–	–	–	–	–
2d	LRA	–	1413	–	–	17,67	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1392	1411	1430	14,20	18,43	23,10	0,94	–	–	–	–	–	–	–
3d	LRA	–	1275	–	–	29,55	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1263	1275	1286	21,64	28,09	35,20	0,99	–	–	–	–	–	–	–
5d	LRA	–	1113	–	–	12,83	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1091	1114	1137	9,23	11,98	15,02	0,98	–	–	–	–	–	–	–
6d	LRA	–	1094	–	–	15,70	–	0,90	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1074	1089	1104	13,75	17,85	22,37	0,87	–	–	–	–	–	–	–
7d	LRA	–	1036	–	–	24,96	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1025	1037	1049	15,84	20,62	25,84	0,93	–	–	–	–	–	–	–
8d	LRA	–	1034	–	–	16,86	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1018	1032	1047	13,54	17,57	22,03	0,96	–	–	–	–	–	–	–

Tab. B.11: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für VET ARG nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 60 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT							Verteilung I			Verteilung II			
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	m_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2
0d	LRA	–	2635	–	–	11,53	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	2577	2640	2704	7,94	10,32	12,94	0,95	–	–	–	–	–	–	–
1d	LRA	–	888	–	–	19,39	–	0,91	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	876	890	903	12,49	16,21	20,32	0,87	–	–	–	–	–	–	–
2d	LRA	–	683	–	–	10,91	–	0,94	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	667	680	693	10,25	13,30	16,67	0,90	–	–	–	–	–	–	–
3d	LRA	–	735	–	–	9,05	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	715	731	747	8,72	11,32	14,19	0,91	–	–	–	–	–	–	–
5d	LRA	–	768	–	–	7,85	–	0,83	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	740	756	773	8,60	11,17	14,00	0,68	–	–	–	–	–	–	–
6d	LRA	–	806	–	–	9,08	–	0,86	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	780	794	808	10,83	14,06	17,62	0,60	–	–	–	–	–	–	–
7d	LRA	–	766	–	–	8,59	–	0,93	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	742	761	781	7,25	9,42	11,80	0,92	–	–	–	–	–	–	–
8d	LRA	–	786	–	–	16,19	–	0,88	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	773	787	801	10,83	14,06	17,62	0,87	–	–	–	–	–	–	–

Kennwerte basieren auf Versuchen mit $n=10$ (sonst $n=50$)

Tab. B.12: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für VET ARG nach der Lagerung in 5 %-NaOH-Lösung bei 80 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT							Verteilung I			Verteilung II			
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	m_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2
0d	LRA	–	2635	–	–	11,53	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	2577	2640	2704	7,94	10,32	12,94	0,95	–	–	–	–	–	–	–
1d	LRA	–	678	–	–	9,96	–	0,94	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	661	678	696	7,45	9,67	12,12	0,94	–	–	–	–	–	–	–
5d	LRA	–	637	–	–	11,75	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	614	627	639	9,43	12,24	15,34	0,98	–	–	–	–	–	–	–
8d	LRA	–	697	–	–	17,33	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	687	697	708	12,69	16,51	20,69	0,95	–	–	–	–	–	–	–

Kennwerte basieren auf Versuchen mit $n=10$ (sonst $n=50$)

Tab. B.13: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für ungeschichtetes IPF ARG nach der Lagerung in Zementlösung bei 20 °C; m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT							Verteilung I			Verteilung II			
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2
0d	LRA	–	1871	–	–	5,75	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1785	1851	1918	5,31	6,89	8,64	0,91	–	–	–	–	–	–	–
1d	LRA	–	1884	–	–	3,55	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1759	1874	1995	3,02	3,92	4,91	0,95	–	–	–	–	–	–	–
2d	LRA	–	1592	–	–	8,45	–	0,94	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1681	1636	1681	7,06	9,16	11,48	0,94	–	–	–	–	–	–	–
3d	LRA	–	1550	–	–	4,67	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1466	1554	1646	3,30	4,28	5,36	0,99	–	–	–	–	–	–	–
5d	LRA	–	1805	–	–	6,47	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1737	1804	1873	5,04	6,54	8,20	0,98	–	–	–	–	–	–	–
6d	LRA	–	1610	–	–	4,01	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1508	1591	1678	3,55	4,61	5,77	0,95	–	–	–	–	–	–	–
7d	LRA	–	1685	–	–	4,04	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1583	1677	1775	3,32	4,30	5,39	0,99	–	–	–	–	–	–	–
8d	LRA	–	1882	–	–	6,16	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1802	1872	1944	5,03	6,53	8,18	0,98	–	–	–	–	–	–	–
36d	LRA	–	1761	–	–	4,71	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1678	1752	1840	3,87	5,03	6,30	0,96	–	–	–	–	–	–	–

Tab. B.14: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für ungeschichtetes IPF ARG nach der Lagerung in Zementlösung bei 40 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	1871	–	–	5,75	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1785	1851	1918	5,31	6,89	8,64	0,91	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2092	–	–	3,29	–	0,86	2143	13,13	0,86	1468	2,56	0,94	14		
	ML-Methode	1905	1996	2090	4,09	5,30	6,65	0,54	2148	11,04	0,83	1424	3,47	0,82	14		
2d	LRA	–	1925	–	–	3,17	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1778	1897	2023	2,95	3,83	4,79	0,91	–	–	–	–	–	–	–		
3d	LRA	–	1948	–	–	6,33	–	0,93	2063	19,08	0,97	1462	10,32	0,94	16		
	ML-Methode	1874	1939	2005	5,63	7,30	9,15	0,91	2064	18,62	0,97	1463	10,08	0,94	16		
5d	LRA	–	1614	–	–	2,86	–	0,95	1950	8,04	0,99	966	4,48	0,93	21		
	ML-Methode	1482	1610	1749	2,30	2,99	3,74	0,95	1949	7,75	0,98	952	5,36	0,90	21		
6d	LRA	–	1624	–	–	3,29	–	0,92	1722	18,71	0,93	1075	3,31	0,98	17		
	ML-Methode	1496	1582	1673	3,41	4,43	5,55	0,81	1725	16,09	0,91	1067	3,68	0,97	17		
7d	LRA	–	1793	–	–	3,31	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1660	1763	1872	3,16	4,10	5,14	0,89	–	–	–	–	–	–	–		
8d	LRA	–	1963	–	–	5,28	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1873	1957	2044	4,36	5,66	7,10	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
36d	LRA	–	1746	–	–	4,88	–	0,94	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1649	1716	1786	4,77	6,20	7,77	0,87	–	–	–	–	–	–	–		

Tab. B.15: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für ungeschichtetes IPF ARG nach der Lagerung in Zementlösung bei 60 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	1871	–	–	5,75	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1785	1851	1918	5,31	6,89	8,64	0,91	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	1849	–	–	3,77	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1725	1826	1932	3,35	4,35	5,46	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
2d	LRA	–	1866	–	–	4,23	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1752	1838	1929	3,96	5,14	6,44	0,91	–	–	–	–	–	–	–		
3d	LRA	–	1860	–	–	3,58	–	0,95	2090	26,08	0,90	1427	3,79	0,96	25		
	ML-Methode	1732	1831	1934	3,44	4,47	5,60	0,89	2070	23,14	0,89	1410	4,53	0,93	25		
5d	LRA	–	1873	–	–	3,33	–	0,92	1993	9,51	0,98	944	5,37	0,96	11		
	ML-Methode	1734	1836	1944	3,33	4,32	5,42	0,84	1992	9,86	0,97	943	5,51	0,96	11		
6d	LRA	–	1891	–	–	4,11	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1782	1891	2006	3,21	4,17	5,23	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	1675	–	–	4,30	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1582	1673	1768	3,41	4,42	5,55	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
8d	LRA	–	1600	–	–	3,08	–	0,82	1605	14,77	0,93	911	2,48	0,88	10		
	ML-Methode	1448	1516	1586	4,18	5,42	6,79	0,35	1608	12,44	0,90	897	2,83	0,86	10		
36d	LRA	–	768	–	–	5,28	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	732	771	811	3,71	4,81	6,03	0,98	–	–	–	–	–	–	–		

Tab. B.16: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für ungeschichtetes IPF ARG nach der Lagerung in Zementlösung bei 80 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	1871	–	–	5,75	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1785	1851	1918	5,31	6,89	8,64	0,91	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	1661	–	–	5,62	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1587	1670	1758	3,73	4,84	6,07	0,94	–	–	–	–	–	–	–		
2d	LRA	–	1287	–	–	3,49	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1199	1293	1394	2,53	3,28	4,11	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
3d	LRA	–	1372	–	–	5,54	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1309	1366	1426	4,42	5,74	7,20	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
5d	LRA	–	1054	–	–	4,58	–	0,93	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	991	1039	1089	4,05	5,26	6,59	0,91	–	–	–	–	–	–	–		
6d	LRA	–	1438	–	–	4,81	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1364	1443	1527	3,37	4,37	5,48	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	1088	–	–	4,19	–	0,77	1065	13,52	0,91	44	705	2,30	0,86	6	
	ML-Methode	1002	1036	1071	5,70	7,40	9,27	0,32	1068	10,85	0,87	44	669	3,75	0,52	6	
8d	LRA	–	937	–	–	3,68	–	0,91	1065	13,52	0,91	45	705	2,30	0,86	5	
	ML-Methode	867	913	962	3,65	4,73	5,93	0,84	948	6,92	0,91	45	458	2,61	0,87	5	
15d	LRA	–	702	–	–	9,01	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–	–	
	ML-Methode	682	700	719	7,31	9,49	11,89	0,98	–	–	–	–	–	–	–	–	

Tab. B.17: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für IPF ARG 1 nach der Lagerung in Zementlösung bei 40 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT							Verteilung I			Verteilung II			
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2
0d	LRA	–	2462	–	–	10,01	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	2402	2464	2527	7,45	9,67	12,11	0,97	–	–	–	–	–	–	–
1d	LRA	–	2560	–	–	10,74	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	2502	2556	2612	8,82	11,45	14,35	0,98	–	–	–	–	–	–	–
7d	LRA	–	1989	–	–	8,01	–	0,94	2010	16,43	0,97	1589	6,18	0,99	10
	ML-Methode	1920	1966	2013	8,03	10,43	13,07	0,85	2013	15,57	0,93	1468	8,04	0,90	10
15d	LRA	–	1905	–	–	11,73	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1781	1824	1868	8,04	10,43	13,07	0,96	–	–	–	–	–	–	–
28d	LRA	–	1787	–	–	11,31	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–
	ML-Methode	1748	1789	1830	8,33	10,81	13,55	0,97	–	–	–	–	–	–	–

Tab. B.18: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für IPF ARG 2 nach der Lagerung in Zementlösung bei 40 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	2766	–	–	8,70	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2686	2758	2832	7,18	9,32	11,68	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2509	–	–	17,28	–	0,92	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2472	2513	2555	11,58	15,03	18,84	0,90	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	2237	–	–	19,11	–	0,93	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2206	2239	2273	12,78	16,59	20,79	0,91	–	–	–	–	–	–	–		
15d	LRA	–	1975	–	–	13,92	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1940	1977	2015	10,04	13,04	16,34	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
28d	LRA	–	1736	–	–	12,42	–	0,94	1747	28,13	0,97	–	1466	11,40	0,94		
	ML-Methode	1698	1725	1751	12,32	16,00	20,05	0,86	1756	25,78	0,92	41	1463	12,06	0,94		

Tab. B.19: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für IPF ARG γ nach der Lagerung in Zementlösung bei 40 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	2554	–	–	8,84	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2480	2540	2601	7,97	10,35	13,00	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2607	–	–	8,45	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2530	2597	2665	7,32	9,51	11,91	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	1853	–	–	12,05	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1813	1848	1883	10,04	13,03	16,33	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
15d	LRA	–	1785	–	–	11,36	–	0,82	1776	32,68	0,95	1424	7,50	0,99	5		
	ML-Methode	1735	1758	1781	14,63	18,99	23,80	0,45	1777	28,44	0,94	1420	8,35	0,99	5		
28d	LRA	–	1554	–	–	16,29	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1529	1551	1573	13,53	17,56	22,01	0,98	–	–	–	–	–	–	–		

Tab. B.20: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für IPF ARG 9 nach der Lagerung in Zementlösung bei 40 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	2475	–	–	9,72	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2410	2469	2530	7,84	10,18	12,76	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2520	–	–	13,80	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2475	2519	2565	10,71	13,91	17,43	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	1965	–	–	16,04	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1935	1967	1999	11,58	15,03	18,84	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
15d	LRA	–	1814	–	–	13,80	–	0,94	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1778	1803	1829	13,45	17,46	21,88	0,87	–	–	–	–	–	–	–		
28d	LRA	–	1654	–	–	11,95	–	0,94	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	1618	1659	1701	7,61	9,87	12,37	0,91	–	–	–	–	–	–	–		

Tab. B.21: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für VET ARG nach der Lagerung in Zementlösung bei 20 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	2635	–	–	11,53	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2577	2640	2704	7,94	10,32	12,94	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2482	–	–	9,50	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2413	2477	2542	7,32	9,51	11,91	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
2d	LRA	–	2790	–	–	11,37	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2726	2782	2839	9,34	12,12	15,20	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
3d	LRA	–	2648	–	–	11,13	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2587	2647	2708	8,27	10,74	13,46	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
5d	LRA	–	2505	–	–	15,56	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2460	2509	2558	9,70	12,59	15,78	0,93	–	–	–	–	–	–	–		
6d	LRA	–	2721	–	–	9,56	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2647	2710	2774	8,11	10,52	13,19	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	2746	–	–	9,43	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2669	2731	2795	8,21	10,65	13,35	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
8d	LRA	–	2735	–	–	8,14	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2651	2725	2801	6,91	8,96	11,24	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
36d	LRA	–	2488	–	–	9,65	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2421	2483	2546	7,59	9,86	12,35	0,97	–	–	–	–	–	–	–		

Tab. B.22: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für VET ARG nach der Lagerung in Zementlösung bei 40 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	2635	–	–	11,53	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2577	2640	2704	7,94	10,32	12,94	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2697	–	–	6,56	–	0,89	2735	19,77	0,92	1946	6,21	0,94	9		
	ML-Methode	2582	2652	2724	7,10	9,21	11,55	0,75	2740	15,40	0,87	1946	6,23	0,94	9		
2d	LRA	–	2621	–	–	10,79	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2560	2616	2672	8,87	11,52	14,44	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
3d	LRA	–	2602	–	–	13,12	–	0,93	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2551	2608	2667	8,52	11,05	13,86	0,91	–	–	–	–	–	–	–		
5d	LRA	–	2659	–	–	11,74	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2599	2665	2733	7,58	9,84	12,34	0,94	–	–	–	–	–	–	–		
6d	LRA	–	2653	–	–	8,47	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2573	2641	2711	7,25	9,42	11,80	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	2645	–	–	9,17	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2571	2635	2702	7,65	9,93	12,45	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
8d	LRA	–	2501	–	–	10,79	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2438	2494	2552	8,28	10,75	13,47	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
36d	LRA	–	2699	–	–	5,98	–	0,89	2705	13,66	0,96	1851	4,02	0,95	6		
	ML-Methode	2566	2641	2718	6,60	8,57	10,74	0,72	2708	12,28	0,95	1828	5,13	0,88	6		

Tab. B.23: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für VET ARG nach der Lagerung in Zementlösung bei 60 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	2635	–	–	11,53	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2577	2640	2704	7,94	10,32	12,94	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2596	–	–	7,55	–	0,94	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2504	2570	2637	7,33	9,52	11,93	0,88	–	–	–	–	–	–	–		
2d	LRA	–	2585	–	–	7,95	–	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2505	2582	2661	6,26	8,13	10,19	0,99	–	–	–	–	–	–	–		
3d	LRA	–	2600	–	–	8,60	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2525	2590	2656	7,56	9,81	12,29	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
5d	LRA	–	2387	–	–	7,29	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2308	2385	2463	5,83	7,58	9,49	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
6d	LRA	–	2499	–	–	8,88	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2427	2490	2555	7,36	9,55	11,97	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	2522	–	–	8,28	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2447	2512	2579	7,22	9,37	11,74	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
8d	LRA	–	2479	–	–	7,51	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2398	2469	2541	6,55	8,50	10,66	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
36d	LRA	–	2192	–	–	7,99	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2118	2176	2236	7,01	9,10	11,41	0,93	–	–	–	–	–	–	–		

Tab. B.24: Kennwerte der Bruchspannungsverteilungen für VET ARG nach der Lagerung in Zementlösung bei 80 °C; m , m_1 und m_2 entsprechen den nach Gleichung 4.2.18 korrigierten Werten

Name	Methode	GESAMT										Verteilung I			Verteilung II		
		σ_{min}	σ_0 [MPa]	σ_{max}	m_{min}	m	m_{max}	R^2	σ_{01} [MPa]	m_1	R_1^2	n_1	σ_{02} [MPa]	m_2	R_2^2	n_2	
0d	LRA	–	2635	–	–	11,53	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2577	2640	2704	7,94	10,32	12,94	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
1d	LRA	–	2614	–	–	9,11	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2543	2613	2684	7,08	9,20	11,53	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
2d	LRA	–	2527	–	–	10,28	–	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2467	2532	2598	7,35	9,54	11,96	0,96	–	–	–	–	–	–	–		
3d	LRA	–	2540	–	–	11,16	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2483	2537	2593	8,75	11,36	14,24	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
5d	LRA	–	2335	–	–	9,41	–	0,93	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2272	2343	2416	6,16	7,99	10,02	0,91	–	–	–	–	–	–	–		
6d	LRA	–	2556	–	–	9,43	–	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2486	2540	2596	8,75	11,36	14,24	0,91	–	–	–	–	–	–	–		
7d	LRA	–	2562	–	–	11,70	–	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2507	2558	2610	9,37	12,16	15,24	0,98	–	–	–	–	–	–	–		
8d	LRA	–	2421	–	–	6,89	–	0,97	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2332	2407	2483	6,04	7,84	9,82	0,95	–	–	–	–	–	–	–		
36d	LRA	–	2121	–	–	20,13	–	0,82	–	–	–	–	–	–	–		
	ML-Methode	2089	2125	2161	11,15	14,48	18,14	0,76	–	–	–	–	–	–	–		

Anhang C

Bestimmung des Schlichtegehaltes

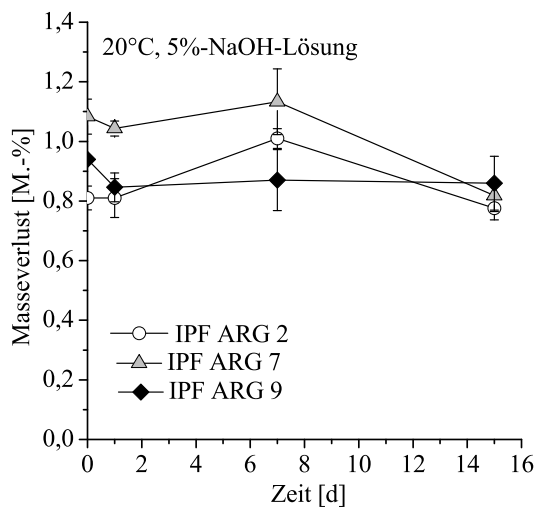


Abb. C.1: Masseverlust bei Alterung in 5%-NaOH-Lösung, 20 °C

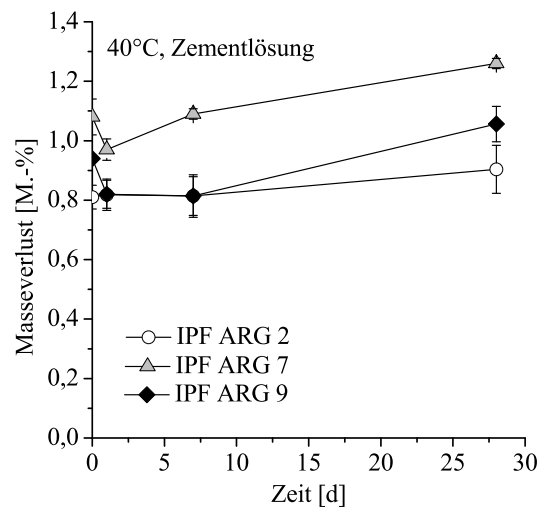


Abb. C.2: Masseverlust bei Alterung in Zementlösung, 40 °C

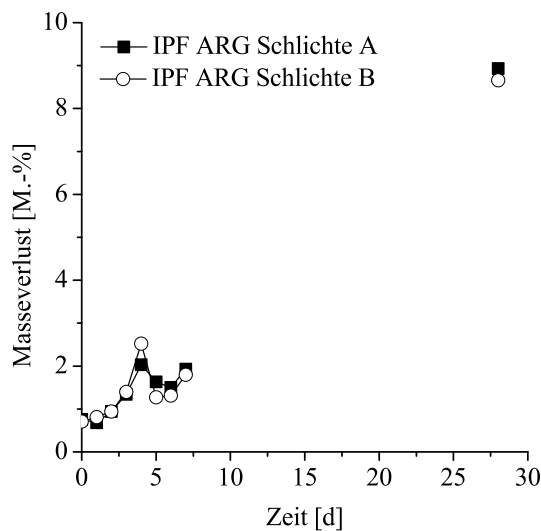


Abb. C.3: Masseverlust zweier unterschiedlich geschichteter AR-Glasfasern bei Alterung in 5%-Lösung, 80 °C

Anhang D

Zugversuch am Betonverbund

Probekörper



Abb. D.1: Betonprobekörper nach dem Zugversuch, geschichtetes IPF ARG (Bsp.: IPF ARG 1), 28 d, Standardlagerung

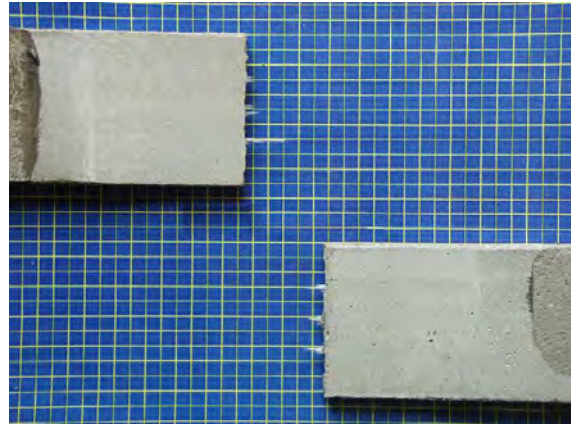


Abb. D.2: Betonprobekörper nach dem Zugversuch, IPF ARG mit Beschichtung (Bsp.: IPF ARG 1 P1), 28 d, Standardlagerung

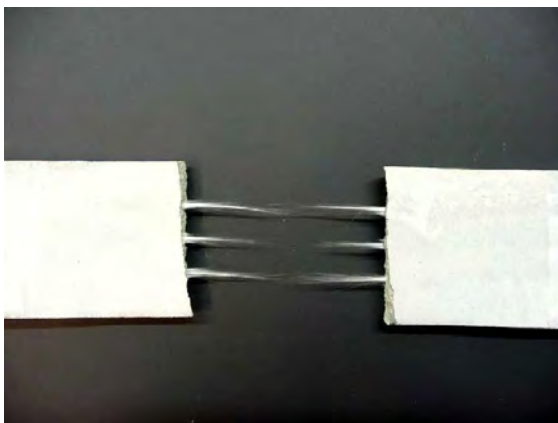


Abb. D.3: Betonprobekörper nach dem Zugversuch, VET ARG, 28 d, Standardlagerung

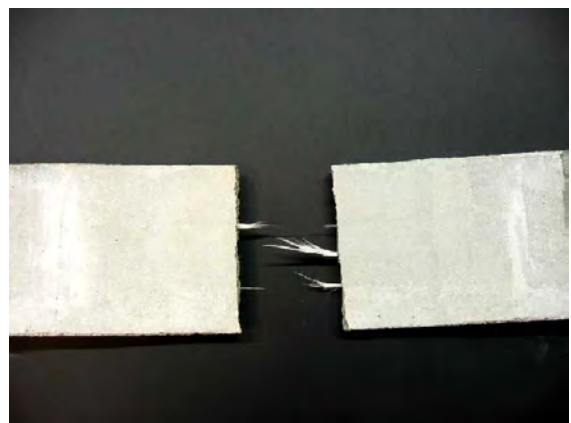


Abb. D.4: Betonprobekörper nach dem Zugversuch, VET ARG mit Beschichtung (Bsp.: VET ARG P1), 28 d, Standardlagerung

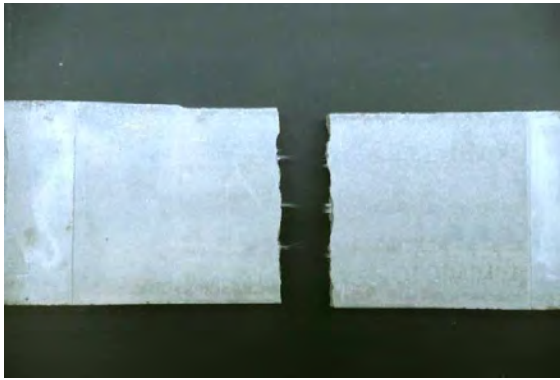


Abb. D.5: Betonprobekörper nach dem Zugversuch, VET ARG, 360 d, Wasserlagerung, 60 °C

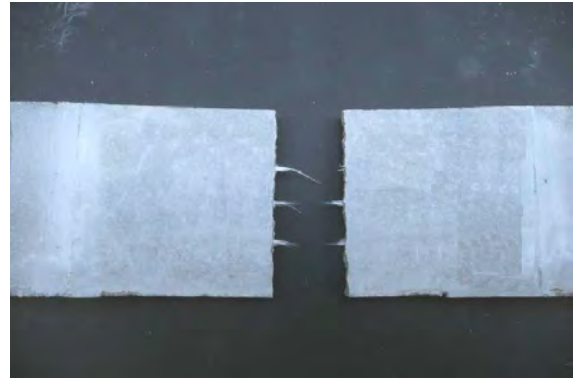


Abb. D.6: Betonprobekörper nach dem Zugversuch, VET ARG mit Beschichtung (Bsp.: VET ARG P1), 360 d, Wasserlagerung, 60 °C

Versuchsaufbau

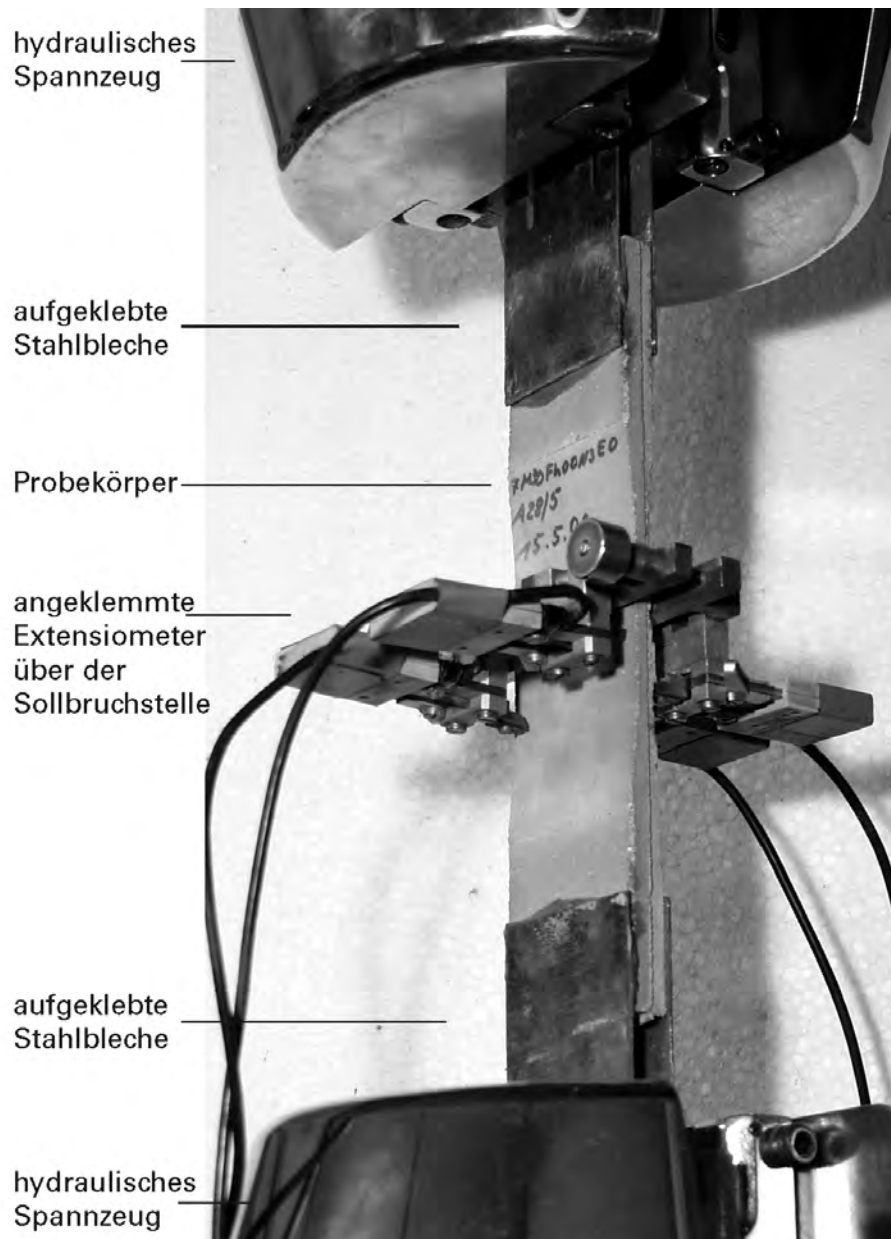


Abb. D.7: Versuchsaufbau für die einaxialen Zugversuche an taillierten Proben mit unterkritischem Faservolumengehalt (Abschnitt 4.2.6.2; [7])

Garnauszugsarbeit

Tab. D.1: Garnauszugsarbeit W [Nm] bis zu einer Rissweite von 2,0 mm; Referenzprobe: Standardlagerung, 28 d

Alterungsbedingungen	Zeit [d]	VET ARG	P1	P2	P3
Standardlagerung, 20 °C, 65 % rel. Feuchte	28	0,290	1,056	0,606	0,404
	56	0,376	0,956	0,687	–
	90	0,375	0,948	0,618	0,510
	180	0,375	0,908	0,719	–
	360	0,325	0,763	0,579	–
20 °C, Wasserlagerung	28	0,343	0,743	0,548	–
	56	0,287	0,777	0,569	–
	90	0,359	0,786	0,505	0,361
	180	0,300	0,844	0,080	–
	360	0,150	0,615	0,176	–
Nebelkammerlagerung, 40 °C, 99 % rel. Feuchte	28	0,185	0,709	0,415	–
	56	0,142	0,624	0,248	–
	90	0,128	0,536	0,196	0,325
	180	0,102	0,357	0,175	–
	360	0,060	0,347	0,157	–
40 °C, Wasserlagerung	28	0,185	0,675	0,453	–
	56	0,141	0,530	0,253	–
	90	0,105	0,542	0,146	–
	180	0,089	0,257	0,126	–
	360	0,068	0,160	0,090	–
60 °C, Wasserlagerung	28	0,090	0,540	0,180	–
	56	0,083	0,288	0,088	–
	90	0,114	0,192	0,095	–
	180	0,093	0,140	0,047	–
	360	0,000	0,075	0,074	–
60 °C, Wasserlagerung	28	0,064	0,159	0,097	–
	56	0,064	0,095	0,081	–
	90	0,064	0,093	0,067	–
	180	0,057	0,075	0,067	–
	360	0,075	0,076	0,086	–

Literaturverzeichnis

- [1] DIN 1045; *Tragwerke aus Beton und Stahlbeton*. Beuth Verlag, Berlin,
- [2] CURBACH, M. u. a.: *Sachstandbericht zum Einsatz von Textilien im Massivbau*. Beuth, Berlin, 1998
- [3] JESSE, F.: *Tragverhalten von Filamentgarnen in zementgebundener Matrix*. 2005
- [4] HEMPEL, R.: *Textilbewehrter Beton - ein neuer Verbundwerkstoff*. Dresden, 2002
- [5] SCHOLZE, H.: *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988
- [6] PAUL, A. ; YOUSSEFI, A.: Alkaline durability of some silicate glasses containing CaO, FeO and MnO. In: *Journal of Materials Science* 13 (1978), Nr. 1, S. 97–107
- [7] BUTLER, M.: *Zur Dauerhaftigkeit von Verbundwerkstoffen aus zementgebundenen Matrices und alkaliresistenten Glasfaser-Multifilamentgarnen*, Techn. Univ. Dresden, Fak. Bauingenieurwesen, Dissertation, 2009
- [8] HARTMAN, D.R. ; GREENWOOD, M.E. ; MILLER, D.M.: High Strength Glass Fiber. In: *Moving Forward With 50 Years of Leadership in Advanced Materials*. 39 (1994), S. 521–533
- [9] NÖLLE, G.: *Technik der Glasherstellung*. Wiley-VCH, 2003
- [10] *Glasherstellung-Einsatz von Dolomit, Vor- und Nachteile*. Firmenschrift, Schöndorfer GmbH, 1999
- [11] ZORN, H.: Alkaliresistente Glasfasern-von der Herstellung bis zur Anwendung. In: *Curbach, M.(Edt.): Textile Reinforced Structures. Proceedings of the 2nd Colloquium on Textile Reinforced Structures (CTRS2), Dresden: Sonderforschungsbereich (2003), S. 1–14*
- [12] EHRENTAUT, W. ; PLONKA, R. ; S.-L. GAO, E. M.: Pilotanlage zum Erspinnen alkaliresistenter Glasfasern/Pilot equipment for continuous spinning of alkaline resistant glass fibres. In: *Technische Textilien/Technical Textiles* 48 (2005), Nr. E23-E25, S. 22–24
- [13] EHRENSTEIN, G.W. ; SPAUDE, R.: Rißbildung in Elementarglasfasern durch Einwirkung korrosiver Medien und erhöhter Temperatur. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 14 (1983), Nr. 3, S. 73–81
- [14] EHRENSTEIN, G.W. ; SCHMIEMANN, A. ; BLEDZKI ; SPAUDE, R.: *Corrosion phenomena in glass-fiber-reinforced thermosetting resins*. 1990
- [15] FALBE ; REGITZ: *RÖMPP Chemielexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
- [16] GOLDSCHMIDT, VM: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. In: *Skifter Norske* 1 (1926), Nr. 8, S. 7–156

- [17] W.H. ZACHARIASEN, WH: The atomic arrangement in glass. In: *Journal of the American Chemical Society* 54 (1932), Nr. 10, S. 3841–3851
- [18] WARREN, B.E.: Summary of work on atomic arrangement in glass. In: *J. Am. Ceram. Soc* 24 (1941), Nr. 8, S. 256–261
- [19] VOGEL, W.: *Glaschemie*. 3. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1979
- [20] DIETZEL, A.: Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen zur Verbindungsbildung und Schmelzpunkten von Silikaten. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 48 (1942), S. 9–23
- [21] KÜHNE, K.: *Werkstoff Glas*. Akademie-Verlag Berlin 1984, 1984
- [22] GRIFFITH, A.A.: The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A, Mathematical and Physical Sciences* A 221 (1942), S. 163–198
- [23] SCHRÖDER, H. ; GLIEMEROTH, G.: Festigkeitserhöhung von Gläsern durch Oberflächenbehandlung. In: *Naturwissenschaften* 57 (1970), Nr. 11, S. 533–541
- [24] BARTENEV, G.M.: Constitution and Strength of Glass Fibers. In: *International Journal of Fracture Mechanics* 5 (1969), S. 179–186
- [25] ZINCK, P. ; PAYS, R. ; GERARD, J.F.: Mechanical characterisation of glass fibres as an indirect analysis of the effect of surface treatment. In: *Journal of Materials Science* (1999), S. 2121–2133
- [26] RALPH, T.B.: Further Evidence Against the Orientation of Structure in Glass Fibres. In: *Journal of The American Ceramic Society* 36 (1953), S. 230–231
- [27] ABDKADER, A.: *Charakterisierung und Modellierung der Eigenschaften von AR-Glasfilamentgarnen für die Betonbewehrung*, Dissertation, Technische Universität Dresden, Institut für Textil-und Bekleidungstechnik, Dissertation, 2004
- [28] OTTO, W.H.: Relationship of Tensile Strength of Glass Fibers to Diameter. In: *Journal of The American Ceramic Society* 38 (1955), S. 122–124
- [29] KOLESOV, Y.I. ; KUDRYAVTSEV, M.Y. ; IKHAILENKOM, N.Y.: Types and Compositions of Glass for Production of Continuous Glass Fiber (Review). In: *Glass and Ceramics* 58 (2001), Nr. 5, S. 197–202
- [30] PROCTOR, B.A. ; YALE, B. ; UBBELOHDE, A.R. ; MANFRE, G.: Glass Fibres for Cement Reinforcement [and Discussion]. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1980), S. 427–436
- [31] MAJUMDAR, A.J. ; LAWS, V.: Glass fibre reinforced cement. (1991)
- [32] G.W. EHRENSTEIN, G.W.: *Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe-Verarbeitung-Eigenschaften*. Carl Hanser Verlag München Wien, 2006
- [33] FRIEDRICH, M. ; SCHULZE, A. ; PRÖSCH, G. ; WALTER, C. ; WEIKERT, D. ; BINH, N.M. ; ZAHN, D.R.T.: Investigation of Chemically Treated Basalt and Glass Fibres. In: *Microchimica Acta* 133 (2000), Nr. 1, S. 171–174
- [34] LITHERLAND, K.L. ; MAGUIRE, P. ; CHEETHAM, C.J.: *Coating compositions for glass fibres*. 1977. – US Patent 4 062 690
- [35] GAO, S.L. ; MADER, E. ; ABDKADER, A. ; OFFERMANN, P.: Sizings on Alkali-Resistant Glass Fibers: Environmental Effects on Mechanical Properties. In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 6, S. 2496–2506

- [36] LÖWENSTEIN, K.L.: *Glass Science and Technology*. Bd. 6: *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres*. Elsevier Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1993
- [37] GAO, S.L. ; MÄDER, E. ; ABDKADER ; OFFERMANN, P.: Environmental resistance and mechanical performance of alkali-resistant glass fibers with surface sizings. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 325 (2003), Nr. 1-3, S. 230–241
- [38] ZINCK, P. ; MÄDER, E. ; GERARD, J.F.: Role of silane coupling agent and polymeric film former for tailoring glass fiber sizings from tensile strength measurements. In: *Journal of Materials Science* 36 (2001), Nr. 21, S. 5245–5252
- [39] *Anwendung von organofunktionellen Silanen*. Firmenschrift. Hüls Aktiengesellschaft
- [40] POMPE, G. ; MÄDER, E.: Experimental detection of a transcrySTALLINE interphase in glass-fibre/polypropylene composites. In: *Composites Science and Technology* 60 (2000), Nr. 11, S. 2159–2167
- [41] KIM, J.K. ; MAI, Y.W.: *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. Elsevier Science, 1998
- [42] MÄDER, E.: *Grenzflächen, Grenzschichten und mechanische Eigenschaften faserverstärkter Polymerwerkstoffe*, Techn. Univ. Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Habilitationsschrift, 2001
- [43] FEIH, S. ; THRANER, A. ; LILHOLT, H.: Tensile strength and fracture surface characterisation of sized and unsized glass fibers. In: *Journal of Materials Science* 40 (2005), Nr. 7, S. 1615–1623
- [44] GAO, S.L. ; MÄDER, E. ; PLONKA, R.: Nanocomposite coatings for healing surface defects of glass fibers and improving interfacial adhesion. In: *Composites Science and Technology* (2008), S. 2892–2901
- [45] GAO, S.L. ; MÄDER, E. ; PLONKA, R.: Nanostructured coatings of glass fibers: Improvement of alkali resistance and mechanical properties. In: *Acta Materialia* 55 (2007), Nr. 3, S. 1043–1052
- [46] BOJKOVA, A.: *Untersuchung zur Filmbildung wässriger Kunststoffdispersionen*. Sofia, 2000. – ISBN ISBN 954–9908–15–1
- [47] DISTLER, D. ; DISTLER, D. (Hrsg.): *Wässrige Polymerdispersionen. Anwendungen, Synthese, Eigenschaften*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999
- [48] FITZER, E. ; FRITZ, W. ; EMIG, G.: *Technische Chemie*. Springer Verlag Berlin, 1998
- [49] JAHR, T.: *Untersuchung der Filmbildung aus Polymerdispersionen mit Hilfe der forcierten Rayleighstreuung*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dissertation, 2002
- [50] VANDERHOFF, J.W. ; BRADFORD, E.B. ; CARRINGTON, W.K.: The transport of water through latex films. In: *J. Polym. Sci* 41 (1973), Nr. 155
- [51] MAJUMDAR, A.J. ; SINGH, B. ; WEST, J.M.: Properties of GRC modified by styrene-butadiene rubber latex. In: *Composites* 18 (1987), Nr. 1, S. 61–64
- [52] WEST, J.M. ; MAJUMDAR, A.J. ; DEVEKEY, R.C.: Properties of GRC modified by vinyl emulsion polymers. In: *Composites* 17 (1986), Nr. 1, S. 56–62

- [53] DIMMING, A.: *Einflüsse von Polymeren auf die Mikrostruktur und die Dauerhaftigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC)*, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen, Dissertation, 2002
- [54] KEUSCH, S. ; FRENZEL, H. ; WIEDEMANN, G.: Verstärkung von Zement mit Glasfaserstoffen - Eine Literaturübersicht. In: *Silikattechnik* 7 (1980)
- [55] BENTUR, A. ; MINDESS, S.: *Fibre reinforced cementitious composites*. Taylor and Francis, 1990
- [56] COCKRAM, D.R.: *Coating compositions for glass fibres*. 1976. – US Patent 3954490
- [57] GIRGIS, M.M.: *Coated fiber strands reinforced composites and geosynthetic materials*. 2000. – US Patent 6139955
- [58] MUSCH, R. ; STEPANSKI, H. ; DILGER, K. ; BÖHM, S. ; MUNDT, F.: *Preperation for use in concrete*. 2000. – WO/2007/115742
- [59] MÖLLER, M. ; WEICHOLD, O.: *Composite Materials Containing Hydraulic Binders*. 2000. – WO/2007/054545
- [60] BARTOS, P.J.M. ; WENZHONG, Z: Effect of microsilica and acrylic polymer treatment on the ageing of GRC. In: *Cement and Concrete Composites* 18 (1996), Nr. 1, S. 31–39
- [61] GAO, S.-L. ; MÄDER, E. ; PLONKA, R.: Coatings for glass fibers in a cementitious matrix. In: *Acta Materialia* 52 (2004), Nr. 16, S. 4745–4755
- [62] RAUPACH, M. ; ORLOWSKY, J. ; BÜTTNER, T. ; DILTHEY, U. ; SCHLESER, M.: Epoxy-impregnated textiles in concrete-load bearing capacity and durability. In: HEGGER, J. (Hrsg.) ; WILL, W. Brameshuber N. (Hrsg.): *.(Edt.): Proceedings of the 1 st International RILEM Conference. September, 2006*, S. 6–7
- [63] WEICHOLD, O. ; MÖLLER, M.: A Cement-in-Poly (Vinyl Alcohol) Dispersion for Improved Fibre-Matrix Adhesion in Continuous Glass-Fibre Reinforced Concrete This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 532-Textilbewehrter Beton). The authors thank Dyckerhoff AG, Neuwied, for providing Mikrodur PX, Wacker Chemie AG, Burghausen, for the poly (vinyl alcohol) samples, and Stratec GmbH, Hemer, for the corrugated stainless steel-wires type FFW. In: *Advanced Engineering Materials* 9 (2007), Nr. 8, S. 712–715
- [64] LIANG, W. ; HU, J. Chengand Y. ; LUO, H.: Improved properties of GRC composites using commercial E-glass fibers with new coatings. In: *Materials Research Bulletin* 37 (2002), Nr. 4, S. 641–646
- [65] MADDALENA, M. GGuglielmi A.: Coating of glass fibres for cement composites by the sol-gel method. In: *Journal of Materials Science Letters* 4 (1985), Nr. 1, S. 123–124
- [66] MÄDER, E. ; PLONKA, R. ; SCHIEKEL, M. ; HEMPEL, R.: Coatings on alkali-resistant glass fibres for the improvement of concrete. In: *Journal of Industrial Textiles* 33 (2004), Nr. 3, S. 194–207
- [67] SCHORN, H. ; SCHIEKEL, M. ; HEMPEL, R.: Dauerhaftigkeit von textilen Glasfaserbewehrungen im Beton. In: *Bauingenieur* (2004), S. 86–94
- [68] V., Verein Deutscher Z.: *Zement Taschenbuch. 50*. 2002

- [69] DIN EN 197-1/A2; Glas; Zement-Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement, Änderung A2 (Zement mit hohem Sulfatwiderstand. Beuth Verlag, Berlin,
- [70] STARK, J. ; WICHT, B.: *Zement und Kalk: der Baustoff als Werkstoff*. Basel: Birkhäuser Verlag, 2000
- [71] DEHN, F. ; KÖNIG, G. ; MARZAHN, G.: *Konstruktionswerkstoffe im Bauwesen*. Ernst & Sohn, 2003
- [72] STARK, J. ; WICHT, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton: Der Baustoff als Werkstoff*. Birkhäuser Verlag, Basel, 2001
- [73] PAUL, A.: Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach. In: *Journal of Materials Science* 12 (1977), Nr. 11, S. 2246–2268
- [74] TIESLER, H. ; RICKER, K.S. ; TOMOZAWA, M.: Zum chemischen Verhalten der Oberfläche glasiger Silicate gegenüber wäßrigen Medien; Teil 1. Übersicht über bisherige Erkenntnisse. In: *Glastechnische Berichte* 54 (1981), Nr. 5, S. 136–143
- [75] NIECKE, A.: *Experimentelle Untersuchungen zum Korrosions- und Auflösungsverhalten von künstlichen Mineralfasern in wäßriger Lösung*, RWTH Aachen, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, Dissertation, 2000
- [76] DOUGLAS, R.W. ; EL-SHAMY, T.M.M.: Reactions of glasses with aqueous solutions. In: *J. Am. Ceram. Soc* 50 (1967), Nr. 1, S. 1–8
- [77] MÜLLER, W. ; HÄHNERT, M. ; KOLITSCH, A.: Zum Mechanismus des Alkaliionentransports in Gläsern. In: *Silikattechnik* 32 (1981), S. 155–56
- [78] WIEGEL, E.: Über die Beeinflussung der Heißauslaugung von Silikatgläsern durch Metallspuren. In: *Glastechnische Berichte* 34 (1961), S. 259–268
- [79] DIN ISO 719; Glas; Wasserbeständigkeit von Glasgrieß bei 98 Grad Celsius; Prüfverfahren und Klasseneinteilung. Beuth Verlag, Berlin,
- [80] OKA, Y. ; RICKER, K.S. ; TOMOZAWA, M.: Calcium Deposition on Glass Surface as an Inhibitor to Alkaline Attack. In: *Journal of the American Ceramic Society* 62 (1979), Nr. 11–12, S. 631–632
- [81] BAUER, H.W.: *Verhalten von Glasfasern in Zementsuspensionen*, Universität Erlangen-Nürnberg, Fachbereich Ingenieurwissenschaften, Dissertation, 1979
- [82] DIMBLEBY, V. ; TURNER, W.E.S.: The relationship between chemical composition and the resistance of glasses to the action of chemical reagents. Part I. In: *Jour. Soc. Glass Tech.* 10 (1926), S. 304–357
- [83] LARNER, L.J. ; SPEAKMAN, K. ; MAJUMDAR, A.J.: Chemical interaction between glass fibers and cement. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 20 (1976), Nr. 1, S. 43–74
- [84] MAKISHIMA, A. ; M. TSUTSUMI, M. ; SHIMOHIRA, T.: Characterization of insoluble layers formed by NaOH attack on the surface of a ZrO₂-containing silicate glass. In: *Journal of the American Ceramic Society* 66 (1983), Nr. 8, S. 139–140
- [85] SIMHAN, R.G.: Chemical durability of ZrO₂-containing glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 54 (1983), S. 335–343

- [86] WILDE, P. ; FORKEL, K. ; NOFZ, M. ; WIHSMANN, F.G.: Untersuchungen zur Korrosion von Silikatgläsern nach Langzeiteinlagerung in einem wässrigen, basischen, zementanalogen Medium bei Raumtemperatur mittels Anwendung der Elektronenstrahlmikroanalyse. In: *Silikattechnik* 38 (1987), S. 183–186
- [87] PRILLER, S.: *Frühstadien der Korrosion von technischen Glasfasern*, Technische Universität Clausthal, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Dissertation, 1998
- [88] HEMPEL, S.: *Korrosionsverhalten von AR-Glasfasern unter extremer Exposition*. 2004
- [89] HEMPEL, S. ; BUTLER, M.: Microscopic investigations on durability of textile reinforced concrete. In: FERNANDES, I. (Hrsg.) ; GUEDES, A. (Hrsg.) ; NORONHA, F. (Hrsg.) ; TELES, M. (Hrsg.) ; ANJOS RIBEIRO, M. dos (Hrsg.): *Fibre Reinforced Cement and Concrete Proc. 11th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*. Porto, 2007, S. 53–54
- [90] WIEDERHORN, S.M.: Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass. In: *Journal of the American Ceramic Society* 50 (1967), Nr. 8, S. 407–14
- [91] TOMOZAWA, M.: Fracture of glasses. In: *Annual Review of Materials Science* 26 (1996), Nr. 1, S. 43–74
- [92] MICHALSKE, T.A. ; FREIMAN, S.W.: Molecular mechanism for stress corrosion in vitreous silica. In: *Journal of the American Ceramic Society* 66 (1983), Nr. 4, S. 284–288
- [93] CHARLES, R.J.: Static fatigue of glass. I. In: *Journal of Applied Physics* 29 (1958), S. 1549–1560
- [94] GEHRKE, E. ; ULLNER, C. ; HÄHNERT, M.: Fatigue limit and crack arrest in alkali-containing silicate glasses. In: *Journal of Materials Science* 26 (1991), Nr. 20, S. 5445–5455
- [95] MICHALSKE, T.A.: Surface Flaws, Statistics, and Microcracking. In: BRADT, R.C. (Hrsg.) ; HASSELMAN, A.G. Evans D. (Hrsg.) ; LANGE, F.F. (Hrsg.): *Fracture Mechanis of Ceramics Proc. 11th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*. Porto, Plenum Press New York, 1977, S. 277–289
- [96] FERBER, M.K.: A mathematical description of transient crack growth behaviour in glass. In: *Journal of Materials Science* 19 (1984), Nr. 8, S. 2570–2574
- [97] SIMMONS, C. J. ; FREIMAN, S.W.: Corrosion Processes on Subcritical Crack Growth in Glass. In: *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981), S. 683–686
- [98] ORLOWSKY, J.: *Zur Dauerhaftigkeit von AR-Glasbewehrung in Textilbeton*. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Beuth-Verlag Berlin, 2005
- [99] RITTER, J.E.: *Stress Corrosion Susceptibility of Polymeric Coated, Soda-Lime Glass*. 1973
- [100] STUCKE, M.S. ; MAJUMDAR, A.J.: Microstructure of glass fibre-reinforced cement composites. In: *Journal of Materials Science* 11 (1976), Nr. 6, S. 1019–1030
- [101] YILMAZ, V.T. ; LACHOWSKI, E.E. ; GLASSER, F.P.: Chemical and microstructural changes at alkali-resistant glass fiber-cement interfaces. In: *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991), Nr. 12, S. 3054–3060

- [102] GLASSER, V.T. Yilmazand F.: Reaction of alkali-resistant glass fibers with cement: Part 2: Durability in Cement Matrices Conditioned with Silica Fume. In: *Glass Technology* 32 (1991), S. 138–147
- [103] SCHORN, H. ; HEMPEL, R. ; BUTLER, M. ; SCHIEKEL, M.: Dauerhaftigkeit von textilbewehrtem Beton mit AR-Glas-Multi-filamentgarn aus physiko-chemischer Sicht. In: STARK, J. (Hrsg.): *Tagungsband 15. Internationale Baustofftagung IBAUSIL*, 2003, S. 259–270
- [104] BUTLER, R. Hempeland M. ; HEMPEL, S. ; SCHORN, H.: Durability of textile reinforced concrete. In: *ACI Publications* 244 (2007), S. 87–108
- [105] BUTLER, M. ; HEMPELL, S.: Dauerhaftigkeit von textilbewehrtem Beton. In: STARK, J. (Hrsg.): *Tagungsband 48. Forschungskolloquium des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Dresden*, 2007, S. 103–106
- [106] MAJUMDAR, A. ; SINGH, B. ; ALI, A.A. Langley M.: The durability of glass fibre cement-the effect of fibre length and content. In: *Journal of Materials Science* 15 (1980), Nr. 5, S. 1085–1096
- [107] BEN-BASSAT, A. Benturand M. ; SCHNEIDER, D.: Durability of glass-fiber-reinforced cements with different alkali-resistant glass fibers. In: *Journal of the American Ceramic Society* 68 (1985), Nr. 4, S. 203–8
- [108] ORLOWSKY, J. ; RAUPACH, M.: Modelling the loss in strength of AR-glass fibres in textile-reinforced concrete. In: *Materials and Structures* 39 (2006), Nr. 6, S. 635–643
- [109] CUYPERS, H. ; ORLOWSKY, J. ; RAUPACH, M. ; BÜTTNER, T.: Durability aspects of AR-glass-reinforcement in textile reinforced concrete, Part I: Material behaviour. In: *Advances in Construction Materials* (2007), S. 381
- [110] PURNELL, P. ; MAJUMDAR, N.R. Shortand C.L. Pageand A. ; WALTON, P.L.: Accelerated ageing characteristics of glass-fibre reinforced cement made with new cementitious matrices. In: *Composites Part A* 30 (1999), Nr. 9, S. 1073–1080
- [111] SCHERER, G.W.: Crystallization in pores. In: *Cement and Concrete research* 29 (1999), Nr. 8, S. 1347–1358
- [112] LITHERLAND, K.L. ; OAKLEY, D.R. ; PROCTOR, B.A.: The use of accelerated ageing procedures to predict the long term strength of GRC composites. In: *Cement and Concrete Research* (1981), S. 455–466
- [113] SHORT, P. Purnelland N. ; PAGE, C.L.: A static fatigue model for the durability of glass fibre reinforced cement. In: *Journal of Materials Science* 36 (2001), Nr. 22, S. 5385–5390
- [114] *DIN EN 1015-3; Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk; Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch)*. Beuth Verlag, Berlin, 2007
- [115] *DIN EN 13496; Wärmedämmstoffe für das Bauwesen. Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Glasfasergewebe*. Beuth Verlag, Berlin, 2003
- [116] *EIMA-Prüfmethode 105.01: Standardprüfmethode für die Alkalibeständigkeit von verstärkenden Textilglas-Gittergeweben zur Verwendung innerhalb von Außendämmung und Abschlussystemen*. Industry Members Association (EIMA),

- [117] FRANKE, L. ; E. OVERBECK, E.: Loss in strength and damage to glass fibres in alkaline solutions and cement extracts. In: *Durability of building materials* 5 (1987), Nr. 1, S. 73–79
- [118] KLIGER, H. ; BARKER, E.: A comparative study of the corrosion resistance of carbon and glass fibers. In: *Polymer-plastics technology and engineering(Softcover ed)* 24 (1985), Nr. 1, S. 85–108
- [119] VELPARI, V. ; RAMACHANDRAN, B.E. ; BHASKARAN, T.A. ; PAI, B.C. ; BALASUBRAMANIAN, N.: Alkali resistance of fibres in cement. In: *Journal of Materials Science* 15 (1980), Nr. 6, S. 1579–1584
- [120] *DIN ISO 1887; Bestimmung des Glühverlustes*. Beuth Verlag, Berlin, 2004
- [121] *Firmenschrift zur Bedienung des Gerätes FAVIGRAPH ME*. Fa. Text techno,
- [122] *DIN EN ISO 5079; Textilien - Fasern - Bestimmung der Höchstzugkraft und Höchstzugkraftdehnung an Spinnfasern*. Beuth Verlag, Berlin, 1996
- [123] WILKER, H.: *Weibull-Statistik in der Praxis: Leitfaden zur Zuverlässigkeitsermittlung technischer Produkte*. BoD–Books on Demand GmbH, 2004
- [124] *DIN 843-5; Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur- Teil 5: Statistische Auswertung*. Beuth Verlag, Berlin, Deutsche Fassung EN 843-5:2006, 2007
- [125] PHANI, K.K.: Strength distribution and gauge length extrapolations in glass fibre. In: *Journal of Materials Science* 23 (1988), Nr. 4, S. 1189–1194
- [126] GEORGI, C.: *Some guidelines for a consistent use of the Weibull statistics with ceramic fibres*. 2008
- [127] ASLOUN, M. E. ; DONNET, J.B. ; GUILPAIN, G. ; NARDIN, M. ; SCHULTZ, J.: On the estimation of the tensile strength of carbon fibres at short lengths. In: *Journal of Materials Science* 24 (1989), Nr. 10, S. 3504–3510
- [128] J.J. MASSON, JJ ; BOURGAIN, E.: Some guidelines for a consistent use of the Weibull statistics with ceramic fibres. In: *International Journal of Fracture* 55 (1992), Nr. 4, S. 303–319
- [129] REICHEL, C.: *Rechnerische Ermittlung der Kenngrößen der Weibull-Verteilung*. 1978
- [130] SCHMITZ, G.K. ; METCALFE, A.G.: Testing of fibers. In: *Materials Research and Standards* 7 (1967), S. 146–152
- [131] JR, C.P. B.: The analysis of carbon fibre strength distributions exhibiting multiple modes of failure. In: *Fibre Science and Technology* 16 (1982), Nr. 1, S. 45–59
- [132] WANG, Y. ; XIA, Y.M.: Experimental and theoretical study on the strain rate and temperature dependence of mechanical behaviour of Kevlar fibre. In: *Composites Part A* 30 (1999), Nr. 11, S. 1251–1257
- [133] *DIN 53803-1; Probenahme; Statistische Grundlagen der Probenahme bei einfacher Aufteilung*. Beuth Verlag, Berlin, 1991
- [134] *DIN 53803-1; Probenahme; Praktische Durchführung*. Beuth Verlag, Berlin, 1994
- [135] *ISO 3341; Textile glass - Yarns - Determination of breaking force and breaking elongation*. 2000

- [136] BANHOLZER, B.: *Bond behaviour of a multi-filament yarn embedded in a cementitious matrix*, Dissertation, 2004
- [137] KRÜGER, M.: *Vorgespannter textiltbewehrter Beton*, Universität Stuttgart, Fakultät Bau- und Umweltingenieurwissenschaften, Dissertation, 2004
- [138] PURNELL, P. ; J. BEDDOWS, J.: Durability and simulated ageing of new matrix glass fibre reinforced concrete. In: *Cement and Concrete Composites* 27 (2005), Nr. 9-10, S. 875–884
- [139] LAWS, V. ; LANGLEY, A.A. ; WEST, J.M.: The glass fibre/cement bond. In: *Journal of Materials Science* 21 (1986), Nr. 1, S. 289–296
- [140] *Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA (VP) und ULTRA*. Fa. Carl Zeiss NTS GmbH, 2004
- [141] SCHOLZE, H. ; HELMREICH, D. ; BAKARDZHIEV, T.: Investigations on the behavior of soda lime-silica glasses in dilute acids. In: *Glasstechnische Berichte* 48 (1975), S. 237–247
- [142] SCHEFFLER, C. ; FÖRSTER, T. ; MÄDER, E. ; HEINRICH, G. ; HEMPEL, S. ; MECHTCHERINE, V.: Aging of alkali-resistant glass and basalt fibers in alkaline solutions: Evaluation of the failure stress by Weibull distribution function. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009), Nr. 52-54, S. 2588–2595
- [143] DOLEŽEL, B. ; MEYSENBURG, C.M. von: *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*. Carl Hanser Verlag, München Wien, 1978
- [144] SYLLA, H.-M.: Reaktionen im Zementstein durch Wärmebehandlung. In: *Beton* 38 (1988), Nr. 11, S. 449–454
- [145] NECK, U.: Auswirkungen der Wärmebehandlung auf die Dauerhaftigkeit von Beton. In: *beton* 38 (1988), S. 488–493
- [146] LAWRENCE, C.D.: Mortar expansions due to delayed ettringite formation. Effects of curing period and temperature. In: *Cement and Concrete Research* 25 (1995), Nr. 4, S. 903–914
- [147] SICKERT, J.U.: *Fuzzy-Zufallsfunktionen und ihre Anwendung bei der Tragwerksanalyse und Sicherheitsbeurteilung*, Institut für Statik und Dynamik der Tragwerke. Technische Universität Dresden, Dissertation, 2005
- [148] SCHEFFLER, C. ; GAO, S.-L. ; PLONKA, R. ; MÄDER, E. ; HEMPEL, S. ; BUTLER, M. ; MECHTCHERINE, V.: Interphase modification of alkali-resistant glass fibres and carbon fibres for textile reinforced concrete I: Fibre properties and durability. In: *Composites Science and Technology* 69 (2009), Nr. 3–4, S. 531–538
- [149] SCHEFFLER, C. ; GAO, S.-L. ; PLONKA, R. ; MÄDER, E. ; HEMPEL, S. ; BUTLER, M. ; MECHTCHERINE, V.: Interphase modification of alkali-resistant glass fibres and carbon fibres for textile reinforced concrete II: Water adsorption and composite interphases. In: *Composites Science and Technology* 69 (2009), Nr. 7–8, S. 905–912